

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA CIVIL**

**ARGAMASSA GEOPOLIMÉRICA À BASE DE LODO DE
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA CALCINADO**

GÉSSICA ZILA BATISTA DOS SANTOS

Manaus
2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

GÉSSICA ZILA BATISTA DOS SANTOS

ARGAMASSA GEOPOLIMÉRICA À BASE DE LODO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ÁGUA CALCINADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Materiais e Componentes de Construção.

Orientador: Prof. Dr. Lizandro Manzato

Manaus
2016

Ficha Catalográfica

S237a Santos, Gessica Zila Batista dos
Argamassa geopolimérica à base de lodo de estação de
tratamento de água calcinado / Gessica Zila Batista dos Santos.
2016
115 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Lizandro Manzato
Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade
Federal do Amazonas.

1. lodo de ETA. 2. geopolímero. 3. argamassa geopolimérica. 4.
resíduo. I. Manzato, Lizandro II. Universidade Federal do
Amazonas III. Título

GÉSSICA ZILA BATISTA DOS SANTOS

ARGAMASSA GEOPOLIMÉRICA À BASE DE LODO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ÁGUA CALCINADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC – da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção de título de Mestre em Engenharia Civil, área de concentração Materiais e Componentes de Construção.

Aprovada em 12 de dezembro de 2016.

BANCA EXAMINADORA:



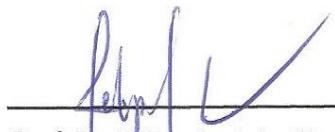
Prof. Dr. Lizandro Manzato (Orientador)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas



Prof. Dr. João de Almeida Melo Filho

Universidade Federal do Amazonas



Prof. Dr. Felipe José da Silva

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro

À Luzia e à Patrícia, dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Lizandro Manzato, pela orientação e compartilhamento da ideia que se tornou este trabalho;

Ao professor e amigo Dr. João de Almeida Melo Filho, pelas contribuições dadas a este trabalho;

Ao senhor Roni Martins Schmeling, Wincret Designer, pela orientação técnica prestada;

Aos professores do PPGEC – UFAM, especialmente, Dr. Vasconcelos e Dra. Virgínia, pelos diversos auxílios;

À CAPES, por concessão da bolsa que possibilitou minha dedicação exclusiva ao mestrado, no decorrer desses dois anos;

À COSAMA, por autorizar a realização desta pesquisa, bem como ao engenheiro responsável pela ETA, senhor Evandro, por ceder as amostras de lodo;

A minha família e aos meus amigos, pela compreensão, apoio e orgulho;

Aos amigos do mestrado, por incontáveis auxílios: Daiana, Wallace e Cintya;

À equipe do Laboratório de Análises Mineraias – Manaus, do Serviço Geológico do Brasil, pelas análises químicas, mineralógicas e granulométricas realizadas;

Ao pessoal do LAMAC – UFAM, em especial ao Rosinaldo e aos estagiários, pelas caracterizações realizadas;

À dona Rosângela da COPPE – UFRJ, pelas caracterizações de BET e massa específica;

Ao professor Rannier, pelas análises de TG;

Ao Samuel, do laboratório de Qualidade da UFAM, pelos empréstimos da balança;

Ao Daniel, do laboratório de Resistência dos Materiais – IFAM CMC, pela realização de ensaios mecânicos complementares;

À professora Carolina e ao Alfredo, do departamento de Geologia da UFAM, pelas análises de MEV;

Ao professor Sérgio e ao Miécio, do departamento de Física da UFAM, pelas medidas de DRX;

Aos técnicos do Laboratório de Ensaio de Materiais – LEM da UFAM, Nilson e Jorge, pelo auxílio em diversos ensaios;

A todas as pessoas que direta ou indiretamente, de boa vontade, por educação ou insistência minha, colaboraram para a realização deste trabalho;

Ao meu Deus, Jeová Nissi, pela realização deste sonho;

MUITÍSSIMO OBRIGADA!

[...] tudo é possível ao que crê.

Jesus Cristo

RESUMO

No processo de tratamento de água para abastecimento público, realizado em estações de tratamento de água – ETAs, gera-se um resíduo convencionalmente chamado de lodo. Da mesma forma que acontece no solo, os principais constituintes do lodo de ETA são o silício (Si), o alumínio (Al) e o ferro (Fe). Tal composição permitiu sugerir que este resíduo poderia ser usado na produção de polímeros inorgânicos – os geopolímeros. Enquanto os polímeros convencionais são formados por estruturas de carbono, geopolímeros são constituídos de estruturas de Si e Al. São obtidos através da dissolução de materiais aluminossilicatos em solução altamente alcalina. Dentre as possíveis aplicações, podem ser empregados como pastas, argamassas e concretos, em substituição ao cimento Portland, o material ligante mais utilizado mundialmente na construção civil. Para verificar a adequação do lodo de ETA como material precursor geopolimérico, este resíduo foi devidamente beneficiado por meio de moagem mecânica e calcinação a 750 ° C por 6 horas, sendo caracterizado antes e após seu beneficiamento. Os resultados de análises químicas e mineralógicas comprovaram a adequação do lodo de ETA calcinado como matéria-prima geopolimérica. A fim de avaliar a influência dos mananciais de captação de água bruta nas características do lodo de ETA e, conseqüentemente, nas propriedades de materiais produzidos à base deste resíduo, foram coletadas amostras de lodo sob influência de dois diferentes mananciais. Com estas amostras produziu-se duas argamassas geopoliméricas. Os produtos finais foram devidamente caracterizados e os resultados comprovaram que, independentemente das peculiaridades dos mananciais, o lodo de ETA pode ser utilizado como material precursor geopolimérico. Nos ensaios térmicos, as duas argamassas produzidas exibiram indícios de comportamento refratário e se mostraram isentas de hidróxido de cálcio, portanto, pode-se inferir que são matrizes livres das ações deletérias ocasionadas por este composto. Nos ensaios de resistência mecânica, aos 28 dias de cura, atingiram 57 e 79 MPa, em média. Alguns resultados evidenciaram a necessidade de melhorias na formulação das argamassas, mas de uma forma geral, constatou-se que o aproveitamento do lodo de ETA como matéria-prima geopolimérica é uma alternativa bastante promissora para a destinação deste resíduo, podendo torná-lo um produto com valor agregado e útil para a sociedade.

Palavras-chave: lodo de ETA; geopolímero; argamassa geopolimérica; resíduo.

ABSTRACT

In the process of water treatment for public supply, which is made in the water treatment plants (WTPs), a waste conventionally called sludge is formed. As in the soil, the main components of WTP sludge are silicon (Si), aluminum (Al) and iron (Fe). This composition allowed to suggest that this waste could be used in the production of inorganic polymers - the geopolymers. While conventional polymers are formed by carbon structures, geopolymers are composed of Si and Al structures. They are obtained by dissolving aluminosilicates materials in highly alkaline solution. Among the possible applications, they can be used as pastes, mortars and concretes, in replacement of Portland cement, which is the most used binder in civil construction worldwide. To verify the suitability of the sludge as a geopolymer precursor, this waste was properly benefited by means of mechanical grinding and calcination at 750 °C for 6 hours, being characterized before and after its processing. The results of chemical and mineralogical analyzes proved the adequacy of calcined WTP sludge as a geopolymeric raw material. To check the influence of the sources of raw water abstraction intake on the WTP sludge characteristics and consequently in the properties of materials produced from sludge-based, samples of this waste were collected under the influence of two different water sources. With these samples it produced of two geopolymeric mortars. The final products were properly characterized and the results proved that regardless of the peculiarities of water sources, WTP sludge can be used as a geopolymeric raw material. In the thermal tests the two mortars produced showed indications of refractory behavior and have been free of calcium hydroxide, therefore, it can be inferred that they are free matrices of deleterious actions of this compound. In the mechanical tests, at 28 days of cure, they reached mechanical strengths of 57 and 79 MPa, on average. Some results evidenced the need for improvements in the formulation of mortars, but in general, it was verified that the use of WTP sludge as a geopolymer precursor material is a very promising alternative for the destination of this waste, making it valuable and useful product for society.

Keywords: WTP sludge; geopolymer; geopolymeric mortar; waste.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Sistema de abastecimento de água..... | 18 |
| Figura 2 – Esquema de uma estação de tratamento de água convencional..... | 21 |
| Figura 3 – Fluxograma básico do funcionamento de uma ETA..... | 23 |
| Figura 4 – Distribuição de água no floco de lodo..... | 26 |
| Figura 5 – Formas de redução de volume de lodo..... | 28 |
| Figura 6 – Esquema de um sistema que utiliza centrífuga para a desidratação do lodo..... | 29 |
| Figura 7 – Fotografia do lodo centrifugado originado na ETA PROAMA..... | 30 |
| Figura 8 – Estruturas moleculares dos geopolímeros..... | 38 |
| Figura 9 – Ensaio de resistência à compressão aos 7 dias de cura, de Barroso (2009) | 46 |
| Figura 10 – Representação da estrutura da caulinita..... | 56 |
| Figura 11 – Estufa utilizada..... | 65 |
| Figura 12 – Analisador de umidade utilizado..... | 65 |
| Figura 13 – Lodo “como recebido” e lodo seco em estufa..... | 65 |
| Figura 14 – Jarro com esferas e proporção do moinho utilizados..... | 66 |
| Figura 15 – Lodo antes e após a moagem..... | 66 |
| Figura 16 – Peneira ABNT n° 100 utilizada..... | 67 |
| Figura 17 – Forno mufla utilizado..... | 68 |
| Figura 18 – Aspecto do material após a calcinação em recipiente inadequado..... | 68 |
| Figura 19 – Lodo do Rio Negro antes e após a calcinação..... | 68 |
| Figura 20 – Morfologia das pastas geopoliméricas iniciais..... | 70 |
| Figura 21 – Morfologia da argamassa antes e após a adição de areia..... | 71 |
| Figura 22 – Esquema de mistura..... | 72 |
| Figura 23 – Foto do misturador mecânico utilizado..... | 72 |
| Figura 24 – Procedimento de mistura das argamassas geopoliméricas..... | 73 |
| Figura 25 – Aspecto dos moldes após a rasadura e fechados..... | 75 |
| Figura 26 – Amostras da argamassa geopolimérica submersas em água..... | 75 |
| Figura 27 – Cura dos corpos de prova em sacos plásticos..... | 76 |
| Figura 28 – Espectrômetro utilizado..... | 77 |
| Figura 29 – Difratorômetro utilizado..... | 77 |
| Figura 30 – Granulômetro utilizado..... | 78 |
| Figura 31 – Picnômetro utilizado..... | 79 |
| Figura 32 – Analisador de área superficial BET utilizado..... | 79 |

| | |
|--|-----|
| Figura 33 – Equipamento utilizado nas análises térmicas..... | 80 |
| Figura 34 – Microscópio e Estereomicroscópio utilizados..... | 81 |
| Figura 35 – Determinação da fluidez das argamassas pelo cone de Kantro..... | 82 |
| Figura 36 – Aparelho de Vicat utilizado..... | 83 |
| Figura 37 – Prensa de ensaios mecânicos utilizada..... | 84 |
| Figura 38 – Difractogramas do lodo do Rio 1..... | 87 |
| Figura 39 – Difractogramas do lodo do Rio 2..... | 87 |
| Figura 40 – Tamanho e distribuição das partículas dos lodos..... | 89 |
| Figura 41 – Comportamento térmico do lodo do Rio 1..... | 92 |
| Figura 42 – Comportamento térmico do lodo do Rio 2..... | 92 |
| Figura 43 – Medida de fluidez da argamassa do Rio 2..... | 94 |
| Figura 44 – Ensaio de determinação do tempo de pega da argamassa do Rio 1..... | 95 |
| Figura 45 – Difractogramas das argamassas..... | 97 |
| Figura 46 – Comportamento térmico da argamassa do Rio 1..... | 98 |
| Figura 47 – Comportamento térmico da argamassa do Rio 2..... | 98 |
| Figura 48 – Aspecto das argamassas após ciclos de molhagem e secagem natural..... | 99 |
| Figura 49 – Amostras submersas em água durante 27 dias..... | 100 |
| Figura 50 – Imagens de estereomicroscópio das superfícies fraturadas das argamassas..... | 100 |
| Figura 51 – Imagens de MEV da superfície fraturada da argamassa do Rio 1..... | 101 |
| Figura 52 – Imagens de MEV da superfície fraturada da argamassa do Rio 2..... | 101 |
| Figura 53 – Resultados de resistência à compressão das argamassas..... | 103 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Características típicas do lodo de alumínio..... | 27 |
| Tabela 2 – Composição elementar do cimento Portland utilizado..... | 63 |
| Tabela 3 – Composição elementar dos componentes da solução alcalina..... | 64 |
| Tabela 4 – Materiais utilizados na produção das argamassas geopoliméricas..... | 71 |
| Tabela 5 – Composição química dos lodos, expressa em óxidos..... | 86 |
| Tabela 6 – Tamanho das partículas dos lodos..... | 89 |
| Tabela 7 – Massa específica dos lodos..... | 90 |
| Tabela 8 – Área superficial específica BET dos lodos..... | 91 |
| Tabela 9 – Composição química das argamassas expressa em óxidos..... | 96 |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 1.1 | Objetivo..... | 17 |
| 1.1.1 | Objetivos específicos: | 17 |
| 2 | REVISÃO DA LITERATURA | 18 |
| 2.1 | Sistema de abastecimento de água | 18 |
| 2.1.1 | Resíduos gerados em ETAs: definições e alternativas de tratamento..... | 23 |
| 2.1.2 | Alternativas de destinação e disposição final de lodo de ETAs..... | 31 |
| 2.2 | Desenvolvimento sustentável e a construção civil..... | 35 |
| 2.2.1 | Geopolímeros: origem, métodos de produção, características e aplicações | 36 |
| 2.2.2 | Geopolímeros produzidos à base de resíduos | 43 |
| 2.2.3 | Geopolímeros produzidos à base de lodo de ETA..... | 50 |
| 2.3 | Efeito do beneficiamento do lodo nas propriedades do produto final | 55 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 62 |
| 3.1 | Materiais | 62 |
| 3.1.1 | Materiais precursores | 62 |
| 3.1.2 | Agregado..... | 63 |
| 3.1.3 | Solução alcalina ativadora | 63 |
| 3.2 | Procedimentos adotados no beneficiamento do lodo de ETA | 64 |
| 3.2.1 | Secagem em estufa..... | 64 |
| 3.2.2 | Moagem | 66 |
| 3.2.3 | Peneiramento..... | 67 |
| 3.2.4 | Calcinação..... | 67 |
| 3.3 | Procedimentos adotados na preparação das argamassas geopoliméricas | 69 |
| 3.3.1 | Mistura..... | 69 |
| 3.3.2 | Moldagem de corpos de prova | 74 |
| 3.3.3 | Cura dos corpos de prova..... | 75 |
| 3.4 | Técnicas de caracterização de materiais adotadas | 76 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 3.4.1 | Fluorescência de Raios X – FRX | 76 |
| 3.4.2 | Difração de Raios X – DRX | 77 |
| 3.4.3 | Granulometria a laser | 78 |
| 3.4.4 | Picnometria a gás | 79 |
| 3.4.5 | Método de Brunauer-Emmett-Teller – BET | 79 |
| 3.4.6 | Análises térmicas | 80 |
| 3.4.7 | Estereomicroscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura | 80 |
| 3.4.8 | Determinação da fluidez pelo cone de Kantro | 81 |
| 3.4.9 | Determinação do tempo de pega pelo aparelho de Vicat | 82 |
| 3.4.10 | Determinação de resistência mecânica por compressão axial | 84 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 85 |
| 4.1 | Efeito do processo de beneficiamento nas características do lodo de ETA | 85 |
| 4.1.1 | Composição química dos lodos | 85 |
| 4.1.2 | Composição mineralógica dos lodos | 86 |
| 4.1.3 | Tamanho e distribuição das partículas dos lodos | 89 |
| 4.1.4 | Massa específica dos lodos | 90 |
| 4.1.5 | Área superficial específica dos lodos | 91 |
| 4.1.6 | Comportamento térmico dos lodos | 92 |
| 4.2 | Caracterização das argamassas geopoliméricas | 93 |
| 4.2.1 | Em estado fresco | 93 |
| 4.2.1.1 | Fluidez das argamassas | 93 |
| 4.2.1.2 | Tempo de pega das argamassas | 94 |
| 4.2.2 | Em estado endurecido | 95 |
| 4.2.2.1 | Composição química das argamassas | 95 |
| 4.2.2.2 | Composição mineralógica das argamassas | 96 |
| 4.2.2.3 | Comportamento térmico das argamassas | 97 |
| 4.2.2.4 | Morfologia das argamassas | 98 |
| 4.2.2.5 | Resistência mecânica das argamassas | 103 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 4.3 | Argamassa geopolimérica de lodo de ETA: Custos..... | 105 |
| 4.4 | Argamassa geopolimérica de lodo de ETA: Possíveis usos | 105 |
| 5 | CONCLUSÕES | 106 |
| 6 | RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 107 |
| | REFERÊNCIAS | 108 |

1 INTRODUÇÃO

A água, embora seja abundante no planeta, raramente se encontra em condições adequadas para o consumo humano. Para se tornar potável, após a captação, necessita ser submetida a um série de processos físico-químicos que, na maioria das vezes, são realizados em estações de tratamento de água – ETAs. Em decorrência de tais processos, gera-se nas ETAs um resíduo denominado lodo. Este resíduo tem sido frequentemente lançado em corpos hídricos próximos às ETAs, mas requer gerenciamento apropriado, pois em sua composição, além de possíveis contaminantes provenientes do manancial de captação, encontram-se os reagentes químicos adicionados durante os processos de tratamento da água bruta.

Sabe-se que a qualidade da água bruta, geralmente captada de mananciais superficiais, influencia significativamente nas características e na quantidade dos lodos gerados em ETAs. Um mesmo manancial pode apresentar variações sazonais na qualidade de sua água, como mudanças de turbidez, que implicam marcadamente na quantidade e nas características do lodo formado (REALI, 1999). Da mesma forma que acontece no solo, os principais constituintes do lodo de ETA são o silício (Si), o alumínio (Al) e o ferro (Fe) (ANDREOLI *et al.*, 2006a), e os teores desses elementos estão relacionados ao solo da região, que apresenta grande participação na formação do lodo (ANDREOLI *et al.*, 2006a; CORDEIRO, 2001).

Somente em uma ETA, das quatro existentes na cidade de Manaus, são geradas diariamente em torno de 17 toneladas de lodo, cujo descarte, até a conclusão deste trabalho, era realizado no próprio manancial de captação. Por ser submetido a um processo de centrifugação, este resíduo proporciona condições favoráveis ao desenvolvimento de novos produtos, pois apresenta umidade reduzida, o que facilita seu transporte e armazenamento.

Lodos de ETA, por serem compostos de Si e Al, se devidamente beneficiados, podem ser utilizados na produção de um polímero inorgânico, denominado geopolímero. Enquanto os polímeros convencionais são formados por estruturas de C (carbono), geopolímeros são constituídos de estruturas de Si e Al. São obtidos através da dissolução de materiais fontes de aluminossilicatos em solução altamente alcalina. Dentre diversas aplicações, podem ser utilizados como pastas, argamassas e concretos, em substituição ao cimento Portland, o material ligante mais empregado mundialmente na construção civil.

Geopolímeros são considerados materiais sustentáveis, pois em sua fabricação é possível utilizar como matéria-prima, além de compostos geológicos, diversos subprodutos industriais. Neste trabalho, como proposta de destinação adequada para lodos gerados em ETAs, sugere-se a sua utilização como matéria-prima geopolimérica. Tal alternativa, caso

seja aderida, possibilitará, tanto uma destinação adequada para estes subprodutos, quanto a produção de um material verde, agregando valor a resíduos frequentemente descartados, o que justifica a realização deste trabalho.

1.1 Objetivo

Este trabalho teve como objetivo produzir argamassas geopoliméricas utilizando como fonte de alumina e sílica lodo de ETA coletado em períodos distintos, investigando-se, deste modo, o efeito da sazonalidade dos mananciais de captação de água bruta nas características do lodo de ETA, bem como nas propriedades de produtos geopoliméricos produzidos à base deste resíduo.

1.1.1 Objetivos específicos:

- 1) Beneficiar o lodo de ETA por meio de secagem, moagem, peneiramento e calcinação;
- 2) Realizar a caracterização física, química, mineralógica e térmica do lodo de ETA, antes e após seu beneficiamento;
- 3) Produzir argamassas geopoliméricas à base de lodo de ETA calcinado, coletado em 2 períodos distintos;
- 4) Determinar a fluidez e o tempo de pega das argamassas produzidas;
- 5) Realizar a caracterização química, mineralógica, térmica, morfológica e mecânica das argamassas produzidas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Sistema de abastecimento de água

Um sistema de abastecimento de água é o conjunto de obras, equipamentos e serviços destinados a prover o abastecimento de água potável para fins de consumo doméstico, serviços públicos, consumo industrial e outros usos (AZEVEDO NETTO *et al.*, 1998). A finalidade do tratamento da água é melhorar a qualidade deste recurso no que tange aos aspectos higiênico, estético e econômico (GARCEZ, 1976). O objetivo principal do sistema é proporcionar ao usuário o acesso à água adequada em qualidade, quantidade e pressão suficiente (TSUTIYA, 2006). Um esquema de um sistema de abastecimento de água é exibido na Figura 1.

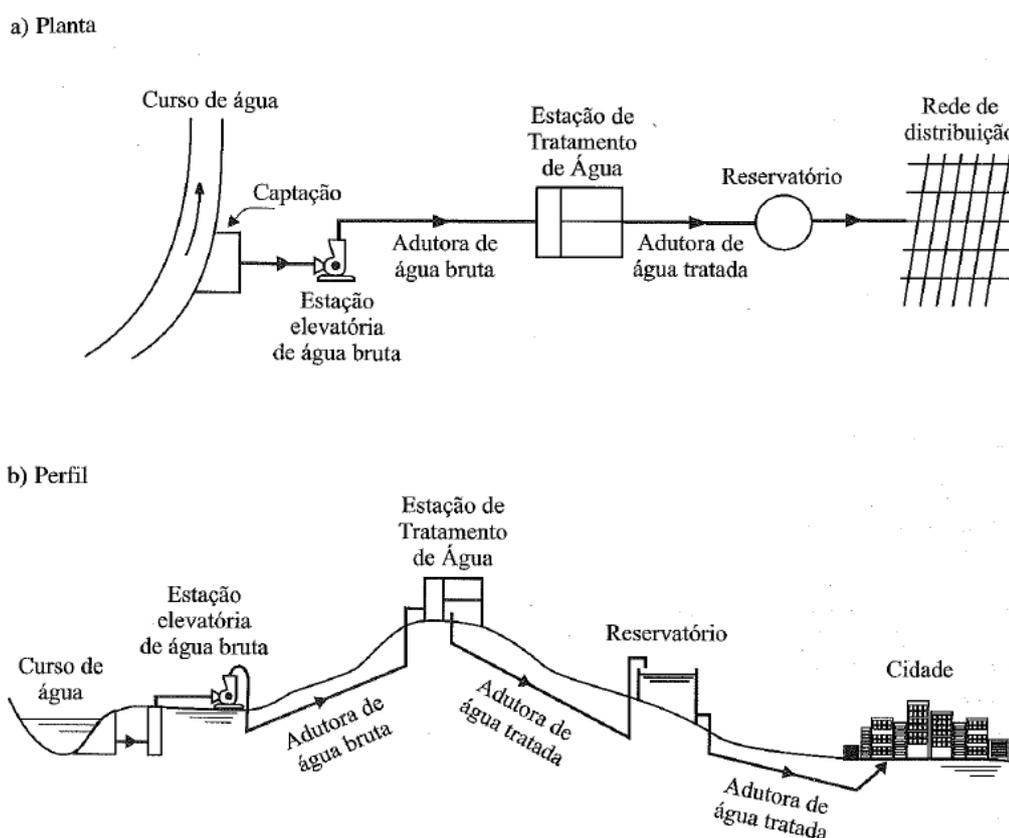


Figura 1 – Sistema de abastecimento de água, com captação em curso de água e com reservatório apoiado.

Fonte: Tsutiya, 2006.

O abastecimento de água potável é um direito da população brasileira assegurado pela Lei nº 11.445, que estabelece diretrizes nacionais para o saneamento (BRASIL, 2007).

Existem diversas técnicas de tratamento de água e para escolher a apropriada, deve-se conhecer a finalidade a que a água tratada se destina. Em caso de abastecimento público, esta água deverá se enquadrar em padrões de potabilidade, que no Brasil estão previstos na Portaria n° 2.914, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011).

No que concerne às definições, a Portaria MS n° 2.914, em seu artigo 5°, adota as seguintes (BRASIL, 2011, p. 2):

Art. 5°. Para os fins desta Portaria, são adotadas as seguintes definições:

I - água para consumo humano: água potável destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos e à higiene pessoal, independentemente da sua origem;

II - água potável: água que atenda ao padrão de potabilidade estabelecido nesta Portaria e que não ofereça riscos à saúde;

III - padrão de potabilidade: conjunto de valores permitidos como parâmetro da qualidade da água para consumo humano, conforme definido nesta Portaria;

[...]

V - água tratada: água submetida a processos físicos, químicos ou combinação destes, visando atender ao padrão de potabilidade;

VI - sistema de abastecimento de água para consumo humano: instalação composta por um conjunto de obras civis, materiais e equipamentos, desde a zona de captação até as ligações prediais, destinada à produção e ao fornecimento coletivo de água potável, por meio de rede de distribuição;

Para a implantação de um sistema de abastecimento de água, deve-se realizar estudos e projetos visando a construção de obras com capacidade para atender não somente às necessidades atuais, mas também às futuras, com um alcance de plano em torno de 10 a 30 anos (AZEVEDO NETTO *et al.*, 1998). Conforme apresentado na Figura 1, um sistema de abastecimento público de água geralmente compreende: o manancial, a captação, a adução, o tratamento, a reservação, a distribuição e as estações elevatórias ou de recalque (quando necessárias) (AZEVEDO NETTO *et al.*, 1998; TSUTIYA, 2006).

A escolha do manancial constitui decisão de maior importância e responsabilidade de um projeto de abastecimento de água (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1991). Os mananciais escolhidos para a captação de água deverão preencher requisitos mínimos de qualidade, no que diz respeito aos aspectos físico, químico, biológico e bacteriológico. Simultaneamente, precisarão atender a requisitos de quantidade, apresentando a capacidade de suprir a comunidade por um período considerado razoável do ponto de vista técnico-econômico (AZEVEDO NETTO *et al.*, 1998).

Junto ao manancial, um conjunto de estruturas e dispositivos são construídos ou

montados para a retirada da água a ser utilizada no sistema de abastecimento. A essa parte do sistema denomina-se captação. Ao conjunto de obras e equipamentos destinados a recalcar a água captada para a unidade seguinte, dá-se o nome de estação elevatória. Recebem o nome de adutoras as canalizações que conduzem, tanto a água bruta quanto a água tratada, entre as unidades que constituem o sistema (ver Figura 1). Essas canalizações não distribuem água potável aos consumidores, sendo essa a função da última componente do sistema de abastecimento, designada de rede de distribuição (TSUTIYA, 2006).

Na cidade de Manaus, utiliza-se principalmente o Rio Negro para tomada de água, sendo complementado por fontes subterrâneas (MANAUS AMBIENTAL, 2016). Contudo, em uma das ETAs que compõem o sistema de abastecimento de água da cidade, ocorre uma particularidade. A referida ETA realiza a adução de água bruta em um ponto turístico da região amazônica conhecido como “Encontro das Águas”. Neste ponto, dois mananciais se encontram, Rio Negro e Rio Solimões, e não se misturam pois apresentam características físico-químicas notavelmente distintas.

Sazonalmente, devido aos períodos de vazante, o nível de água do Rio Negro decresce, refletindo diretamente na captação de água bruta, que passa a ser bastante influenciada pelo Rio Solimões. O Rio Solimões-Amazonas é classificado como um rio de águas brancas, que transportam grandes quantidades de sólidos suspensos, principalmente cálcio e magnésio, responsáveis por sua aparência lamacenta, amarelada ou ocre. Estas águas são extremamente turvas, compostas majoritariamente de sólidos, e por apresentarem muito pouco material orgânico, são levemente alcalinas ou neutras (ZEIDEMANN, 2001).

Já o Rio Negro, um dos três maiores rios do mundo, é classificado como um rio de águas pretas. Por ser abundante em substâncias orgânicas dissolvidas, apresenta coloração escura e um considerável nível de acidez (ZEIDEMANN, 2001). Estes mananciais têm potencial para abastecer a cidade por tempo indefinido, pois apresentam atributos fundamentais como disponibilidade de água em qualidade e quantidade suficientes. Porém, suas características físico-químicas exigem que a água bruta deles captada seja submetida a um procedimento de tratamento convencional, realizado na ETA que compõe o sistema, a fim de tornar-se adequada aos padrões de potabilidade brasileiros.

Tsutiya (2006, p. 10) define uma ETA como “conjunto de unidades destinado a tratar a água de modo a adequar as suas características aos padrões de potabilidade”. Na ETA, a água é submetida a uma sequência de procedimentos, cujos objetivos são: remoção de substâncias grosseiras em flutuação ou em suspensão; remoção de substâncias finas em

suspensão ou em solução; remoção de gases dissolvidos; remoção parcial ou total de bactérias e outros microrganismos; correção de odor e sabor; correção da dureza; controle de corrosão e remoção de certas substâncias cujos teores são excessivos (GARCEZ, 1976). Na Figura 2 é apresentado o esquema de uma estação de tratamento de água convencional.

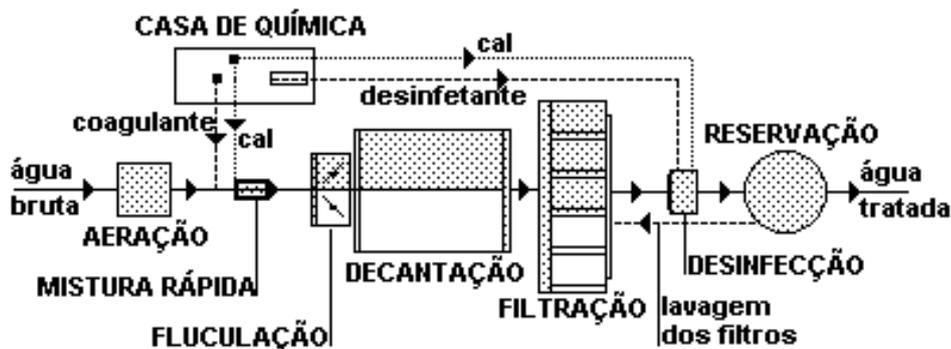


Figura 2 – Esquema de uma estação de tratamento de água convencional

Fonte: Medeiros Filho, [s.d.]

Existem diversos processos empregados no tratamento de água, sendo muito frequente associá-los em um ciclo. O processo dito convencional, adotado na ETA que gerou o resíduo utilizado neste trabalho, é o mais empregado, e apresenta geralmente a seguinte sequência, que não é obrigatória, pois algumas etapas são, às vezes, suprimidas (AZEVEDO NETTO *et al.*, 1998; GARCEZ, 1976; RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1991):

- Peneiramento/ gradeamento: retenção de sólidos grosseiros em suspensão, inclusive algas, por meio de grades e crivos instalados na entrada de água bruta da ETA;
- Aeração: introdução de oxigênio, remoção de substâncias voláteis e gases indesejáveis dissolvidos. O método mais utilizado para a aeração é a queda de água em cascata, por períodos que variam de um a dois segundos;
- Mistura rápida: é a operação destinada a dispersar os produtos químicos aplicados na água, na canaleta de entrada dos flocladores;
- Coagulação e floculação: a coagulação é um processo químico que visa aglomerar impurezas muito finas em partículas sólidas que possam ser removidas por sedimentação ou filtração. As partículas se agregam formando porções gelatinosas - flocos. Os reagentes geralmente empregados são coagulantes, compostos de elementos que produzem hidróxidos gelatinosos, e álcalis, para prover e manter a alcalinidade necessária ao processo.

O sulfato de alumínio é o coagulante mais utilizado por ser facilmente obtido e de baixo custo. As condições de floculação podem ser melhoradas pela adição de agentes auxiliares de coagulação, tais como: sílica ativada, polieletrólitos e bentonita;

- Decantação/ sedimentação: as partículas sólidas suspensas, por serem mais pesadas que a água, tendem a cair para o fundo, sedimentando. A água livre dessas partículas é removida por vertedouros superficiais, constituindo a decantação;
- Filtração: consiste em fazer a água atravessar camadas porosas capazes de reter impurezas. A areia e o antracito são comumente utilizados como materiais porosos;
- Desinfecção: visa a eliminação de possíveis patógenos remanescentes. O produto mais utilizado na desinfecção é o cloro (gasoso ou líquido), e os menos comuns são o ozônio e a irradiação ultravioleta;
- Fluoretação: objetivando a prevenção de cárie dentária, adiciona-se concentrações de flúor à água tratada, simultaneamente ao processo de desinfecção;
- Tratamento por contato: consiste em promover o contato da água com um leito material, a fim de reter substâncias indesejáveis. Os leitos de coque têm sido utilizados para a remoção de ferro, o carvão ativado, para a remoção de sabor e odor, e os leitos de areia, para a retenção de impurezas;
- Controle da corrosão: consiste na adição de produtos à água de abastecimento, para minimizar seu efeito corrosivo às tubulações. Normalmente emprega-se cal, carbonato de sódio ou silicato.

Uma ETA apresenta, além das estruturas destinadas ao processo de tratamento da água, outros setores de apoio, tais como casa de química e laboratório. Na casa de química desenvolvem-se as funções auxiliares ao processo de tratamento, tais como: o depósito de produtos químicos e locais para seu preparo; laboratório de controle operacional; centro de controle de operação da ETA; serviços administrativos e auxiliares. O laboratório tem a função de controlar e acompanhar a eficiência do tratamento, por meio de análises e ensaios físicos, químicos e bacteriológicos (ABNT, 1992).

O tratamento da água é realizado para atender finalidades higiênicas, estéticas e

econômicas, e deverá ser efetuado quando for comprovada a sua necessidade, compreendendo os processos imprescindíveis à obtenção da qualidade indispensável para abastecimento público (AZEVEDO NETTO *et al.*, 1998; RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1991). Após o tratamento, a água é distribuída aos seus usuários e uma parcela conduzida aos reservatórios de distribuição, unidades destinadas a compensar as variações de vazão, combater incêndios e atender a condições de emergências (AZEVEDO NETTO *et al.*, 1998).

2.1.1 Resíduos gerados em ETAs: definições e alternativas de tratamento

Os sistemas de tratamento de água, assim como em qualquer processo industrial, podem gerar resíduos com características diversas, relacionadas à matéria-prima (água bruta), aos produtos químicos adicionados, às condições de operações, entre outros fatores (ANDREOLI *et al.*, 2006a; CORDEIRO, 1999, 2001; RICHTER, 2001). Um fluxograma básico do funcionamento de uma ETA indicando, inclusive, processos nos quais há geração de resíduos, é apresentado na Figura 3:

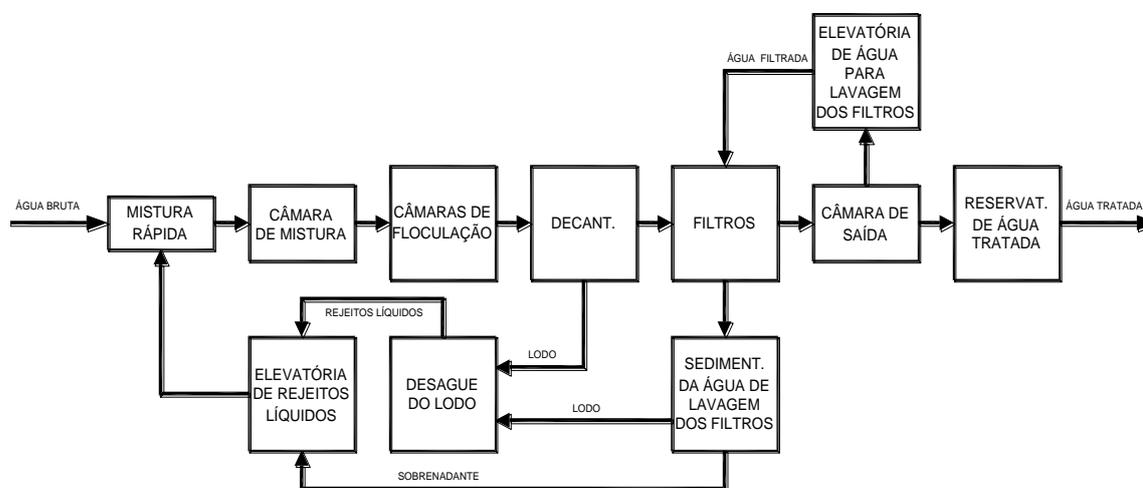


Figura 3 – Fluxograma básico do funcionamento de uma ETA.

Fonte: Cortesia da ETA PROAMA.

No Brasil, o processo tradicionalmente utilizado em ETAs, para tornar a água potável, é composto por um conjunto de operações que, na maioria dos casos, envolve a aplicação de produtos químicos e processos físicos, gerando basicamente dois tipos de resíduos: lodos de tanques de sedimentação ou flotação e água de lavagem de filtros. Estes resíduos normalmente são lançados no ambiente, em recursos hídricos, podendo alterar as

características dos corpos receptores (ANDREOLI *et al.*, 2006a; CORDEIRO, 1999, 2001; RICHTER, 2001). Nos Estados Unidos, o lodo gerado no tratamento de água é considerado um resíduo industrial, desde 1972, e está sujeito a restrições legais (RICHTER, 2001).

O aspecto físico do lodo varia bastante de uma ETA para outra, e mesmo que eventualmente se apresente de forma fluida, é considerado um resíduo sólido, necessitando, portanto, de gerenciamento adequado. A Norma Brasileira NBR nº 10.004, classifica os resíduos em duas classes. A classe I abrange os resíduos considerados perigosos, enquanto a classe II compreende os resíduos não perigosos. A classe II é subdividida em duas subclasses: resíduos classe II A – não inertes e resíduos classe II B – inertes. A mesma norma define resíduos sólidos como (ABNT, 2004a, p. 1):

[...] Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água [...].

Tal classificação é delimitada em função do nível de interação com o meio que estes resíduos apresentam, em decorrência do processo ou atividade que lhes deu origem, sendo realizada uma comparação de seus constituintes com listagem de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido (ABNT, 2004a). Em ensaios de caracterização de lodos de diversas ETAs do país, alguns elementos presentes no lodo foram solubilizados em níveis acima dos limites de tolerância, e apontam para o enquadramento deste resíduo como Classe II A, não inerte (ANDREOLI *et al.*, 2006a), sendo assim considerados por apresentarem propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Pela NBR ISO 14.001: 2004, da ABNT, o lodo de ETA pode ser considerado um aspecto ambiental, ou seja: “elemento das atividades ou produtos ou serviços de uma organização que pode interagir com o meio ambiente” (ABNT, 2004b, p. 2). Se este resíduo, ao interagir com o meio ambiente, causar qualquer modificação, adversa ou benéfica, resultará em um impacto ambiental, de acordo com a referida norma (ABNT, 2004b).

Considera-se lodo de ETA o resíduo constituído de água e sólidos suspensos originalmente contidos na fonte de captação de água bruta, tais como os sedimentos do solo e a matéria orgânica carregada, somados aos subprodutos gerados pela adição de reagentes químicos no processo de tratamento (ANDREOLI *et al.*, 2006a; CORDEIRO, 2001; RICHTER, 2001). Da mesma forma que acontece no solo, o lodo de ETA tem como

principais constituintes o silício (Si), o alumínio (Al) e o ferro (Fe), e os teores desses elementos estão relacionados ao solo da região, que apresenta grande participação na formação do lodo (ANDREOLI *et al.*, 2006a).

Existe uma predominância de compostos inorgânicos nos lodos de ETA. Em sua composição, estes resíduos exibem variação de matéria orgânica entre 5 e 25%, percentual que é levemente superior ao encontrado no solo local (ANDREOLI *et al.*, 2006a). Em estudo realizado por Teixeira *et al.* (2011), durante um período de 10 meses de amostragem, constatou-se que frações de argila, silte e areia de um lodo de ETA variaram mensalmente, enquanto a concentração de matéria orgânica não apresentou variação aparente.

Lodos de ETA resultam dos processos de coagulação/floculação e sedimentação das partículas presentes na água bruta, que ao serem submetidas a estas reações, formam flocos propícios à sedimentação ou flotação, acumulando-se nos decantadores (CORDEIRO, 2001). Dos flocos gerados na coagulação, entre 60 a 90% se acumulam, em forma de lodo, nos tanques de decantação ou flotação e o restante nos filtros. Esse percentual está relacionado a fatores como: a natureza físico-química da água bruta, da eficiência hidráulica das unidades de processo e do tipo e dose de coagulante aplicado, sendo que, a concentração de sólidos no lodo decantado aumenta com o tempo em que este fica acumulado (RICHTER, 2001).

O percentual de sólidos presentes no lodo varia bastante de uma ETA para outra, podendo apresentar valores entre 0, 1 e 2%, sendo comum valores abaixo de 1%. Esse parâmetro está relacionado a fatores como: características da água bruta a ser tratada, tipo e dosagem de produtos químicos utilizados nos processos de coagulação/ floculação, eficiência das unidades de floculação, tipo e eficiência dos decantadores e o respectivo modo de operação de descarte do lodo acumulado nos mesmos (REALI, 1999).

A quantidade de lodo gerada em uma ETA está relacionada às partículas presentes na água bruta, responsáveis pela cor e turbidez; à concentração de produtos químicos adicionados ao tratamento; ao tempo de permanência e à forma de limpeza do lodo nos tanques; à eficiência da sedimentação; entre outros (CORDEIRO, 2001). E o teor de lodo produzido em uma ETA é diretamente proporcional à turbidez da água bruta (REALI, 1999).

Tanto as características quanto a quantidade dos lodos gerados em ETAs convencionais variam significativamente em função da qualidade da água bruta a ser tratada e do tipo e dosagem de coagulante utilizado no processo. Um mesmo manancial pode apresentar variações sazonais na qualidade de sua água, como mudanças de turbidez, que implicam marcadamente na quantidade e nas características do lodo formado (REALI, 1999).

Uma característica inerente ao lodo de ETA é a sua umidade elevada, geralmente maior que 95 %, motivo pelo qual este resíduo se mostra, eventualmente, sob forma fluida. Para um melhor gerenciamento, é necessário reduzir seu volume, diminuindo os custos com transporte, disposição final e riscos de poluição ambiental (ANDREOLI *et al.*, 2006a; CORDEIRO, 1999; RICHTER, 2001). Para Smollen e Kafaar (1994 *apud* Reali, 1999, p. 28), a água presente no lodo pode se apresentar de diferentes formas, de acordo com o grau de maior ou menor dificuldade de separação da fase líquida da sólida. Em ordem crescente de dificuldade de separação classificam-se em (REALI, 1999, p. 28):

- Água livre: água não associada com partículas sólidas.
- Água intersticial ou capilar: água ligada mecanicamente, a qual se encontra presa aos interstícios dos flocos.
- Água vicinal: constituída por múltiplas camadas de moléculas de água fisicamente ligadas, as quais se encontram firmemente presas à superfície da partícula por meio de pontes de hidrogênio.
- Água de hidratação: água quimicamente ligada à superfície das partículas sólidas.

A Figura 4 é uma ilustração das diferentes formas de distribuição de água em um floco de lodo. Contornada por água de hidratação (cor preta), encontra-se a parte sólida do lodo.

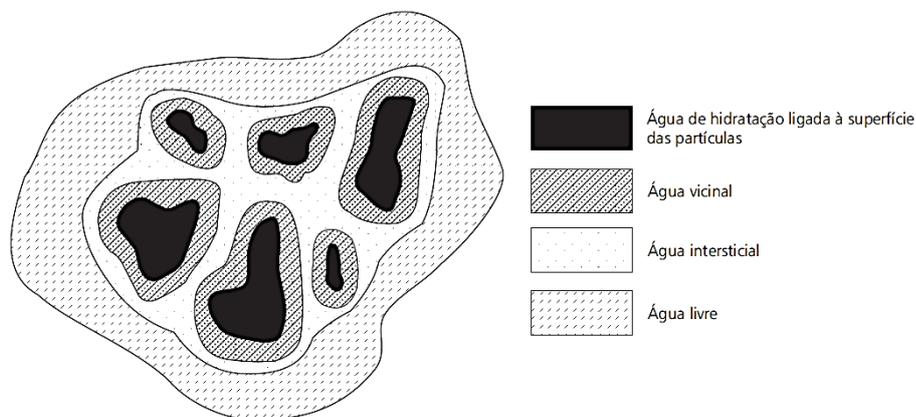


Figura 4 – Distribuição de água no floco de lodo

Fonte: Smollen e Kafaar (1994 *apud* Reali, 1999).

Para Cordeiro (1999), um dos grandes problemas concernente aos lodos de ETAs, é a falta de conhecimento sobre as características não tradicionais dos sólidos presentes nesses resíduos, tais como: tamanho e distribuição das partículas, resistência específica e compressibilidade. Dentre os parâmetros considerados não tradicionais, necessários para caracterizar lodos, o tamanho de partículas é fundamental, pois os lodos de decantadores apresentam partículas pequenas, que dificultam a remoção de água livre e, conseqüentemente,

a redução de volume do resíduo (CORDEIRO, 1999).

Dentre os vários fatores que dificultam a remoção de água do lodo, ocorre de suas partículas serem carregadas eletricamente, tendendo a repelir-se ao invés de formar flocos. Também pode acontecer, devido a hidratação, das partículas formarem uma película líquida carregada negativamente, o que impede sua aproximação e aglutinação (DI BERNARDO; SCALIZE; SOUZA FILHO, 1999). As frações de água presentes no lodo em diferentes estados físicos têm seu nível de equilíbrio natural alterado quando se adiciona algum tipo de polímero para o condicionamento desse resíduo, o que favorece a remoção de água do mesmo (REALI, 1999).

É comum na literatura denominar o lodo em função do coagulante utilizado. No processo de coagulação da água para remoção de cor e turbidez, os coagulantes mais utilizados são os sais de ferro e de alumínio (RICHTER, 2001). A ETA cujo resíduo foi empregado como matéria-prima nesta pesquisa, à época das coletas, aplicava o sulfato de alumínio como coagulante. Conseqüentemente, o subproduto gerado em seu processo é designado lodo de sulfato de alumínio.

Richter (2001) classifica o lodo de sulfato de alumínio como um líquido não-newtoniano, gelatinoso, com um percentual de sólidos constituído de hidróxidos de alumínio, partículas inorgânicas, coloides de cor e outros resíduos orgânicos. Geralmente, a parcela de sólidos totais varia de 0,1 a 4% no lodo de tanques de decantação e entre 0,004 a 0,1% na água de lavagem de filtros. A Tabela 1 apresenta um resumo de valores típicos de análises de lodo de sulfato de alumínio:

Tabela 1 – Características típicas do lodo de alumínio, expressas em peso %.

| Sólidos Totais | $Al_2O_3 \cdot 5,5H_2O$ | Inorgânicos | Matéria Orgânica | pH |
|----------------|-------------------------|-------------|------------------|-------|
| 0,1 - 4 | 15 - 40 | 35 - 70 | 15 - 25 | 6 - 8 |

Fonte: Adaptado de Richter, 2001.

Frequentemente, os lodos originários da coagulação com sais de alumínio e ferro são altamente compressíveis (RICHTER, 2001). Os sistemas utilizados para redução de volume do lodo podem ser naturais ou mecânicos, como ilustrado na Figura 5. Exemplos de meios naturais são os leitos de secagem e as lagoas. Já entre os meios mecânicos pode-se citar as prensas desaguadoras, as centrífugas, os filtros prensa, os filtros prensa de correia e os filtros a vácuo, dentre outros (ANDREOLI *et al.*, 2006a; CORDEIRO, 1999; REALI, 1999; RICHTER, 2001).

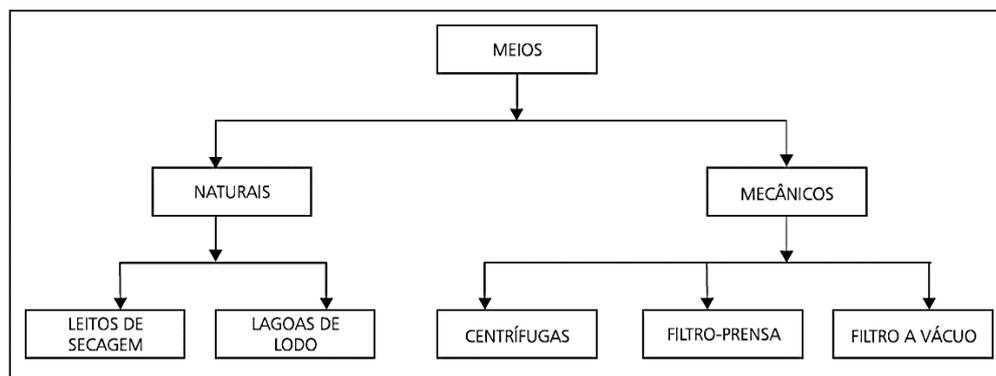


Figura 5 – Formas de redução de volume de lodo

Fonte: Cordeiro, 1999.

A escolha do sistema a ser utilizado depende de fatores como a área e o custo para a implantação, a distância da estação até o destino final, condições climáticas, custo do equipamento, operação, necessidade de condicionamento, dentre outros (CORDEIRO, 1999). Dentre as vantagens dos sistemas naturais de secagem, sobretudo para ETAs de pequeno e médio porte, estão viabilidade econômica de implantação e o baixo consumo de energia e produtos químicos. Entretanto, requerem grandes áreas para a implantação, mão de obra constante para a remoção de lodo e o risco de odores e poluição do lençol freático (ANDREOLI *et al.*, 2006a).

É no fundo dos próprios decantadores que se inicia uma etapa denominada espessamento do lodo. Porém, a eficiência no processo só é alcançada quando se realiza o espessamento em unidades específicas. Para obter um melhor desempenho na redução da quantidade de água, é realizada a adição prévia de produtos químicos como polímeros sintéticos ou a cal (menos usual), que proporcionam o condicionamento químico do lodo (REALI, 1999; RICHTER, 2001).

Em geral, lodos originados em ETAs que em seu processo empregam o abrandamento com cal, produzem lodo bastante fácil de ser espessado, ao contrário de lodos gerados em ETAs que utilizam sais de ferro ou de alumínio como coagulantes, que apresentam maior dificuldade de clarificação e espessamento por gravidade, necessitando de condicionamento químico por meio de polímeros sintéticos (REALI; PATRIZZI, 1999).

O lodo devidamente espessado é encaminhado às unidades de desidratação final, tais como: centrifugas, filtros-prensa ou prensa desaguadoras. Nessa fase, também é comum utilizar polímeros sintéticos para condicionamento químico do lodo (REALI, 1999). Para espessar o resíduo remanescente de seu processo, a ETA cujo lodo foi utilizado neste trabalho, dentre os sistemas existentes, empregava uma centrífuga. Por esse motivo, somente este

Em ETAs de ciclo completo (ver Figura 6), uma alternativa bastante interessante do ponto de vista econômico, que possibilita reduzir a quantidade de resíduos líquidos, é a coleta, homogeneização e recirculação (de forma regularizada) da água de lavagem dos filtros para o início da ETA (DI BERNARDO; SCALIZE; SOUZA FILHO, 1999; REALI, 1999; RICHTER, 2001). Com a adoção dessa medida, restam para o tratamento apenas os resíduos líquidos geradores no decantadores (DI BERNARDO; SCALIZE; SOUZA FILHO, 1999).

Na desidratação de lodos, o tipo de centrífuga mais amplamente utilizado é o de decantadores de eixo horizontal, ou simplesmente centrífugas decantadoras. Consistem basicamente em um tambor cilíndrico horizontal sem perfurações que, quando rotacionado na faixa de 3.000 a 6.000 rpm (rotação por minuto), promove uma aceleração cerca de 2.000 a 5.000 vezes a aceleração da gravidade, causando a separação acelerada dos sólidos, que conseqüentemente se acumulam na parede interna do equipamento, sendo posteriormente descartados para fora (REALI; PATRIZZI; CORDEIRO, 1999; RICHTER, 2001).

Equivale, de certa forma, a um pequeno decantador, porém muito eficiente (RICHTER, 2001). A maioria das centrífugas decantadoras possui fluxo de lodo do tipo “contracorrente”, ou seja, a alimentação do lodo e a remoção dos sólidos desidratados ocorrem pelo mesmo lado, e a saída do líquido drenado, pelo lado oposto (REALI; PATRIZZI; CORDEIRO, 1999). Por meio da decantação centrífuga, é possível obter um lodo desidratado com cerca de 15 a 35% de sólidos. Se forem lodos de sulfato, esse percentual diminui, variando de 16 a 18% (RICHTER, 2001). O aspecto de um lodo centrifugado pode ser visualizado na Figura 7.



Figura 7 – Fotografia do lodo centrifugado originado na ETA PROAMA, Manaus. Sua cor escura se deve às características do manancial de captação, o Rio Negro.

A torta produzida pode ser encaminhada para a disposição final e o líquido drenado pode retornar aos tanques de clarificação da águas de lavagem dos filtros ou ser lançado na rede coletora de esgoto (REALI; PATRIZZI; CORDEIRO, 1999). Richter (2001) correlacionou a concentração de sólidos com a aparência do lodo da seguinte forma: para percentuais de 0 a 5% de sólidos, têm-se um lodo de aspecto líquido, para percentuais de 8 a 12%, o lodo apresenta-se esponjoso ou semissólido. Já para percentuais de 18 a 25% de sólidos, o lodo assemelha-se a argila ou barro suave.

2.1.2 Alternativas de destinação e disposição final de lodo de ETAs

A disposição do lodo dos decantadores está inclusa dentre os fatores que devem ser levados em conta na escolha do local para a implantação de uma ETA. E o destino desse lodo deve ser previsto, estando sujeito a disposições legais e aspectos econômicos (ABNT, 1992). Executar esta tarefa não é algo tão simples, uma vez que os resíduos gerados em ETAs apresentam diferenças entre si, necessitando portanto, de soluções praticamente individualizadas (CORDEIRO, 1999).

Antes de dar início ao tratamento dos resíduos gerados em ETAs, é recomendável realizar um estudo de alternativas que proporcionem a redução da quantidade desses resíduos, tais como: mudanças do tipo de coagulante, do sistema de lavagem de filtros e outras que só serão percebidas após o conhecimento do funcionamento da ETA. Uma alternativa a ser considerada é a automatização da ETA, o que possibilita o controle de seu funcionamento e diminuição de resíduos gerados, pois as etapas como a adição dos produtos químicos, as descargas de decantadores, as lavagens de filtros ou outras funções, poderão ser controladas com maior precisão (DI BERNARDO; SCALIZE; SOUZA FILHO, 1999).

No que tange à destinação final de lodos de ETAs, existem várias alternativas passíveis de adoção, tais como: disposição em aterros sanitários, co-disposição com biossólidos, disposição controlada em certos tipos de solos, aplicações industriais diversas, incineração dos resíduos, entre outras novas aplicações (REALI, 1999). Além dessas alternativas, também podem ser realizados o lançamento do resíduo em cursos de água, ao mar, em lagoas, bem como a recuperação de coagulantes nele contidos (RICHTER, 2001).

A recuperação de coagulantes é uma alternativa interessante, no que tange à redução do uso de produtos químicos na indústria da água (KEELEY; JARVIS; JUDD, 2012). O coagulante recuperado também pode ser utilizado no tratamento de esgoto, por exemplo, em

substituição a produtos comerciais (FREITAS; FERREIRA FILHO; PIVELI, 2005). Como vantagens, esta alternativa é considerada barata, e ainda capaz de reduzir tanto o volume do lodo quanto os custos com a sua disposição. Por outro lado, é uma opção complicada e trabalhosa, cujo produto resultante pode apresentar pureza limitada e possibilidade de contaminação (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016).

Para Reali (1999), uma das alternativas mais baratas de disposição final de lodos de ETA consiste no seu lançamento direto na rede de esgoto, sem qualquer tratamento. Di Bernardo, Carvalho e Scalize (1999), explicam que este método alternativo, observado em alguns países da Europa e nos Estados Unidos, surge como uma proposta bastante atraente, pois elimina a implantação de sistemas de tratamento de resíduos nas próprias ETAs. Porém, o gerenciamento do lodo, nessa alternativa, está sendo meramente transferido para a administração da estação de tratamento de esgoto – ETE, sendo necessário verificar a capacidade da rede coletora de atender a vazão resultante dos resíduos líquidos gerados nas ETAs.

O método escolhido para o tratamento de resíduos e a forma empregada para a disposição do lodo de uma ETA devem ser embasados em estudos de alternativas que apresentem viabilidade técnica, econômica e ambiental, além de considerar a sustentabilidade da solução adotada, tendo em vista que uma alternativa encontrada para determinada ETA pode não ser adequada para outras, pois há variações das características do resíduos (DI BERNARDO; SCALIZE; SOUZA FILHO, 1999).

Bidone, Silva e Marques (2001), simularam em laboratório, por um período de seis meses, a codisposição de lodo de ETA com resíduos sólidos em aterro sanitário convencional. Recomendaram cautela ao codispor resíduos ou lodos que contenham metais pesados, elementos tóxicos ou perigosos, uma vez que, dependendo de determinadas variáveis, pode ocorrer a lixiviação desses contaminantes. Já Andreoli *et al.* (2006a) inferem que os metais pesados contidos no lodo de ETA se apresentam de forma indisponível, formando compostos amorfos, de maneira tal que, se este resíduo for disposto no solo, não traz prejuízo.

Boscov (2008), menciona a necessidade de realizar pesquisas visando a utilização dos lodos de ETAs em obras geotécnicas, pois esses resíduos apresentam potencial de substituir argila natural, poupando custos e a degradação ambiental decorrente da exploração de jazidas, além de prevenir o problema resultante da disposição em aterros sanitários de um material altamente compressível e com baixa resistência ao cisalhamento.

Recentemente, estudos têm sido desenvolvidos em torno de alternativas vistas como

benéficas, nas quais o resíduo de ETA é utilizado ou transformado em produtos úteis para a sociedade, a exemplo da fabricação de cimento, da produção de peças cerâmicas e recuperação de áreas degradadas (ANDREOLI *et al.*, 2006a).

Sartori e Nunes (1997), realizaram ensaios normalmente utilizados na mecânica dos solos para caracterizar o lodo de uma ETA de Minas Gerais, visando possíveis aplicações para este resíduo. As características analisadas foram a granulometria, os limites de plasticidade e de liquidez, e ainda a compactação destes materiais. Os resultados obtidos demonstram que as partículas do lodo estudado, quanto à textura, distinguem-se somente dentre as enquadradas como siltes e argilas (segundo a escala da ABNT).

Os demais resultados mostraram que o lodo apresenta comportamento típico de materiais plásticos, com pesos específicos correspondentes com a natureza do material (em torno de 27 a 28 kN.m⁻³), e características de solos finos, com altos valores de umidade ótima e baixos valores de peso específico aparente seco máximo. Concluiu-se que a semelhança do lodo com um solo permite sua análise por meio de ensaios utilizados em mecânica dos solos.

Sales e Cordeiro (2001), realizaram estudos utilizando lodo de ETA em conjunto com um resíduo inerente à construção civil - o entulho, com o objetivo de verificar a viabilidade técnica-econômica do uso desses resíduos como agregados na produção de argamassa e concreto não-estruturais. Por meio de ensaios de resistência à compressão e à absorção, verificaram que a adição de 3% de lodo em substituição ao agregado miúdo natural proporcionou concretos com características mecânicas similares às do concreto usual.

Em estudo realizado por Ingunza *et al.* (2006) foi observado que o lodo de ETA apresenta em sua composição sílica, alumina (relacionada à utilização do sulfato de alumínio como coagulante) e óxido de ferro, compostos característicos de argilas. Tal composição o torna uma matéria-prima com potencial de aplicação em massa cerâmica. Entretanto, ao realizar a incorporação deste resíduo na fabricação de tijolos, verificou-se que a sua umidade é um fator limitante para o seu aproveitamento. Mas após submetê-lo a um processo de secagem natural, dosagens de 10% de lodo, e até superiores, puderam ser incorporadas em massa cerâmica para a produção de tijolos.

Teixeira *et al.* (2006), avaliaram o efeito da incorporação de até 30% de lodo de ETA em massa cerâmica usada para a produção de tijolos. Neste trabalho, foram utilizadas duas amostras de lodos distintos, provenientes da mesma ETA que empregou, em épocas diferentes, dois tipos de flocculantes: o sulfato de alumínio e o cloreto férrico. Para a todas as temperaturas de queima dos corpos de prova, o lodo de cloreto férrico pôde ser incorporado

em até 30 % à massa cerâmica, enquanto o lodo de sulfato de alumínio limitou-se a 10%.

Em Manaus, Silva (2008) utilizou o lodo de uma das ETAs da cidade como fíler em concreto asfáltico, em substituição ao cimento Portland. A mistura produzida apresentou resultados dentro dos limites aceitáveis, quando comparada ao material convencional. Batalha (2012), fazendo uso de lodo desta mesma ETA, produziu argamassas utilizando cinzas do referido resíduo em substituição parcial ao cimento convencional, nas proporções de 5%, 10% e 15%. As resistências à compressão das argamassas com teores de 5% e 15% de cinza de lodo, aos 28 dias de idade, apresentaram resultados equiparados aos da argamassa de referência.

ANDREOLI *et al.* (2006b) estudaram o uso de lodo de esgoto combinado com lodo de ETA na produção de substrato vegetal. Substrato é uma combinação de componentes que fornece condições químicas e físicas favoráveis para a produção e desenvolvimento de mudas, utilizado principalmente em espécies ornamentais e florestais, que exigem manejo intensivo devido ao seu valor econômico. Substratos compostos de misturas de lodo de esgoto e lodo de ETA, nas proporções de 2:1 e 3:1 respectivamente, apresentaram resultados satisfatórios, superiores, em alguns parâmetros, aos de um substrato comercial.

Ahmad, Ahmad e Alam (2016), avaliaram as vantagens e desvantagens associadas a 10 alternativas de reuso para lodos de ETA. Dentre as opções avaliadas, constam produtos aplicáveis na construção civil, tais como: cimento, argamassas, concretos, tijolos e cerâmicas. Entretanto, observou-se que é comum a adição de lodo causar efeitos adversos nos materiais produzidos, principalmente a redução de resistência mecânica, o que também foi constatado em outras pesquisas (HOPPEN *et al.*, 2005, 2006; MONTEIRO *et al.*, 2008; PAIXÃO *et al.*, 2008; RODRIGUES; HOLANDA, 2013, 2015; RODRÍGUEZ *et al.*, 2010; TEIXEIRA *et al.*, 2006, 2011; VIEIRA; MARGEM; MONTEIRO, 2008; VITORINO; MONTEIRO; VIEIRA, 2009).

E por conta de seus efeitos adversos ao produto final, as adições de lodo de ETA geralmente restringem-se a frações ínfimas em peso percentual. Verifica-se, portanto, a necessidade de novas alternativas para a destinação deste resíduo, que além de somarem com as já existentes, não causem efeitos deletérios ao produto resultante e que sejam simultaneamente benéficas em termos ambientais e econômicos.

2.2 Desenvolvimento sustentável e a construção civil

Nos últimos séculos, os avanços na ciência e na tecnologia proporcionaram melhorias na qualidade de vida das pessoas, possibilitando-lhes mais chances de sobrevivência e longevidade. Conseqüentemente, houve um aumento exponencial da população mundial, provocando uma enorme pressão sobre os ecossistemas terrestres, fontes de energia e recursos naturais. Em meio a esse desenvolvimento acelerado, acompanhado da extrapolação da biocapacidade terrestre, a própria sociedade passou a questionar se as gerações futuras teriam recursos suficientes para atenderem às suas necessidades.

Foi nesse contexto que surgiu a ideia de avaliar o nível de desenvolvimento da sociedade a fim de verificar a capacidade de tal modelo se sustentar no decorrer dos anos. Chegou-se a um consenso de que a exploração dos recursos naturais estava acima da capacidade terrestre de regeneração. Inicialmente, a sustentabilidade foi classificada sendo composta por um tripé formado pela dimensão social, ambiental e econômica, de forma que, o desenvolvimento considerado sustentável seria aquele capaz de contemplar essas três dimensões equilibradamente.

Desenvolvimento sustentável consiste em “atender às necessidades da geração presente sem comprometer a habilidade das futuras gerações de atender às suas próprias necessidades”. Tal conceito foi proposto em 1987 pela “Comissão Mundial do Desenvolvimento e Meio Ambiente” formada pela Organização das Nações Unidas (BRAGA *et al.*, 2005). Dentre as ações necessárias para o alcance do desenvolvimento sustentável estão a redução do consumo de materiais e matérias-primas naturais para a produção de um mesmo bem, a redução do consumo de energia, sobretudo a proveniente de queima de combustíveis fósseis e a redução da poluição gerada a nível mundial, inclusive resíduos (JOHN, 2000).

A construção civil está presente em todas as regiões do planeta e seu impacto ambiental é proporcional a sua tarefa social. É um dos maiores setores da economia mundial e o maior consumidor de recursos naturais, visto que produz os bens de maiores dimensões físicas do planeta. Só será possível alcançar um desenvolvimento sustentável se toda a cadeia produtiva da construção civil passar por transformações significativas (JOHN, 2000).

O concreto, material composto de cimento Portland, areia, pedra e água, é o segundo material mais consumido pelo homem, perdendo apenas para a água (MEHTA; MONTEIRO, 2000 *apud* LACERDA, 2005). E para produzir uma tonelada de cimento Portland, gera-se 0,95 tonelada de CO₂ (DAVIDOVITS, 2013). Uma das maneiras de tornar o concreto menos agressivo ao meio ambiente, e reduzir as emissões de CO₂, é por meio da reciclagem dos

concretos (LACERDA, 2005). A reciclagem consiste na coleta e transformação de materiais residuais em produtos novos e úteis. É classificada em reciclagem primária, quando o resíduo é transformado em novos produtos do mesmo tipo, e secundária, quando os resíduos são convertidos em produtos diferentes (MILLER JR., 2014).

John (2000), propôs uma metodologia para conduzir, por meio da reciclagem, a transformação de um resíduo em um material de construção, visando à inserção deste na cadeia produtiva da construção civil. Esta metodologia compreende as seguintes etapas: (a) seleção do resíduo, (b) levantamento de dados sobre a produção do resíduo, (c) caracterização detalhada do resíduo, (d) inventário de alternativas de reciclagem, (e) seleção da alternativa, (f) desenvolvimento do produto, (g) avaliação do produto, (h) estudo da viabilidade econômica e (i) transferência de tecnologia para o mercado.

Seguindo esta metodologia, neste trabalho, a alternativa selecionada para a destinação de lodos de ETA, visando o seu aproveitamento na construção civil, foi a produção de um polímero inorgânico, denominado geopolímero, que, dentre várias aplicações, pode ser utilizado como cimento em pastas, argamassas e concretos.

2.2.1 Geopolímeros: origem, métodos de produção, características e aplicações

Os benefícios prestados pelo cimento Portland à sociedade atual são inegáveis. Contudo, além dos problemas de ordem ambiental e econômica relacionados à produção deste ligante, as construções à base de cimento Portland apresentam um período de vida útil muito inferior ao verificado em determinadas construções da Antiguidade, o que motivou certos pesquisadores a investigar a composição de cimentos antigos, a fim de compreender o excelente comportamento desses materiais quando comparados aos modernos (PINTO, 2006).

Investigações sobre a natureza química dos cimentos antigos, realizadas por Viktor Glukhovsky e sua equipe, na Ucrânia, a partir de 1950, detectaram a presença de um tipo de zeólita nestes materiais, o que permitiu compreender a sua formação. Fundamentado nessas investigações, Glukhovsky propôs uma nova geração de ligantes de base alcalina, aos quais denominou solo-cimentos, que inicialmente foram sintetizados utilizando como matéria-prima escória de alto forno. Na França e nos EUA, no final da década de 70, Joseph Davidovits também desenvolveu materiais cimentícios por ativação alcalina, a partir de caulins, e obteve produtos aos quais denominou geopolímeros (PINTO, 2006).

As técnicas propostas por esses pesquisadores, apesar de eventualmente serem

confundidas, são diferentes. Glukhovsky trabalhou predominantemente com escórias alcali-ativadas, cujo componente majoritário era o cálcio, enquanto Davidovits utilizou argilas calcinadas, materiais livres de cálcio (DUXSON *et al.*, 2005). Nos dois casos empregou-se o método da ativação alcalina, capaz de provocar alterações significativas na estrutura dos materiais componentes, proporcionando uma reação semelhante à que ocorre em zeólitas naturais (PINTO, 2006). Tendo em vista que o objetivo deste trabalho é direcionado a geopolímeros, serão apresentados a seguir apenas estudos referentes a estes materiais.

Geopolímeros foram sintetizados pela primeira vez no final da década de 70, pelo pesquisador Joseph Davidovits, que motivado pela ocorrência de vários incêndios na França (1970/73), buscou desenvolver materiais plásticos, não inflamáveis e não combustíveis, para tanto utilizou minerais naturais aluminossilicatos (DAVIDOVITS, 1988a, 1991, 2002). Os geopolímeros são resultados dessa pesquisa e foram assim designados em analogia às matérias-primas utilizadas em sua fabricação – elementos geológicos. São, portanto, polímeros inorgânicos, constituídos de cadeias moleculares de silício e alumínio, diferentemente dos polímeros convencionais, formados de estruturas de carbono.

Também são designados quimicamente como “Poli (sialatos)”, sendo sialato uma abreviatura para sílico-oxo-aluminato. Sua estrutura, que varia de amorfa a semicristalina, é composta de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , ligados alternadamente pelo compartilhamento de todos os oxigênios. O Al_3^+ em coordenação 4 apresenta carga negativa e para que haja um balanceamento, íons positivos (Na^+ , K^+ , Ca_2^+ , etc), devem estar presentes nas cavidades da estrutura geopolimérica (DAVIDOVITS, 1988a, 1991, 1999, 2005). Pertencem à categoria de zeólitas e feldspatóides (DAVIDOVITS, 1991; DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVITS; DAVIDOVITS, N., 1994), e são representados pela seguinte fórmula empírica:



Onde M é um cátion (K, Na, Ca), n é o grau de poli condensação e z é 1, 2, 3, ou $\gg 3$ (DAVIDOVITS, 2005). W é o grau de hidratação.

A geopolimerização é exotérmica e pode ser considerada como resultado da policondensação de monômeros hipotéticos, os íons ortosialatos (DAVIDOVITS, 1991, 1999). Devido a semelhança com os mecanismos de formação de rochas da crosta terrestre, considera-se a síntese de geopolímeros uma geossíntese; reação baseada na capacidade do íon de alumínio (em coordenação 4 ou 6) de induzir mudanças cristalográfica e química na estrutura principal da sílica (DAVIDOVITS, 1988b, 1999, 2002, 2005). Na Figura 8, estão representados quatro

tipos básicos de estruturas geopoliméricas, caracterizados de acordo com a razão Si/Al (DAVIDOVITS, 2002, 2005).

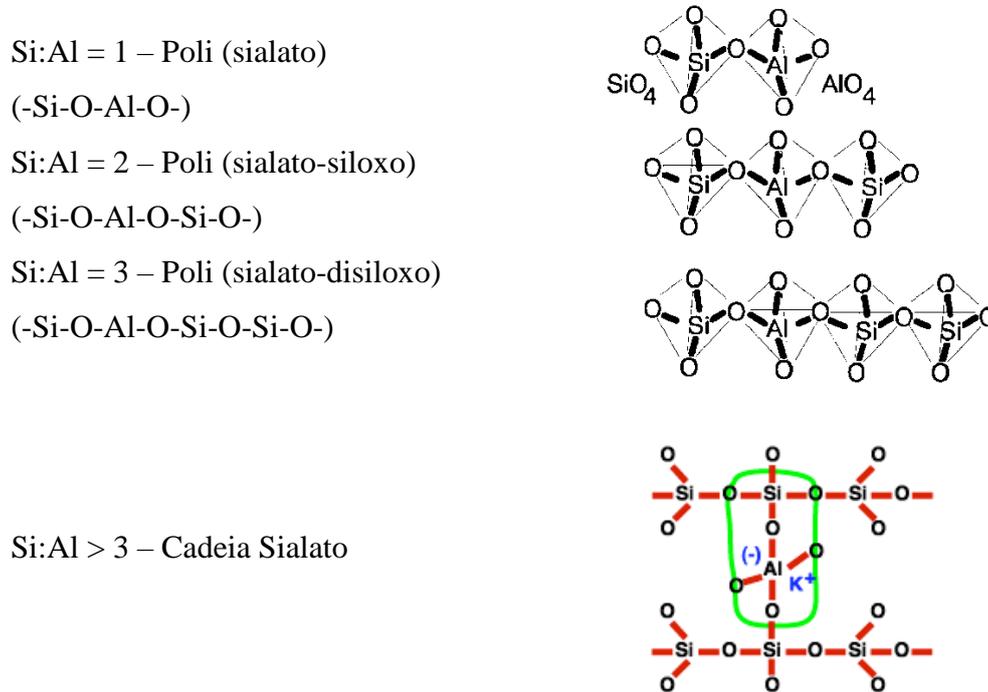


Figura 8 – Estruturas moleculares dos geopolímeros

Fonte: (Davidovits, 2002, 2005)

A síntese de geopolímeros requer basicamente matérias-primas fontes de Si e Al (precursor), água e um reagente alcalino (ativador), sendo este último o responsável por desencadear a polimerização dos componentes. Um material comumente empregado como precursor geopolimérico é o metacaulim, obtido pela calcinação de caulins, aluminossilicatos naturais. Além de caulins, uma variedade de minerais naturais pode ser utilizada como precursor geopolimérico (XU; VAN DEVENTER, 2000), bem como um grande número de resíduos, que serão exemplificados mais adiante.

No que diz respeito aos ativadores alcalinos, os mais frequentemente empregados são silicatos e hidróxidos de potássio (K) e/ou sódio (Na). Soluções à base de sódio costumam menos, no entanto, soluções compostas de potássio têm mostrado comportamento de fase e reologia mais favoráveis (PROVIS, 2009). Além de atuar equilibrando a carga negativa do Al^{3+} em coordenação 4, estes compostos agem na dissolução das matérias-primas, conferindo-lhes propriedades de materiais ligantes, pois diferentemente do cimento Portland, a grande maioria dos materiais empregados na fabricação de geopolímeros, sejam minerais naturais ou resíduos, não apresentam reação hidráulica.

Quando se almeja elevada resistência à compressão, o mais recomendável é utilizar ativador alcalino à base de potássio. Davidovits e Sawyer (1985), observaram que a substituição de 50% de K_2O por Na_2O na composição de geopolímeros acarretou uma leve redução da resistência à compressão do produto final. Xu e Van Deventer (2000), avaliaram a resistência à compressão de geopolímeros fabricados com 15 diferentes minerais aluminossilicatos naturais, ativados separadamente por hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH). Para todos os minerais utilizados como precursores, obteve-se maior resistência quando empregou-se o KOH.

Geopolímeros produzidos à base de potássio, também são associados à excelente refratariedade (BARBOSA; MACKENZIE, 2003, DAVIDOVITS, 1991; DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2006). Especialmente aqueles com elevada proporção de Al/Si, tal como o polissialato de potássio (K-PS), exibem estabilidade térmica com pontos de fusão na região de 1400 °C (BARBOSA; MACKENZIE, 2003). Por outro lado, há relatos de ocorrências de microfissuras superficiais em tais materiais (BARBOSA; MACKENZIE, 2003). De acordo com Davidovits J., Davidovics e Davidovits N. (1994), é conhecido que a estabilidade térmica de geopolímeros é uma função da razão Si/Al. Quanto maior esta razão, maior a estabilidade.

Na fabricação de geopolímeros o percentual de cada componente é estabelecido estequiometricamente. As razões molares entre os componentes interferem diretamente nas propriedades do produto final, por exemplo: Uma razão Si:Al de 1:1 viabiliza materiais geopoliméricos com características de cerâmicas, tais como tijolos e produtos de proteção ao fogo. Razões Si:Al iguais ou maiores que 3:1, conferem caráter polimérico aos geopolímeros. Razões Si:Al maiores que 20:1 e menores que 35:1, proporcionam ao produto final propriedades aprimoradas, tais como resistência ao calor e ao fogo (DAVIDOVITS, 2002).

Duxson *et al.* (2005), verificaram que a resistência à compressão de geopolímeros é maximizada quando a razão Si/Al = 1,90. Nesse experimento, tanto as amostras com relações Si/Al menores que 1,90 quanto as maiores, exibiram resistência reduzida. De Silva, Sagoe-Crenstil e Sirivivatnanon (2007), constataram o inverso: o aumento de Al_2O_3 , atrelado à diminuição da razão molar SiO_2/Al_2O_3 , originava geopolímeros de baixa resistência. Contudo, a menor razão molar SiO_2/Al_2O_3 avaliada no referido estudo foi de 2,5, o que pode explicar as conclusões opostas. Também foi observado que o aumento da razão SiO_2/Al_2O_3 na mistura inicial prolongava o tempo de endurecimento do produto final, permitindo concluir que o tempo de pega de sistemas geopoliméricos é influenciado principalmente pelo teor de alumina.

Davidovits (1982), ao descrever um processo criado por ele, adotado inicialmente na fabricação de geopolímeros, recomenda que na composição deste produto sejam empregadas razões de $(\text{Na}_2\text{O} \text{ e } \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ em torno de 1,0 e de $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ próxima de 4,0. Ele informa que se a proporção de $(\text{Na}_2\text{O} \text{ e } \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ for menor que 0,8 e a de $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ for menor que 3,5, o óxido de aluminossilicato em excesso, por não sofrer policondensação, permanecerá como um pó branco no interior do produto endurecido.

Duxson, Lukey e Van Deventer (2006), observaram que durante o aquecimento, a retração térmica de geopolímeros derivados de metacaulim era grandemente influenciada tanto pelos cátions alcalinos que compunham a solução de ativação quanto pela razão Si/Al. Ao comparar geopolímeros sintetizados com diferentes proporções de Si/Al, ativados alcalinamente com diferentes cátions (sódio e potássio), concluíram que em geopolímeros à base de potássio a retração térmica era menor, porém, aumentava com o acréscimo da relação Si/Al. Também foi demonstrado que cátions alcalinos só têm um efeito significativo sobre a retração térmica de geopolímeros quando as razões Si/Al destes são baixas ($\leq 1,65$).

Davidovits e Sawyer (1985), constataram experimentalmente que as razões $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{K}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ exerciam uma leve influência na resistência à compressão dos geopolímeros, enquanto a razão $\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O}$ (água/ativador alcalino) influenciava mais significativamente. Foi observado que o aumento da razão $\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O}$ ocasionava a diminuição da resistência à compressão do material. Também verificou-se que a adição de escória de alto forno (subproduto da produção de ferro, composto majoritariamente de cálcio), na composição de geopolímeros, acelerava o tempo de pega e proporcionava melhores resultados de resistência à compressão.

Porém, a introdução de uma fonte de cálcio em geopolímeros, como é o caso da escória de alto forno, pode acarretar tanto efeitos sinérgicos quanto deletérios ao produto final. Para Van Deventer *et al.* (2007), a presença de cálcio nos resíduos sólidos proporciona ao processo de geopolimerização locais de nucleação adicionais para precipitação das espécies dissolvidas, que podem ser utilizados para adaptar o tempo de pega e as propriedades dos materiais. Contudo, a quantidade de Ca^{2+} e a forma como este é adicionado desempenham um papel significativo na determinação das propriedades físicas do geopolímero resultante.

Sabe-se que o cálcio é o componente majoritário de cimentos Portland. Um dos seus subprodutos, o hidróxido de cálcio, presente em pastas de cimento Portland hidratadas, quando em contato com água pura ou água mole, é bastante suscetível à hidrólise. Caso a solução de contato não atinja um equilíbrio químico, a hidrólise da pasta de cimento continua

até que a maior parte do hidróxido de cálcio tenha sido eliminada por lixiviação, propiciando a decomposição química dos constituintes cimentícios e a consequente perda de resistência do material. Além disso, o produto lixiviado interage com o CO₂ presente no ar, formando uma crosta esbranquiçada de carbonato de cálcio na superfície do material, comprometendo sua estética, fenômeno denominado eflorescência (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Em geopolímeros, este fenômeno também ocorre e pode estar relacionado ao excesso de álcali empregado na dissolução das materiais precursores, resultando na geração de carbonato de sódio (PROVIS, 2009; PROVIS; DUXSON; VAN DEVENTER, 2010; TEMUJIN; VAN RIESSEN, 2009), ou cristais de bicarbonato (PROVIS, 2009), ou hidrato de fosfato de sódio (TEMUJIN; VAN RIESSEN; WILLIAMS, 2009). É uma reação esteticamente indesejável, mas nem sempre é prejudicial à integridade estrutural do material (PROVIS, 2009).

Em estudo realizado por Temujin, Van Riessen e Williams (2009), constatou-se que a adição de compostos de cálcio em substituição parcial a cinzas volantes em pastas geopoliméricas melhorava as propriedades mecânicas das amostras curadas à temperatura ambiente, porém, o oposto acontecia quando as amostras eram curadas a 70 °C. Apesar de apresentarem melhor resistência mecânica, todas as amostras curadas à temperatura ambiente exibiram eflorescência, enquanto nas curadas à 70 °C tal fenômeno não foi observado. Com o objetivo de elucidar a natureza da eflorescência, alguns fragmentos foram coletados da superfície das amostras acometidas e submetidos a análises químicas e mineralógicas.

Os resultados obtidos revelaram a presença de hidrato de fosfato de sódio na composição da eflorescência examinada. Já havia sido observado em estudo anterior (TEMUJIN; VAN RIESSEN, 2009), que esta composição, quando referente ao geopolímero à base de cinzas volantes sem calcinação era diferente da verificada no geopolímero à base de cinzas volantes calcinadas. De posse dessas informações, sugeriu-se que a eflorescência dependia não só da composição química, mas também da mineralogia e da cristalinidade das cinzas volantes. Por fim, inferiu-se que as amostras curadas à 70 °C não apresentaram este fenômeno devido a um maior nível de geopolimerização adquirido sob elevadas temperaturas, o que estaria acarretando a completa incorporação dos átomos de sódio e de fósforo na estrutura geopolimérica.

Em 2002, quando as aplicações de geopolímeros completaram 30 anos, Davidovits publicou um artigo sobre os sucessos e fracassos de sua invenção. Neste artigo, foram contabilizadas 13 aplicações para os geopolímeros, dentre elas constam o cimento e o concreto

geopoliméricos. Naquele ano, 30 patentes relacionadas a geopolímeros já haviam sido depositadas (DAVIDOVITS, 2002). Atualmente, existem diversas patentes de domínio público, com informações bastante úteis no que concerne à síntese de geopolímeros. Algumas foram consultadas na elaboração deste trabalho (DAVIDOVITS, 1982; DAVIDOVITS; SAWYER, 1985; DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS; DAVIDOVITS, N., 1994; DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVITS, R., 2005).

Em comparação ao cimento Portland, geopolímeros proporcionam propriedades aprimoradas ao produto final. São estáveis em temperaturas elevadas, adequados para o uso no gerenciamento de resíduos radioativos, tóxicos e perigosos (DAVIDOVITS, 1991, 2002, 2005), além de alcançarem elevada resistência mecânica em poucas horas, 20 MPa, após 24 horas a 20 °C, 70–100 MPa, aos 28 dias (DAVIDOVITS, 1999, 2002). São materiais versáteis, passíveis de aplicações em diversas áreas, tais como na nuclear, na automotiva, na aeroespacial, na de fundição, na de cimento e concreto, na de cerâmicas, na de plásticos, na de decoração, etc. (DAVIDOVITS, 2002).

O cimento geopolimérico é um material inovador, um potencial substituto do cimento Portland em usos como infraestrutura de transporte, construção e aplicações *offshore*. Tem a capacidade de formar uma forte ligação química com todo o tipo de agregados à base de rocha. É livre de patologias comuns nos materiais compostos de cimento Portland, como a reação álcali-agregado. Apresenta elevada resistência mecânica, possui durabilidade superior, frente ao ataque de ácidos e sulfatos. Exibe baixos percentuais de retração e absorção de água. Seu endurecimento ocorre à temperatura ambiente e pode ser acelerado pela adição de escória de alto forno (DAVIDOVITS, 2013).

Aplicando a tecnologia dos geopolímeros, em 1988 a Companhia de Cimento americana, *Lone Star Industries*, introduziu no mercado o cimento geopolimérico, patenteado como Pyrament. Este cimento foi o resultado de uma colaboração única iniciada em 1983 entre o Centro de Pesquisa da *Lone Star Industries* em Houston, Texas, e do Instituto Geopolimérico – *Geopolymer Institute*. Uma característica observada no cimento geopolimérico foi sua resistência à compressão de 20 MPa alcançada em apenas 4 horas, enquanto que o cimento simples obtém essa resistência depois de vários dias (GEOPOLYMER INSTITUTE, 2014).

Em 1991, o Pyrament foi utilizado pela Força Aérea dos Estados Unidos na construção de aeroportos militares temporários, no deserto da Arábia Saudita, durante a Guerra do Golfo, deixando o mundo impressionado com a rapidez das obras. A eficiência obtida pela a Força Aérea americana, ao empregar o cimento geopolimérico Pyrament, está relacionada à rápida e

elevada resistência e ao alto desempenho apresentado por este produto. Por conta de crises financeira e corporativa, a *Lone Star Industries* deixou definitivamente de comercializar o Pyrament em 1996, o que não teve a ver com o desenvolvimento deste cimento (GEOPOLYMER INSTITUTE, 2014).

Um dos benefícios de materiais geopoliméricos está relacionado a sua fabricação. Se comparado ao do cimento Portland, o processo produtivo de certos tipos de geopolímeros, consome 3,5 vezes menos energia e emite de 5 a 6 vezes menos CO₂, o que torna estes materiais exemplos perfeitos de Química Verde e Desenvolvimento Sustentável (DAVIDOVITS, 2005). Vale ressaltar que, para produzir uma tonelada de cimento Portland, gera-se 0,95 tonelada de CO₂ (DAVIDOVITS, 2013).

Borges *et al.* (2014), no contexto do Brasil, compararam o ciclo de vida de um concreto de cimento Portland com um concreto geopolimérico. A ferramenta empregada na comparação é denominada Avaliação do Ciclo de Vida – ACV, e estuda os aspectos ambientais e os impactos potenciais ao longo da vida do produto, compilando os fluxos de entradas e saídas associados, desde a extração dos recursos naturais até sua disposição final.

As variáveis usadas para determinar o potencial sustentável de ambos os materiais foram: (i) as emissões de CO₂ (kg CO₂/ m³) e (ii) a demanda energética (MJ/m³), considerando um m³ de concreto. Os resultados obtidos mostraram que o consumo energético na produção de concreto geopolimérico é inferior em 45,8% em relação à produção de concreto com cimento Portland. Já as emissões de CO₂ do concreto geopolimérico são inferiores em 72,4%, em relação às do concreto com cimento Portland.

McLellan *et al.* (2011), no contexto da Austrália, também compararam os custos de ciclo de vida e os impactos de carbono de geopolímeros e materiais à base de cimento Portland. Ao utilizar matérias-primas locais na fabricação de concreto geopolimérico, verificaram um potencial de redução de 44 – 64% das emissões de gases de efeito estufa. Entretanto, os custos financeiros do material geopolimérico variaram de 7% inferiores a 39% superiores, em comparação ao do material à base de cimento Portland.

2.2.2 Geopolímeros produzidos à base de resíduos

Diferentemente do cimento Portland, na produção de geopolímeros podem ser aproveitados diversos subprodutos industriais, tais como a escória granulada de alto forno, subproduto da produção de ferro gusa, a sílica ativa, derivada do processo produtivo de

ferrosilício e silício-metálico, as cinzas volantes, geradas em termoelétricas, dentre outros. Alguns estudos sobre geopolímeros e seus derivados, produzidos à base de resíduos, por vezes combinados ao metacaulim, serão apresentados a seguir. Estes trabalhos foram escolhidos para representar a viabilidade de utilização de uma variedade de resíduos como material precursor geopolimérico.

Silva (2013) desenvolveu agregados geopoliméricos artificiais utilizando como material precursor lamas residuais provenientes da exploração de tungstênio. Os agregados assim produzidos foram empregados como material de enchimento em um sistema de tratamento de efluentes por filtração descendente, visando avaliar a sua eficácia na remoção de poluentes característicos das águas residuais urbanas. Verificou-se que as propriedades do agregado geopolimérico eram próximas das de outros materiais frequentemente aplicados na finalidade avaliada. Os resultados obtidos demonstraram que é viável produzir agregado geopolimérico à base de resíduo da exploração de tungstênio e ainda aproveitá-lo como material de enchimento no tratamento de efluentes urbanos.

Bigno (2008), para produzir cimento geopolimérico com a razão $Si/Al = 3$, utilizou como matérias-primas metacaulim e cinzas de casca de arroz, que são fontes de alumínio e silício. E como fonte extra de silício, empregou silicato de sódio (Na_2SiO_3). Como fonte de cálcio, escória granulada de alto-forno e cascas de ovos calcinadas. E como fonte suplementar de álcalis utilizou KOH. Na produção das argamassas, acrescentou-se areia.

As características das argamassas geopoliméricas produzidas a partir destes materiais, com diferentes formulações, foram comparadas às de uma argamassa fabricada à base de cimento Portland de alta resistência inicial (ARI). Na formulação dos materiais geopoliméricos, uma das variáveis estudadas foi a substituição parcial da escória granulada de alto-forno por cinzas de cascas de arroz e cascas de ovos calcinadas.

Tal substituição acarretou mudanças como o aumento de viscosidade, a redução do tempo de espessamento, bem como a obtenção de resistência à compressão mais alta. Teores elevados de substituição da fonte de cálcio, de escória granulada por cascas de ovos calcinadas, ocasionaram aumentos de retração e macro poros. No ensaio de resistência à compressão, a argamassa produzida à base de cimento Portland atendeu às exigências previstas na norma brasileira, mas apresentou resistências inferiores às das argamassas geopoliméricas, em quase todas as idades avaliadas.

Concluiu-se que o cimento geopolimérico, à base de cinzas de cascas de arroz e cascas de ovos calcinadas, é uma alternativa de material cimentício de alto desempenho e baixo

custo, porém, ao produzi-lo, deve-se considerar o uso de aditivos plastificantes e/ou retardadores de pega, a fim de melhorar suas propriedades reológicas.

Bitencourt *et al.* (2012) sintetizaram geopolímeros a partir de resíduo de bauxita. Este resíduo apresenta elevada alcalinidade e significativo teor de compostos de silício e alumínio, o que lhe confere potencial para reações de geopolimerização. Neste trabalho, verificou-se na literatura que o geopolímero obtém suas melhores propriedades mecânicas quando na sua formulação são alcançadas as razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,8$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O} = 1,0$ (com M_2O representando a somatória dos teores dos óxidos alcalinos K_2O e Na_2O).

E para adequar o resíduo de bauxita a tais proporções molares, com a finalidade de utilizá-lo na síntese de geopolímero, a composição química deste material foi definida e então complementada com teores de microssílica, metacaulim e KOH. Para fabricar o material geopolimérico, empregou-se como meio básico o KOH, ao invés do NaOH, pois de acordo com a literatura os geopolímeros formados pela combinação entre esses dois compostos apresentam propriedades superiores.

No caso, o KOH forneceria íons K^+ para serem combinados com os íons Na^+ provenientes do resíduo de bauxita. Também fez-se a adição de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) na composição do material. Os resultados alcançados indicaram que adição de metacaulim favoreceu a redução do tempo de cura, melhorou as propriedades mecânicas e a resistência à lixiviação, e ainda proporcionou maior refratariedade ao geopolímero produzido.

Já a adição de hidróxido de cálcio possibilitou a redução do tempo de cura e melhorou o acabamento das amostras, mas prejudicou as propriedades mecânicas e não auxiliou na resistência à lixiviação no material, como a literatura sugeria. No mais, concluiu-se que a síntese de geopolímeros a partir de resíduos de bauxita é possível e pode proporcionar materiais utilizáveis pela construção civil, tais como tijolos.

Barroso (2009), produziu compósitos com matriz de geopolímero, reforçados com partículas quasicristalinas (AlCuFe) e utilizou, como fonte aluminossilicato e precursor de geopolímero, um derivado de resíduos industriais – uma metacaulinita produzida a partir da calcinação de caulinita, a 700°C por 2 horas. Um silicato de sódio comercial, com pH 13 e teor de Si = 2,17, foi empregado como ativador alcalino, pois de acordo com a literatura, este composto proporciona maior resistência a geopolímeros de metacaulinita.

Para produzir a matriz geopolimérica, foram realizados previamente cálculos estequiométricos, com base nos resultados de caracterização do material precursor e do ativador, para a determinação das razões molares ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$, e

M₂O/SiO₂), onde M representa o álcali (K ou Na). As razões molares obtidas foram SiO₂/(Al₂O₃ + Fe₂O₃) = 4,7 e M₂O/ SiO₂ = 0,3. Quando submeteu-se os corpos de prova do compósito produzido ao ensaio de resistência à compressão, aos 7 dias de cura, constatou-se que estes não sofriram ruptura frágil, e seu comportamento se aproximada ao de um material dúctil, como pode ser visualizado na Figura 9.

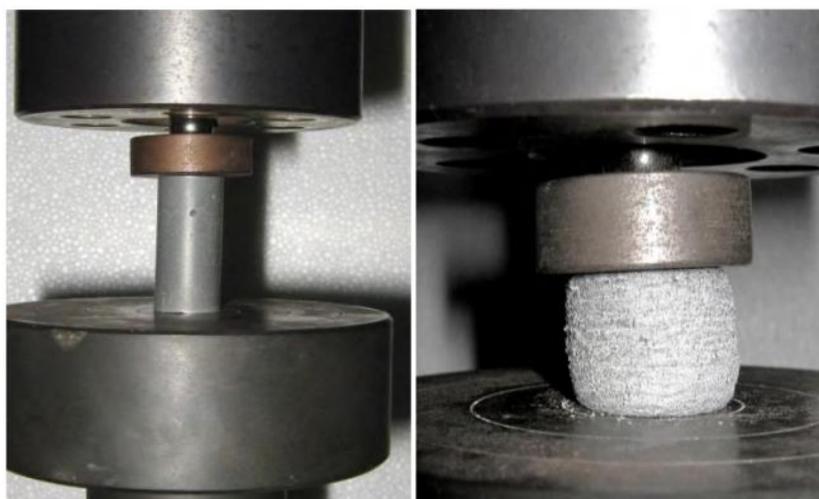


Figura 9 – Ensaio de resistência à compressão aos 7 dias de cura. Amostras antes (à esquerda) e depois (à direita) do ensaio.

Fonte: Barroso, 2009.

Por meio de gráficos referentes ao ensaio, pôde-se verificar que não ocorreu ruptura de fato, havendo apenas a interrupção do ensaio. Esse comportamento foi relacionado ao tempo de cura, por conta das reações de polimerização estarem em estágio inicial. Um resultado similar foi obtido no ensaio de resistência à tração por compressão diametral para amostras com o mesmo tempo de cura.

O oposto ocorreu nas amostras aos 28 dias, nas quais o compósito passou a apresentar um comportamento frágil, o que poderia estar relacionado à estabilidade das reações de polimerização, que favorecem a estabilidade química do material. A maior resistência obtida neste ensaio foi em torno de 43 MPa, aos 28 dias de idade, para amostras composta de 5% de quasicristais. Verificou-se que a resistência de geopolímeros tende a aumentar conforme o avanço da idade. Quanto aos quasicristais adicionados, concluiu-se que estes, para teores maiores de 5%, causaram redução na resistência, além de tornar o modo de ruptura do compósito mais frágil.

Boca Santa (2012) desenvolveu geopolímeros utilizando como matérias-primas cinzas

pesadas, provenientes da queima de carvão mineral, e um resíduo precursor de metacaulim, remanescente de uma indústria de papel. Empregou como ativadores alcalinos o hidróxido de sódio e o silicato de sódio. Produziu uma pasta geopolimérica composta de 100% de cinzas pesadas, sem adições de metacaulim, que apresentou um comportamento similar ao compósito desenvolvido por Barroso (2009), e até inferior.

O compósito de Barroso (2009) apresentou um comportamento dúctil quando submetido à compressão aos 7 dias de idade. As amostras da pasta geopolimérica produzida por Boca Santa (2012), aos 30 dias, ainda apresentavam umidade, e quando submetidas aos ensaios de resistência à compressão exibiram um elevado grau de elasticidade, sem ruptura, apenas com deformação. Tal resultado foi atribuído ao fato das amostras terem sido curadas à temperatura ambiente. Com base nestes dados, deu-se prosseguimento ao experimento, adicionando proporções de um metacaulim à formulação do material geopolimérico, a fim de obter melhores resultados.

Skaf (2008), investigou as relações cinza volante/metacaulim e sua influência na microestrutura de pastas geopoliméricas e nas resistências à compressão e à tração (por compressão diametral) dos concretos geopoliméricos. Na produção dos materiais geopoliméricos, foram usados metacaulim e cinza volante, como fonte de alumínio e silício, CP III (Cimento Portland de Alto Forno), como fonte de cálcio, KOH como ativador alcalino e silicato de sódio alcalino, como fonte suplementar de silício.

As amostras de concreto geopolimérico foram formuladas com teores de zero, 25%, 50%, 75% e 100% de cinza volante em relação à quantidade de metacaulim. Pastas geopoliméricas foram sintetizadas sob essas mesmas condições e utilizadas nas análises microestruturais. Nos ensaios de compressão e tração foram avaliadas as resistências para concretos geopoliméricos nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. Nos ensaios de resistência à compressão, a mais alta resistência obtida foi de 54,44 MPa, para a composição com 25% de cinza volante aos 28 dias de idade.

Observou-se que ao elevar o teor de cinza volante nas amostras, a resistência à compressão reduzia, o que poderia estar relacionado a dois fatores: a cinza volante, ao contrário do metacaulim utilizado, era um resíduo industrial e continha níveis de impureza, que estariam causando interferência nas reações geopoliméricas. O outro fator seria a ausência de Al, presente em maior quantidade no metacaulim.

Foi ainda verificado o aumento de resistência das amostras à medida que sua idade aumentava, e por outro lado, que o concreto geopolimérico atinge altas resistências logo nas

primeiras horas de cura. Inferiu-se que o rápido desenvolvimento de resistência mecânica do material estaria relacionado ao teor de CaO presente na cinza volante. Nos ensaios de resistência à tração indireta dos concretos geopoliméricos, da mesma forma que ocorreu no ensaio de compressão, houve aumento da resistência, de acordo com o aumento da idade das amostras, e diminuição, quando o teor de cinza volante foi aumentado.

Yan e Sagoe-Cretnsil (2012), sintetizaram argamassa geopolimérica à base de cinzas volantes com incorporação de um lodo residual resultante de processos de tratamento de efluentes de indústrias de reciclagem de papel. Este lodo apresentava em sua composição aproximadamente 52% de matéria orgânica. Como solução de ativação foi empregada uma mistura de NaOH e Na₂SiO₃, na razão molar SiO₂ /Na₂O = 1,5 e H₂O/Na₂O = 11.

A razão estabelecida entre areia/cinza volante e a proporção líquido (solução de ativação) / sólidos, foram normalmente fixadas em 3 e 0,2, respectivamente. Foram preparadas amostras com incorporação de 0 a 10% de lodo em substituição à areia. Observou-se que o lodo poderia absorver quantidades expressivas de água na mistura e reduzir significativamente o comportamento de fluidez da argamassa. Tal comportamento poderia estar relacionado com a composição do lodo, com alto teor de matéria orgânica residual e fibras de celulose, conhecidas por absorver rapidamente a água.

Ao contrário do que ocorre em matrizes de cimento Portland, cujo aumento da adição de lodo ocasiona aumento de retração por secagem, as matrizes geopoliméricas de lodo apresentaram diminuição da retração por secagem em 34 e 64%. A absorção de água da argamassa geopolimérica endurecida também diminuiu com o aumento do teor de lodo. Amostras com adições de 2,5 e 10 % de lodo, aos 91 dias de idade, mantiveram respectivamente 92 e 52% de resistência mecânica média em relação às amostras de controle.

Lampris, Lupo e Cheeseman (2009), utilizaram como matéria-prima, na produção de geopolímeros, lodo originado em plantas de lavagem de resíduos da construção e demolição, locais onde se tem a produção de agregados de alta qualidade, entretanto, gera-se até 80 toneladas por hora de lodo contendo finos. Para ser utilizado como precursor, este lodo foi seco a 105 ° C e finamente moído. O efeito da substituição parcial deste resíduo por metacaulim ou cinzas de combustível pulverizado também foi investigado.

Como ativadores alcalinos foram utilizados NaOH e uma solução de Na₂SiO₃ (Na₂O: 7,5-8,5%, SiO₂: 25,5-28,5%). Três séries de ensaios foram realizadas: a primeira utilizando somente o lodo, a segunda, com substituições de 20% de lodo por metacaulim, e a terceira, com substituições de 20% de lodo por cinzas de combustível pulverizado. Amostras de

geopolímeros de lodo curadas à temperatura ambiente, por 7 dias, tiveram em média resistência à compressão de 18,7 MPa, enquanto amostras curadas à 105 ° C, durante 24 horas, apresentaram resistência à compressão em torno de 40 MPa, desempenho que não foi atingido pelas demais amostras, sequer, aos 28 dias.

A substituição parcial do lodo por metacaulim ou cinzas de combustível pulverizado possibilitou aumento de resistência à compressão média de 30,5 e 21,9 MPa, respectivamente, para amostras curadas à temperatura ambiente. Neste estudo, o metacaulim empregado em substituição a 20 % de lodo era constituído de aproximadamente 34% de Al_2O_3 . Sua introdução na composição do geopolímero proporcionou um efeito triplo: aumentou a razão sólido/líquido, ajustou a relação Si/Al, melhorando as propriedades mecânicas do material, além de elevar a reatividade da mistura.

As resistências obtidas com geopolímeros de lodo foram consideradas superiores às requeridas para materiais utilizados como agregados. Contudo, a aplicação comercial de geopolymerização para o tratamento deste resíduo é restringida pela demanda de água inicial elevada, que pode ser superada através da mistura de lodo com um agente redutor de água, como o metacaulim.

Chen, Huang e Chang (2011), empregaram lodo proveniente da dragagem de reservatórios em substituição parcial a metacaulim na produção de geopolímero. O geopolímero utilizado como referência era constituído inicialmente de 30% de escória de alto forno e 70 % de metacaulim, sendo ativado alcalinamente por uma solução composta de hidróxido de sódio, silicato de sódio e água. O lodo, previamente calcinado a 850 °C durante 6 horas, foi adicionado ao geopolímero em substituições de 50%, 70% e 100% ao metacaulim.

Nas condições ótimas de solução alcalina, os geopolímeros com substituições de 50, 70 e 100% de metacaulim por lodo apresentaram, aos 28 dias de idade, resistência à compressão de 77,7, 61,4 e 46,1 MPa, respectivamente, enquanto o geopolímero à base de metacaulim atingiu 92,4 MPa. Quando o efeito da razão água/aglomerante foi investigado, aos 91 dias de idade, até mesmo o geopolímero produzido com 100% de lodo apresentou resistência à compressão superior à do geopolímero de metacaulim: cerca de 132 MPa para 2 razões consideradas ótimas, enquanto o geopolímero de metacaulim apresentou 116,4 MPa.

Observou-se que para os geopolímeros contendo lodo, quanto menor a razão água/aglomerante, maior a resistência à compressão. Adicionalmente, constatou-se que nas idades iniciais, o geopolímero à base de metacaulim apresentava maior resistência que os geopolímeros com as substituições de metacaulim por lodo. Por outro lado, os geopolímeros

contendo lodo continuavam a ganhar resistência à compressão significativa, mesmo após os 28 dias de idade, diferentemente do de metacaulim, cuja resistência verificada nas idades iniciais não sofreu alterações muito representativas.

Também verificou-se que a resistência à compressão dos geopolímeros à base de lodo pôde ser melhorada com a agitação. Quanto maior o tempo de agitação, maior a resistência obtida, e quanto maior o percentual de substituição de metacaulim por lodo, maior o tempo de agitação necessário para melhorar a resistência do geopolímero. Quanto às temperaturas de cura, acima de 23 °C, estas só foram benéficas à idade de 3 dias para os geopolímeros com 50 e 70% de lodo. O geopolímero produzido com 100% de lodo, quando curado a temperaturas elevadas, teve seus resultados prejudicados em todas as idades.

Os resultados obtidos permitiram concluir que geopolímeros produzidos à base de lodo proveniente da dragagem de reservatórios podem ser utilizados na produção de argamassas de elevada resistência mecânica e de boa trabalhabilidade.

2.2.3 Geopolímeros produzidos à base de lodo de ETA

Mendonça (2007), utilizou quatro tipos de resíduos como precursores de geopolymerização: lama de água (resíduo do tratamento de água para abastecimento público), pó de aspiração (resíduo do processo de produção de agregados de argila expandida), lama de granito (resíduo do corte e serragem de granito), e areia de fundição (resíduo da fundição de peças ferrosas). Os dois primeiros resíduos foram usados como ligantes e os dois últimos como agregados. O ativador principal empregado foi o NaOH e de forma complementar, o Na₂SiO₃. No que diz respeito à quantidade relativa de ativador, o desempenho foi melhor com a relação líquido/sólido inferior (0,27). Foram preparadas amostras com cada resíduo de forma isolada e também misturados.

Dentre os resíduos empregados, constatou-se que as lamas de filtração de água apresentavam elevada reatividade, tanto antes mas sobretudo após a calcinação a 1000° C por 2 horas, além disso este resíduo exibiu uma razoável variabilidade composicional, exigindo intenso trabalho de mistura/ homogeneização. Conjecturou-se que a reatividade deste resíduo se devia essencialmente à elevada concentração de óxido de cálcio ou hidróxido de cálcio, induzindo à formação de compostos C-S-H. As quantidades de ativador seriam as mesmas para todas as amostras, mas para as misturas nas quais se fez o uso de lamas de água calcinadas, devido à presença de cal neste resíduo, exigiu-se o aumento da quantidade de

ativador para possibilitar a mistura dos componentes.

Observou-se uma grande absorção de líquido por parte de alguns materiais, em particular as lamas de água calcinadas. Foi necessário usar excesso de ativador, o que causou uma extensa formação de sais na superfície das amostras, demandando a cura controlada. As condições de cura consideradas ótimas foram de 98% de umidade relativa e 65° C, por 48 horas. Quanto ao tipo de ativador alcalino, a solução de silicato de sódio com hidróxido de sódio a 12 molar, na relação de 1:2, mostrou-se a mais eficaz.

Verificou-se que a introdução de lamas de água calcinadas favoreceu o endurecimento e aumentou a resistência à compressão. Os melhores resultados de resistência à compressão obtidos neste estudo foram de 15 MPa, o que probabilita a utilização dos materiais desenvolvidos em funções não estruturais. E nos ensaios de lixiviação foi obtido um resultado interessante, assim como acontece nas zeólitas naturais ou processadas, houve indicações de retenção de crômio na matriz geopolimérica, confirmando a viabilidade técnica da geopolimerização em remediação ambiental.

Waijarean, Asavapisit e Sombatsompop (2014), investigaram a utilização de lodo de ETA como matéria-prima fonte de aluminossilicatos para sintetizar geopolímeros. Com uma razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,78$, a composição do resíduo foi considerada adequada para tal finalidade. O objetivo desta pesquisa foi desenvolver novos materiais de cimentação à base de lodo de ETA como alternativa para a gestão de resíduos, com aplicação, por exemplo, na imobilização de lodos contendo metais pesados, possibilitando a solidificação e eliminação segura destes resíduos quando enviados para o aterro.

O ativador geopolimérico utilizado nesta pesquisa foi o NaOH, na razão molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 0,25$. Foram sintetizadas amostras geopoliméricas, utilizando como matéria-prima, lodo de ETA seco em estufa a 110 ° C por 24 horas, e lodo de ETA calcinado a 600, 800 e 900 ° C durante 1 hora. As amostras foram curadas à temperatura ambiente, caracterizadas por DRX, FTIR e MEV, e a resistência à compressão das mesmas foi avaliada nas idades de 7, 14, 28 e 60 dias. Os resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão revelaram que o lodo não calcinado só desenvolveu resistência mecânica após os 60 dias de idade (0,76 MPa), pois sem tratamento térmico não ocorreu a desidroxilação da haloisita e nem a formação de geopolímero nas idades iniciais.

Com o lodo calcinado a 600 ° C, o processo de desidroxilação não foi completo, causando menor resistência em todos os períodos de cura. O mesmo aconteceu em temperatura acima de 800 ° C, pois sob tais condições, ocorreu a recristalização do material,

levando à formação de mulita, que é menos reativa. O lodo calcinado a 800 ° C foi o que apresentou melhores resultados (cerca de 9 MPa aos 28 dias de idade) e por isso e foi selecionado para receber adições de 30% e 50% em peso de lodo galvanizado, contendo metais pesados.

Constatou-se que a resistência das amostras diminuía a medida que se aumentava as proporções de lodo galvanizado, o que poderia estar relacionado à diminuição do conteúdo de lodo de ETA e NaOH na mistura. Além disso, os metais pesados presentes no lodo galvanizado, sob condições altamente alcalinas, sofreram hidrólise, e por sua vez, precipitaram na superfície da matéria-prima ou reagiram com íons de Si e Al dissolvidos, provenientes do lodo de ETA, em vez de formar uma rede de aluminossilicato, o que prejudicou as reações de geopolimerização.

Suksiripattanapong *et al.* (2015a), produziram geopolímero utilizando uma combinação de lodo de ETA e cinza volante. O lodo foi empregado como agregado, a cinza volante como material precursor e uma mistura de Na₂SiO₃ e NaOH como ativador alcalino líquido “L”. Investigou-se o efeito de certos fatores que influenciam a resistência à compressão de geopolímeros, tais como: a proporção entre os ingredientes (a razão ativador/cinza volante e a razão Na₂SiO₃/NaOH no ativador), as condições de cura por aquecimento (temperatura e duração – expressa em hora), bem como o tempo de cura (expresso em dia).

A razão lodo/cinza volante foi fixada em 70:30, e as razões Na₂SiO₃ /NaOH avaliadas foram de 100: 0, 90:10, 80:20, 70:30 e 50:50. As amostras foram aquecidas a 65, 75 e 85 °C, respectivamente, por 24, 48, 72, 96 e 120 horas. Após o aquecimento, as amostras ainda foram curadas à temperatura ambiente (27-30 °C) até o rompimento. A resistência à compressão das amostras foi medida aos 7, 14, 28, 60 e 90 dias de cura.

Os resultados mostraram que a proporção dos ingredientes ideal para a fabricação do geopolímero se obteve com a razão Na₂SiO₃/NaOH de 80:20 (ativador) e a relação ativador/cinza volante de 1,3, independentemente da temperatura e do tempo de cura. Quanto à cura por aquecimento, constatou-se que os parâmetros mais adequados são de 75 °C durante 72 horas. Nestas condições, a resistência do geopolímero produzido alcançou em torno de 20 MPa. Concluiu-se que os lodos de tratamento de águas podem ser usados de forma sustentável como agregados alternativos na fabricação de unidades geopoliméricas de alvenaria.

Suksiripattanapong *et al.* (2015b), utilizaram uma combinação de lodo de ETA e cinzas volantes no desenvolvimento de um material de construção geopolimérico leve. O lodo de ETA foi aproveitado como agregado e as cinzas volantes como material precursor. O

ativador alcalino líquido “L” constituiu-se de uma mistura de Na_2SiO_3 e NaOH . A proporção lodo de ETA/ cinzas volantes foi fixada em 70:30. Introduziu-se espuma de ar no material a fim de reduzir seu peso específico.

O material assim produzido foi denominado geopolímero leve celular – GLC. Com o auxílio de MEV, foram investigados os fatores capazes de interferir no peso específico e na resistência do GLC fabricado. Estes fatores incluem a proporção dos ingredientes da mistura (o teor de ar, o teor de “L” e a razão $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$), a duração da cura por aquecimento (expressa em hora, com a temperatura previamente fixada em $65\text{ }^\circ\text{C}$) e o tempo de cura (expresso em dia).

Foram moldadas amostras de GLC para análise do peso específico e da resistência deste material. Tais amostras foram aquecidas a $65\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24, 48, 72, 96 e 120 horas. Após este processo, foram curadas a temperatura ambiente ($27\text{-}30\text{ }^\circ\text{C}$). O peso específico e a resistência das amostras foram medidos após 7, 14, 28, 60 e 90 dias de cura. As condições ideais para a preparação do GLC foram alcançadas com a razão $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 80:20$ no ativador alcalino e quando a cura por aquecimento (fixada em $65\text{ }^\circ\text{C}$) se deu durante 72 horas, independentemente do teor de ar.

Quando a duração de aquecimento foi superior a 72 horas, a resistência do GLC diminuiu, pois um período de aquecimento mais prolongado gerou microfissuras induzidas pela perda do fluido dos poros, causando a diminuição de sua resistência. Após 7 dias de cura, não foi observado aumento significativo na resistência do GLC produzido nas condições ideais, visto que a cura por aquecimento estimulou a geopolimerização e a resistência final do material pôde ser alcançada precocemente, entre 15 e 20 MPa (para 0, 100 e 200% de teor de ar). Concluiu-se que o lodo de ETA, tradicionalmente enviado para aterros sanitários, pode ser utilizado como agregado no desenvolvimento de geopolímero leve celular.

Horpibulsuk *et al.* (2015), empregando ciclos de molhagem e secagem, avaliaram a durabilidade de um geopolímero produzido com uma combinação de lodo de ETA e cinza volante. O lodo de ETA foi introduzido como agregado, a cinza volante como precursor e uma mistura de Na_2SiO_3 e NaOH como ativador alcalino. Como sugerido por Suksiripattanapong *et al.* (2015a), a razão lodo: cinza volante foi fixada em 70:30 e as relações $\text{Na}_2\text{SiO}_3:\text{NaOH}$ analisadas foram de 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 50:50. Após a moldagem, amostras deste geopolímero foram submetidas a cinco diferentes temperaturas de cura: temperatura ambiente ($27\text{-}30\text{ }^\circ\text{C}$), 65, 75, 85, e $95\text{ }^\circ\text{C}$, durante 24, 48, 72, 96, e 120 horas.

Em seguida, foram ainda curadas à temperatura ambiente até a ocasião do ensaio

resistência à compressão. O melhor desempenho do geopolímero sintetizado foi alcançado nas razões ativador: cinza volante = 1,6 e nas proporções Na_2SiO_3 : NaOH de 90:10. Por isso, tais parâmetros foram adotados na formulação das amostras empregadas no ensaio de durabilidade. Visando aferir o desempenho deste geopolímero, outros dois tipos de cimento foram produzidos, sendo um deles preparado com substituição de 9, 20, e 30% de lodo de ETA por cimento Portland – produto denominado lodo-cimento. Foram avaliados os efeitos de 1, 3, 6, 9 e 12 ciclos de molhagem-secagem na durabilidade dos três materiais.

Enquanto o geopolímero de lodo e cinza volante, produzido nas condições ideais e curado à temperatura ambiente, obteve resistência em torno de 4 MPa, após 12 ciclos de molhagem-secagem, o lodo-cimento, contendo 30% cimento Portland, exibiu resistência praticamente nula. O baixo desempenho do lodo-cimento foi relacionado à presença de alumínio no lodo. O alumínio estaria retardando a hidratação do cimento, por isso a resistência do material era essencialmente a mesma, ainda que o teor de cimento Portland aumentasse. Em termos de resistência e durabilidade, verificou-se que seria mais vantajoso empregar o lodo de ETA como matéria-prima geopolimérica do que combiná-lo ao cimento Portland.

Nimwinya *et al.* (2016), utilizaram uma mistura de lodo de ETA calcinado e cinzas de casca de arroz (CCA) como material precursor no desenvolvimento de um ligante geopolimérico leve. Como ativador alcalino empregaram uma combinação de NaOH e Na_2SiO_3 . Foram investigados os efeitos da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e da temperatura de cura na densidade, na resistência mecânica e no tempo de pega da pasta geopolimérica.

Na preparação da pasta geopolimérica, os materiais em pó, lodo calcinado e CCA, foram misturados à solução alcalina na razão sólido/líquido = 1,0. Na moldagem das amostras empregou-se as seguintes proporções de lodo/ CCA: 100: 0, 85:15, 70:30, 60:40 e 50:50. A composição química majoritária dos materiais precursores, expressa em óxidos, era: no lodo calcinado = 58,99% de SiO_2 e 24,64 % de Al_2O_3 ; e na CCA = 89,17 % de SiO_2 e 0% de Al_2O_3 .

As amostras preparadas foram submetidas a dois tipos de cura: à temperatura ambiente e à 60 °C. Aos 7 dias de idade, todas foram submetidas a ensaio de resistência à compressão simples. A temperatura de cura de 60 °C e razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}$ influenciaram diretamente na densidade, no tempo de início e fim de pega e na resistência mecânica da pasta geopolimérica. Dentre estas três variáveis, a densidade, considerada 3 vezes menor que a do Cimento Portland Ordinário – CPO, foi a menos influenciada. Até na proporção lodo/ CCA de 70:30, a densidade foi praticamente a mesma.

Já o tempo de início e fim de pega e a resistência mecânica da pasta, foram bastante

influenciados pelo teor de Al_2O_3 , que diminuía à medida que se aumentava a proporção de CCA na mistura, o que prolongava o tempo de início e fim de pega, e ao mesmo tempo, reduzia o desempenho mecânico da pasta. No ensaio de resistência à compressão simples, os melhores resultados foram obtidos nas proporções lodo/ CCA de 70:30, em torno de 17 MPa, para a cura à temperatura ambiente; e 60:40, aproximadamente 25 MPa, para a cura à 60 °C. A mistura com 0% de lodo e 100% de CCA, curada à temperatura ambiente, não desenvolveu resistência mecânica e seu fim de pega passou de 24 horas.

As razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, correspondentes aos melhores resultados de resistência à compressão, eram 4,9 e 5,9, respectivamente. Observou-se na literatura que a razão ótima $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ encontrava-se entre 3 e 3,8, isto para geopolímeros de metacaulim. A diferença na razão ótima $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de um material para o outro, foi relacionada ao fato de, possivelmente, a sílica e a alumina presentes no metacaulim constituírem-se de fase amorfa.

Nas condições ótimas de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a resistência à compressão simples da pasta geopolimérica atendeu aos requisitos mínimos para CPO. A produção de geopolímeros, utilizando lodo de ETA calcinado e CCA, mostrou-se uma alternativa atraente para a destinação destes resíduos, sob as perspectivas econômicas e ambientais, se comparada aos custos com transporte para aterros. E a pegada de carbono para a produção deste produto foi considerada 2,4 vezes menor que a do CPO.

2.3 Efeito do beneficiamento do lodo nas propriedades do produto final

Sabe-se que a composição do lodo de ETA é bastante influenciada pelo solo da região (ANDREOLI *et al.*, 2006a; CORDEIRO, 2001), tanto que em diversas pesquisas, a caulinita, principal componente de argilas caulínicas, foi identificada como fase mineral presente neste resíduo (GASTALDINI, *et al.*, 2015; HOPPEN *et al.*, 2005, 2006; MONTEIRO *et al.*, 2008; PAIXÃO *et al.*, 2008; RODRIGUES; HOLANDA, 2013, 2015; TEIXEIRA *et al.*, 2006, 2011; VIEIRA; MARGEM; MONTEIRO, 2008; OWAID; HAMID; TAHA, 2014; VITORINO; MONTEIRO; VIEIRA, 2009).

A caulinita possui uma estrutura laminar de silicato relativamente simples com duas camadas e apresenta a fórmula $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, onde a camada tetraédrica de sílica, representada por $(\text{Si}_2\text{O}_5)_2^-$ é tornada eletricamente neutra por uma camada adjacente de $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ (CALLISTER JR, 2013), como pode ser visto na Figura 10.

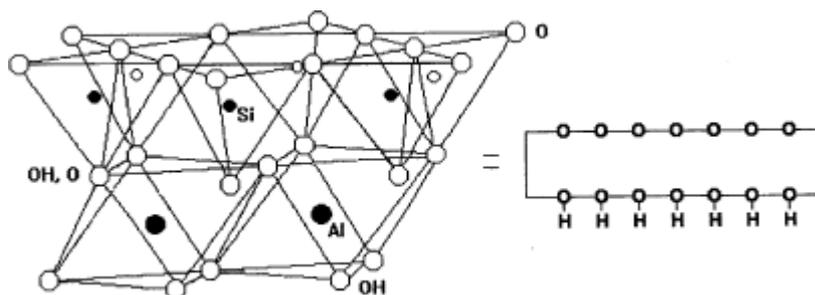
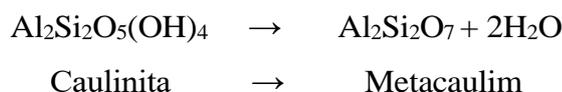


Figura 10 – Representação da estrutura da caulinita - $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

Fonte: Gardolinski; Wypych; Cantão, 2001

Esta estrutura cristalina, quando sujeita a tratamento térmico sob elevadas temperaturas, tem o seu arranjo atômico desordenado, pela remoção dos grupos de hidroxilas, processo denominado desidroxilação. Como resultado, a caulinita transforma-se em um material amorfo, a metacaulinita ou metacaulim (FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011; SABIR; WILD; BAI, 2001; RASHAD, 2013). Tal processo pode ser representado simplifiadamente pela seguinte reação química (REDFERN, 1987):



Quando a caulinita é submetida à calcinação sob temperaturas acima de 400 °C, o processo de desidroxilação decorrente é irreversível, envolvendo a perda de OH constitucional (REDFERN, 1987, adaptado). Trabalhos de revisão conduzidos por Rashad (2013), e Sabir, Wild e Bai (2001), evidenciam que a temperatura ideal para a obtenção de metacaulinita está situada entre 600 e 850 °C. O tempo pode variar de horas a segundos (calcinação Flash), dependendo do tipo de forno utilizado. A calcinação abaixo de 700 °C resulta em uma metacaulinita menos reativa, que apresenta caulinita residual, enquanto a calcinação acima de 850 °C induz a recristalização da metacaulinita, acarretando no declínio de sua reatividade.

Estas constatações também são válidas para aplicações em geopolímeros, isto é, são consideradas ideais as temperaturas situadas entre 700 e 800 °C para a calcinação de argilas caulínicas a serem usadas como precursor geopolimérico (DAVIDOVITS, 1999). Davidovits (2016), em um forno específico, obteve uma metacaulinita altamente reativa pela calcinação de argila caulínica a 750 °C por 3 horas, sendo esta a primeira matéria-prima geopolimérica.

A metacaulinita ou metacaulim, é um material pozolânico, bastante empregado na construção civil, em substituição parcial ao cimento Portland em pastas, argamassas e

concretos. Além de contribuir para a redução de impactos ambientais, pois seu processo produtivo, se comparado ao do cimento Portland, é menos agressivo ao meio ambiente, a adição desta pozolana visa principalmente o combate à formação de hidróxidos de cálcio e seus efeitos deletérios em matrizes cimentícias. Sua adição, portanto, proporciona aos materiais propriedades aprimoradas (BARATA; DAL MOLIN, 2002; FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011; LACERDA, 2005; MEJÍA DE GUTIÉRREZ *et al.*, 2004; RASHAD, 2013; REZENDE *et al.*, 2012; SABIR; WILD; BAI, 2001; SOUZA, 2003; TIRONI *et al.*, 2013).

Tironi *et al.* (2013), verificaram que a atividade pozolânica de argilas calcinadas depende do tipo e da quantidade, tanto dos minerais argilosos, quanto das impurezas presentes na composição destes materiais, bem como do tratamento térmico ao qual são submetidas e da superfície específica posterior a tal processo. Para eles, elevada superfície específica das argilas calcinadas estaria associada a sua respectiva capacidade de esgotar o hidróxido de cálcio rapidamente. A superfície específica destas pozolanas também exerceria grande influência sobre a atividade pozolânica de curto prazo, enquanto a atividade de longo prazo teria relação com a composição química e mineralógica das fases amorfas presentes nas argilas calcinadas.

A presença de caulinita no lodo permite sugerir que um processo de calcinação pode transformá-lo em uma pozolana artificial, como a metacaulinita obtida pela calcinação de argilas caulínicas. E algumas pesquisas já mostraram que o processo de calcinação confere ao lodo de ETA propriedades pozolânicas (GASTALDINI *et al.*, 2015; OWAID; HAMID; TAHA, 2014; TANTAWY, 2015), além de eliminar a matéria orgânica presente em sua composição, associada a efeitos deletérios verificados em produtos formulados com adições deste resíduo.

Se por um lado problemas associados à baixa reatividade, à presença de matéria orgânica e ao excesso de umidade do lodo de ETA podem ser solucionados com a adoção de tratamento térmico, por outro lado, o emprego de moagem mecânica pode conferir uniformidade à morfologia irregular das partículas deste resíduo, proporcionando-lhe melhor desempenho como matéria-prima.

Tanto nas aplicações em substituição parcial ao cimento Portland quanto em geopolímeros, resultados mais satisfatórios foram obtidos ao utilizar o lodo de ETA beneficiado, principalmente por calcinação e moagem. Rodríguez *et al.* (2010), ao adicionarem lodo de ETA, sem nenhum tratamento térmico, em substituição parcial ao

cimento Portland em argamassa, observaram uma diminuição significativa na resistência mecânica das amostras contendo percentuais de lodo, o que estaria, talvez, relacionada com a matéria orgânica presente no lodo.

Neste estudo também realizou-se um teste para avaliar a capacidade pozolânica do lodo de ETA, porém, os resultados obtidos não foram conclusivos sobre a possível adequação deste material como adição pozolânica ativa. Em estudos similares aos seus, porém com o emprego de lodo de esgoto incinerado (cinzas), Rodríguez *et al.* (2010), verificaram que resultados mais satisfatórios foram obtidos. Para eles, o procedimento de incineração estaria eliminando a matéria orgânica e destruindo estruturas cristalinas do lodo, gerando uma pozolana artificial, proporcionando melhores resultados.

Rodrigues e Holanda (2013), ao incorporarem lodo de ETA em tijolos solo-cimento, verificaram a diminuição da resistência mecânica dos corpos cimentícios, e relacionaram tal resultado, dentre outros fatores, à elevada proporção de matéria orgânica presente na amostra, de 25,85%. O incremento de matéria orgânica, decorrente da adição de lodo, tendia a influenciar negativamente as reações de hidratação do cimento, causando a diminuição de resistência mecânica dos corpos de prova.

Vitorino, Monteiro e Vieira (2009), realizaram a incorporações de três tipos de resíduos gerados em ETA em massa cerâmica argilosa, nas proporções de 0, 3, 5, 7 e 10% em peso. Corpos de prova cilíndricos foram confeccionados e queimados a uma temperatura de 700 ° C. Devido à combustão de matéria orgânica e a eliminação de água de constituição da caulinita, ocorreu uma perda significativa de massa nos resíduos, acarretando mais porosidade à cerâmica com incorporações de lodo. Esta característica dos lodos de ETA geralmente induz ao aumento de absorção de água e à queda da resistência mecânica da cerâmica argilosa.

Teixeira *et al.* (2011), ao incorporarem lodo de ETA na produção de materiais cerâmicos, observaram o aumento da absorção de água e a diminuição concomitante da massa específica aparente e da resistência à flexão das amostras. Associaram estes efeitos principalmente à concentração elevada de matéria orgânica no lodo (29%), o que estaria aumentando a porosidade do material durante a queima.

Vieira, Margem e Monteiro (2008), também realizaram incorporações de 0 e 10% em peso de lodo de ETA em massa cerâmica, dando enfoque à avaliação microestrutural do material produzido e queimado a 700 ° C. Foi observado, em micrografia obtida por meio de MEV, que a adição de lodo de ETA agravou os defeitos microestruturais da cerâmica argilosa, o que se deveu à elevada perda de massa do lodo, também relacionada à combustão de matéria

orgânica durante o processo de queima do material. Sugeriu-se calcinar previamente o lodo a fim de reduzir sua perda de massa e minimizar seu efeito deletério quando incorporado à massa cerâmica.

Paixão *et al.* (2008), estudaram os efeitos da adição de lodo de ETA nas características físicas de uma massa de cerâmica vermelha. Observaram que incorporação de até 10 % em peso de lodo acarretou a diminuição da resistência à flexão e o aumento da absorção de água e da porosidade aparente do material investigado. Visando aumentar a resistência mecânica da cerâmica, os autores beneficiaram o lodo por meio de calcinação e moagem, antes de adicioná-lo ao produto.

Como esperado, a massa cerâmica com adição de lodo calcinado, apesar de exibir uma resistência 22% menor do que a de amostras sem adição de lodo, apresentou maior resistência à flexão do que o material produzido com adição de lodo bruto. Neste estudo, empregou-se os processos de moagem e calcinação separadamente, mas sugeriu-se, com base nos resultados obtidos, que a realização conjunta destes processos poderia resultar em desempenho mecânico superior e proporcionar o aumento da fração máxima de lodo a ser incorporada na massa argilosa.

Quando submetidas a tratamento térmico as partículas de materiais argilosos tendem a se aglomerar (FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011). Nesse contexto, a adoção de moagem mecânica pode ser vantajosa para desagregá-las, expondo-as à dissolução. Sabe-se que a taxa de solubilidade do precursor geopolimérico é bastante influenciada pela finura e superfície específica de suas partículas. Quando o precursor geopolimérico apresenta partículas finamente graduadas, com elevadas superfícies específicas, sua dissolução ocorre mais rapidamente, proporcionando ao produto final um tempo de endurecimento mais rápido, maior resistência à compressão, e uma microestrutura mais homogênea (WENG *et al.*, 2005).

Rahier, Denayer e Van Mele (2003), ao estudarem o efeito do tamanho da partícula de metacaulinita na cinética de reação de polímeros inorgânicos sintetizados sob baixa temperatura, concluíram que a taxa de reação aumentava com a redução do tamanho da partícula. Contudo, isto foi considerado válido para partículas de até cerca de 2 μm , equivalente a uma superfície específica em torno de 14 m^2/g . Para superfícies específicas mais elevadas, tal influência tornou-se pequena.

É importante salientar que partículas muito finas, de elevada superfície específica, como as de metacaulim, nem sempre causam efeitos benéficos ao produto final (PROVIS; DUXSON; VAN DEVENTER, 2010). Uma das desvantagens associadas a tais

características é o aumento da demanda de água e a consequente redução da trabalhabilidade do produto. Por isso, ao recorrer à moagem mecânica, é conveniente realizar previamente um estudo das características do material a ser cominuído, além de verificar se há uma real necessidade de adotar este procedimento.

Pan *et al.* (2003), utilizaram a moagem em moinho de bolas para ajustar a finura de cinzas de lodo de esgoto (CLE), no intuito de proporcionar melhor desempenho à argamassa produzida com adição de 20% deste material, em substituição ao cimento Portland. A substituição parcial de cimento Portland por CLE em argamassa, apresenta certas desvantagens, tais como: menor atividade pozolânica, maior demanda de água e problemas com a trabalhabilidade. Estes últimos estariam associados à morfologia porosa e irregular da CLE.

Na tentativa de solucionar tais desvantagens, foram realizados estudos de moagem e investigou-se a influência da finura da CLE na atividade pozolânica, bem como na trabalhabilidade e na resistência à compressão da argamassa. Com a moagem, além da diminuição do tamanho da partícula, a forma originalmente da CLE variou de irregular para mais esférica. Observou-se que o tempo prolongado de moagem, 360 minutos, favoreceu o reaparecimento de partículas maiores, demonstrando que períodos menores são mais adequados para tal procedimento.

Foi constatado que o aumento da finura da CLE correspondeu ao respectivo aumento da atividade pozolânica, da trabalhabilidade e da resistência à compressão da argamassa produzida. Tais resultados evidenciaram a moagem da CLE como método eficaz para melhorar propriedades de argamassa com adição deste material.

Weng *et al.* (2005), verificaram que a disponibilidade de Al, obtida com o emprego de moagem mecânica da matéria-prima, pode ter influência positiva nas propriedades de geopolímeros. Neste estudo, uma metacaulinita, utilizada como precursor, foi progressivamente moída. O aumento da área superficial específica do precursor, que variou de 15,67 m²/g, sem moagem, para 25,55 m²/g, na moagem mais prolongada (4 horas), implicou no respectivo aumento de sua solubilidade. Como resultado, o aluminato, presente na composição da metacaulinita, apresentou melhor taxa de dissolução, proporcionando ao geopolímero produzido um tempo de pega mais rápido, maior resistência à compressão e microestrutura mais homogênea.

Chen, Huang e Chang (2009), estudaram os efeitos da temperatura de calcinação e da finura das partículas de um lodo proveniente da dragagem de reservatórios de água, visando

o aproveitamento deste resíduo como precursor geopolimérico. Foi observado que as amostras produzidas com lodo calcinado a 850 °C durante 6 horas apresentaram o maior resultado de resistência à compressão. As amostras produzidas com lodo calcinado a temperaturas inferiores e superiores a esta exibiram menor resistência mecânica. O geopolímero produzido com lodo calcinado a 850 °C apresentou 56,2 MPa de resistência à compressão ao 28 dias de idade.

Quanto à influência da finura das partículas de lodo na resistência do geopolímeros, constatou-se que se estas forem muito finas, a resistência do geopolímero diminui, pois nessas condições absorvem mais água, causando a diminuição da trabalhabilidade da pasta geopolimérica, conduzindo à formação de alguns defeitos microestruturais e vazios. Na maior resistência obtida, 56,8 MPa aos 91 dias, a superfície específica do lodo era de 6742 cm²/g.

Todos estes estudos sugerem que a combinação da calcinação à moagem mecânica pode agregar qualidade aos produtos fabricados à base de lodo de ETA, além de viabilizar a introdução de maiores proporções deste resíduo como matéria-prima, tornando evidente a importância de beneficiá-lo previamente. No presente trabalho, os processos adotados no beneficiamento do lodo de ETA tiveram como objetivo torná-lo uma matéria-prima mais reativa, capaz de proporcionar melhor desempenho ao produto final – uma argamassa geopolimérica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de produção das argamassas geopoliméricas seguiu parcialmente procedimentos estabelecidos em patentes de domínio público (DAVIDOVITS, 1982; DAVIDOVITS; SAWYER, 1985; DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS; DAVIDOVITS, N., 1994; DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVITS, R., 2005).

Com base na composição elementar do lodo calcinado, foram estabelecidas as razões molares entre os componentes da mistura. Visando obter produtos que apresentassem, ao mesmo tempo elevada resistência mecânica, trabalhabilidade e viabilidade econômica, diversos testes foram realizados. A formulação adotada na produção das argamassas geopoliméricas, foi a que apresentou melhor desempenho, considerando estes três quesitos simultaneamente.

3.1 Materiais

3.1.1 Materiais precursores

- Fonte de sílica e alumina: lodo de ETA

O lodo utilizado como matéria-prima neste trabalho foi gerado e cedido pela Estação de Tratamento de Água do Programa Águas para Manaus – PROAMA, componente do sistema de abastecimento de água da cidade. Quando esta pesquisa foi iniciada, a ETA PROAMA era gerenciada pelo Governo do Estado, através da Companhia de Saneamento do Amazonas – COSAMA, e realizava a adução de água bruta basicamente do Rio Negro, que esporadicamente recebia influência do Rio Solimões.

As características destes mananciais são determinantes na composição do lodo gerado na ETA. Com a finalidade de avaliar a influência da sazonalidade dos mananciais de captação nas características do referido resíduo, no decorrer deste trabalho foram realizadas três coletas de lodo, ao longo de 16 meses. Em duas ocasiões, o lodo foi coletado em períodos nos quais a água bruta captada era essencialmente proveniente do Rio Negro. Já na terceira ocasião, as características da água bruta estavam sob influência do Rio Solimões. O material coletado na primeira ocasião foi utilizado apenas em estudos preliminares.

Neste trabalho, foram produzidas duas argamassas geopoliméricas diferentes: uma utilizando lodo proveniente do Rio Negro e outra empregando o lodo sob influência do Rio Solimões. Estes resíduos foram submetidos a processos de beneficiamento, sendo transformados em cinzas, as quais foram usadas na produção das argamassas geopoliméricas,

como material fonte de sílica e alumina. Mais adiante, constam as metodologias empregadas no beneficiamento do lodo.

- Fonte adicional de cálcio

Como fonte adicional de cálcio foi utilizado cimento Portland – CP III 40 RS, marca Mizu, concedido pela empresa produtora localizada em Manaus. Este cimento foi escolhido por ser à base de escória de alto forno, pois tal resíduo, quando adicionado à composição de geopolímeros, age acelerando o tempo de pega do material, além de melhorar a resistência à compressão do produto final (DAVIDOVITS; SAWYER, 1985; DAVIDOVITS, 2002, 2013).

Em locais onde haja disponibilidade de escória de alto forno, esta poderá ser usada diretamente como fonte de cálcio. Bigno (2008), utilizou, como fonte de óxidos de cálcio na produção de geopolímeros, além de escória granulada de alto-forno, cascas de ovo calcinadas, demonstrando que é possível produzir geopolímeros sem nenhuma adição de cimento Portland. Na Tabela 2 consta a composição química do CP empregado, expressa em óxidos.

Tabela 2 – Composição elementar expressa em óxidos do cimento Portland utilizado como fonte de cálcio nas argamassas

| Óxidos (peso %) | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | TiO ₂ | MgO | CaO | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Outros |
|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------|-------|-------------------------------|-----------------|--------|
| CP III 40 RS | 22,26 | 6,45 | 3,18 | 0,92 | 0,40 | 3,50 | 59,44 | 0,28 | 2,96 | 0,62 |

3.1.2 Agregado

- Agregado miúdo

Uma areia comercial da região, de granulometria média, retida em peneira da ABNT n° 50 – 300 µm, foi utilizada como agregado. Além de atuar no combate à retração do material, a adição de areia reduziu o custo do produto final.

3.1.3 Solução alcalina ativadora

O lodo de ETA calcinado, utilizado nesta pesquisa, apesar de ser rico em Si e Al, adequado para a fabricação de cimento, por si só não apresenta características de um material ligante. Mas tal característica pode ser obtida pelo emprego de um composto altamente

alcalino, que nos geopolímeros tem a função de desencadear a dissolução dos precursores.

O meio empregado para proporcionar a dissolução dos componentes secos das argamassas foi uma solução de silicato de potássio, composta de hidróxido de potássio (Potassa Cáustica, marca Mawin), sílica industrial (Microsilica Grade 920 ASTM, marca Elkem) e água proveniente da rede abastecimento de água de Manaus. Na Tabela 3 contam as composições químicas da potassa (KOH) e da sílica utilizadas.

Tabela 3 – Composição elementar, expressa em óxidos, dos componentes da solução alcalina

| Óxidos (% peso) | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | CaO | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Outros |
|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------------------------|-----------------|--------|
| Sílica | 87,37 | 0,60 | 3,00 | 2,71 | 2,63 | 0,72 | 0,38 | 1,17 | 1,42 |
| KOH | - | - | - | 99,62 | - | - | 0,22 | | 0,16 |

3.2 Procedimentos adotados no beneficiamento do lodo de ETA

Quando coletado na ETA, o lodo apresentava-se bastante úmido. Para se tornar uma matéria-prima adequada para a fabricação de geopolímeros, necessitou ser submetido a uma série de procedimentos físico-químicos, especificados a seguir.

3.2.1 Secagem em estufa

Na secagem do lodo foi utilizada uma estufa, marca CIENLAB, modelo CE 220/81, do Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN), do Instituto Federal do Amazonas (Figura 11). Observou-se na literatura que a temperatura comumente empregada neste procedimento situava-se entre 100 e 110 ° C, por um período de 24 a 48 horas. Na presente pesquisa, o lodo, quando submetido à secagem a 100 ° C por 24 horas, tornou-se um material extremamente rígido, o que dificultava sua posterior moagem.

Com o objetivo de estimar o tempo ideal para retirar o excesso de umidade presente no lodo, sem torná-lo demasiadamente rígido, reduzindo ainda o consumo de energia elétrica, foram realizados testes utilizando um analisador de umidade, marca SHIMADZU, modelo MOC63u, do Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN), do Instituto Federal do Amazonas (Figura 12). Após cada ciclo de secagem em estufa, submetia-se uma amostra do material seco à análise de umidade.



Figuras 11 e 12 – Estufa e analisador de umidade, respectivamente.

Dessa forma, foi possível fixar o tempo e a temperatura adequados para este procedimento em 110 °C por 8 horas, pois sob tais condições, a amostra de lodo seco submetida à análise apresentou apenas 6,3% de umidade, e o nível de dureza do material foi considerado adequado para o processo de moagem mecânica.

Para estimar o rendimento médio obtido neste processo, procedeu-se a pesagem do lodo, em balança analítica, antes e após a secagem em estufa. Este procedimento foi repetido por 5 vezes e realizado utilizando o lodo proveniente do Rio Negro. O rendimento médio obtido foi de 27%. O aspecto do lodo, antes e após a secagem em estufa, pode ser visualizado na Figura 13.

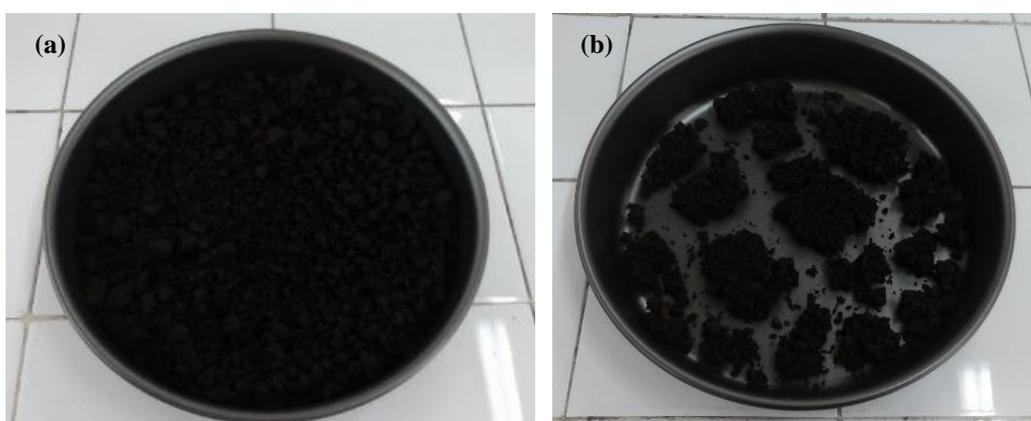


Figura 13 – (a) lodo “como recebido” e (b) lodo seco em estufa.

3.2.2 Moagem

Este procedimento foi realizado visando obter partículas gradualmente adequadas à finalidade desejada, cujos efeitos nas propriedades do produto final fossem os melhores possíveis. O lodo “como recebido” era composto basicamente de partículas coloidais, porém, quando submetido à secagem em estufa, suas partículas se agregaram, adquirindo um aspecto de pequenas rochas. Para desagrega-las novamente, o lodo devidamente seco, foi submetido à moagem mecânica, realizada em um moinho de bolas cerâmico universal, do Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN), do Instituto Federal do Amazonas, com capacidade de 7,5 litros, fabricado para atingir velocidades, expressas em rpm (rotação por minuto) entre 38 e 40 (DE PAULA *et al.*, 2014).

Como corpos moedores, foram utilizadas esferas cerâmicas apresentando 3 tipos de diâmetros diferentes: 45, 27 e 14 mm (milímetros), em média, Figura 14a. A moagem foi realizada admitindo-se uma proporção de bolas/lodo de 2:1, ou seja, 2 quilogramas de bolas para 1 quilograma de lodo, Figura 14b. Usou-se um terço da capacidade do moinho, por um período de 2 horas. O aspecto do lodo, antes e após o processo de moagem, pode ser observado na Figura 15(a) e 15(b), respectivamente.

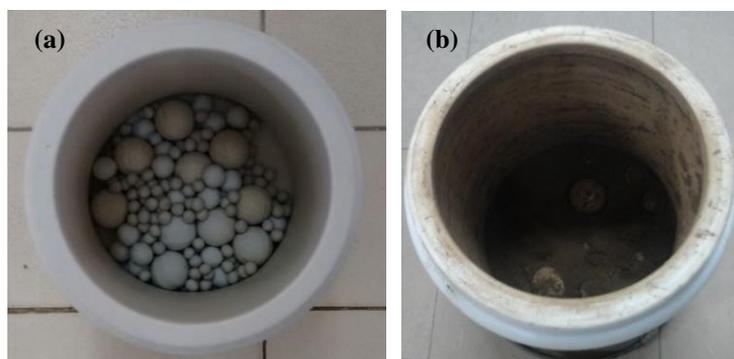


Figura 14 – (a) jarro com esferas e (b) proporção do moinho utilizados

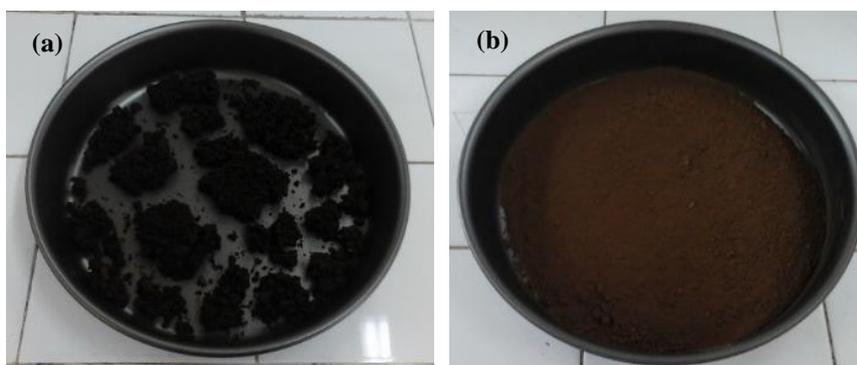


Figura 15 – (a) lodo antes da moagem e (b) lodo após a moagem.

3.2.3 Peneiramento

O material devidamente seco e moído, foi peneirado manualmente em peneira da ABNT n° 100 (abertura da malha de 150 μm), com o auxílio de um pincel, a fim de possibilitar a remoção de partículas grosseiras remanescentes e um processo de calcinação uniforme (Figura 16). Apenas o lodo proveniente do Rio Negro foi submetido a este procedimento. O lodo influenciado pelo Rio Solimões, após a moagem já apresentava um aspecto de pó, e por conveniência, não foi peneirado.

Optou-se por essa granulometria a fim de evitar uma maior demanda de água, pois como acontece nos materiais à base de cimento Portland (MEHTA; MONTEIRO, 2008), em geopolímeros a relação água/cimento também é inversamente proporcional à resistência mecânica e à durabilidade do produto final (PROVIS; DUXSON; VAN DEVENTER, 2010).



Figura 16 – Peneira ABNT n° 100

3.2.4 Calcinação

Calcinação é um processo de queima, cujo objetivo é remover componentes indesejáveis à finalidade da pesquisa, tais como água e matéria orgânica. Neste trabalho, este procedimento foi empregado também com a finalidade de proporcionar a desidroxilação do argilomineral caulinita presente na composição do lodo, visando sua transformação em metacaulinita. O forno tipo mufla é normalmente empregado neste procedimento por sua capacidade de atingir elevadas temperaturas.

Na calcinação do lodo, já devidamente seco, moído e peneirado, foi utilizada uma mufla, marca GP Científica, medindo 31 centímetros de comprimento, 30 centímetros de largura e 24,5 centímetros de altura, do Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN), do Instituto Federal do Amazonas, que pode ser vista na Figura 17. O material em pó era depositado em um recipiente cerâmico medindo 24 centímetros de

largura e 5 centímetros de altura. Verificou-se que, quanto mais raso o recipiente, mais eficiente a calcinação e mais homogêneo o material obtido. Nos recipientes mais profundos, era observado um acúmulo de material com a coloração mais escura, indicando uma calcinação apenas parcial (Figura 18).

Por ser considerado mais crítico, devido à abundância de matéria orgânica em sua composição, calculou-se apenas o rendimento médio, após a calcinação, para o lodo proveniente do Rio Negro, que foi de 46 %. Inferiu-se que o lodo influenciado pelo Rio Solimões apresentaria rendimento superior, pois uma de suas características é o baixo teor de matéria orgânica presente em sua composição (ZEIDEMANN, 2001). O aspecto do lodo proveniente do Rio Negro, antes e após a calcinação, pode ser visto na Figura 19.



Figuras 17 e 18 – Forno mufla utilizado e aspecto do material após a calcinação realizada em um recipiente inadequado, respectivamente.

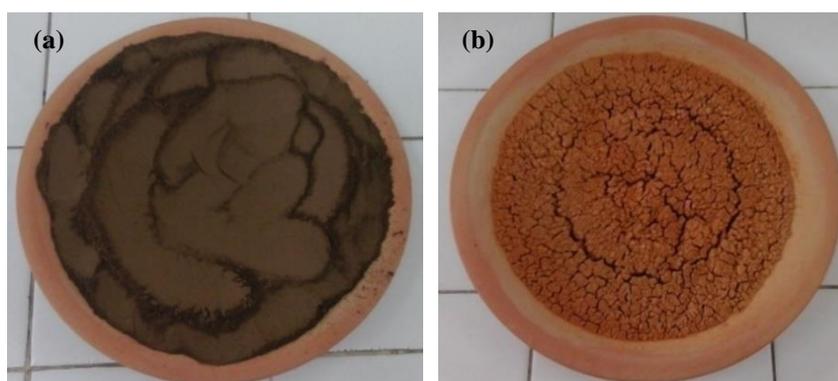


Figura 19 – Lodo do Rio Negro (a) antes e (b) após a calcinação.

Os parâmetros adotados no processo de calcinação do lodo foram definidos de acordo com a literatura (DAVIDOVITS, 1999, 2005, 2016). Devido as semelhanças químicas e mineralógicas entre o lodo de ETA e certas argilas cauliníticas, a temperatura de 750 °C, utilizada na calcinação destes minerais, comumente empregados como precursores

geopoliméricos, foi adotada na calcinação do lodo.

Apesar de descrever a preparação de geopolímeros utilizando argila caulínica calcinada a 750 °C, por 6 horas (DAVIDOVITS, 1999), mais recentemente (DAVIDOVITS, 2016), Davidovits descreveu com detalhes o processo de calcinação desenvolvido por ele e sua equipe, cujo o produto final foi denominado MK750. Trata-se de um método capaz de tornar a caulinita uma metacaulinita altamente reativa, realizado em forno específico. O tempo realmente utilizado na calcinação foi de 3 horas. O período de 6 horas se refere ao tempo total do processo, incluindo os tempos de aquecimento e arrefecimento do material.

Diferentemente de argilas, o lodo de ETA apresenta em sua composição um percentual representativo de matéria orgânica. Em estudos preliminares, este resíduo foi calcinado a 750 °C, por 4 horas, excluindo os tempos de aquecimento/ arrefecimento do material. No ensaio de resistência à compressão, a argamassa moldada com este material não apresentou resultados satisfatórios. Em todas as idades avaliadas, a resistência dos corpos de prova mostrou-se bastante heterogênea e os resultados obtidos não foram considerados neste trabalho por apresentarem desvio padrão acima do recomendado pela norma brasileira (ABNT, 1996). Por essa razão, adotou-se o tempo de calcinação de 6 horas, sem computar os tempos de aquecimento/ arrefecimento do material.

3.3 Procedimentos adotados na preparação das argamassas geopoliméricas

3.3.1 Mistura

Nas formulações inicialmente estabelecidas, teve-se muita dificuldade de se manter simultaneamente a trabalhabilidade, o teor de água e a resistência mecânica da pasta geopolimérica. Ao misturar os componentes secos e a solução alcalina, tinha-se a impressão de que não haveria a completa dissolução dos precursores, um problema já observado por pesquisadores que trabalharam com geopolímeros à base de metacaulim (PROVIS; DUXSON; VAN DEVENTER, 2010). A pega imediata, acompanhada de pouca trabalhabilidade, dificultava até mesmo a moldagem de corpos de prova. Por fim, observou-se nas amostras produzidas o surgimento expressivo de microfissuras e eflorescência (depósitos de sais brancos na superfície da amostra, ver Figuras 20 e 21a).

Apesar de todos os problemas identificados, um material produzido com uma das formulações iniciais apresentou elevada resistência à compressão: em média, 70 MPa, aos 7 dias de idade. Ponderando este resultado, decidiu-se investigar alternativas capazes de

aprimorar a referida formulação. Para avaliar a relação de cada componente da pasta geopolimérica com os problemas encontrados, novos testes foram realizados.

Primeiramente aumentou-se o teor de água na mistura, inferindo-se que, dessa forma, haveria a completa molhagem dos componentes secos, melhorando as propriedades do material. No entanto, os resultados esperados com esta alteração não foram alcançados. O geopolímero assim produzido apresentou uma queda de aproximadamente 70% na resistência à compressão, em relação a material preparado com a formulação inicial.

Diante dos resultados obtidos, optou-se por manter o teor de água da formulação inicial. E dando prosseguimento à tentativa de solucionar os problemas de pouca trabalhabilidade, pega rápida, eflorescência e microfissuras, uma nova formulação foi estabelecida com a retirada completa da fonte de cálcio. O geopolímero assim produzido apresentou cerca de 50% da resistência à compressão verificada no material preparado com a formulação inicial. Observou-se que as amostras produzidas com esta formulação eram isentas de eflorescência, como mostra a Figura 20.



Figura 20 – Morfologia das pastas geopoliméricas iniciais. À esquerda, material produzido com adição de cálcio, à direita material sem adição de cálcio, isento de eflorescência.

Visando solucionar os problemas identificados, sem causar drástica redução de resistência mecânica, optou-se por adicionar areia na formulação inicial, mantendo as razões molares dos componentes previamente estabelecidas, o que tornaria o produto resultante uma argamassa. Para acrescentar areia nesta formulação, o percentual de todos os componentes da mistura foram proporcionalmente reduzidos. Primeiramente, foram realizados estudos para determinar a dosagem adequada de areia, a ser estabelecida em função dos componentes secos da mistura. Foram avaliados materiais produzidos contendo até 25% de areia. Os resultados mostraram que o percentual adequado de areia a ser adotado na formulação seria de 20%.

As amostras moldadas com 25%, apesar de apresentarem praticamente os mesmos

valores de resistência mecânica, mostravam-se bastante secas e pouco trabalháveis. Todas as amostras produzidas com adição de areia apresentaram queda na resistência mecânica. Mas se comparadas às demais formulações, os resultados obtidos foram os mais satisfatórios. Houve melhoria da trabalhabilidade, uma leve desaceleração do tempo de pega e amenização dos problemas de microfissuras e eflorescência, como pode ser visto na Figura 21.

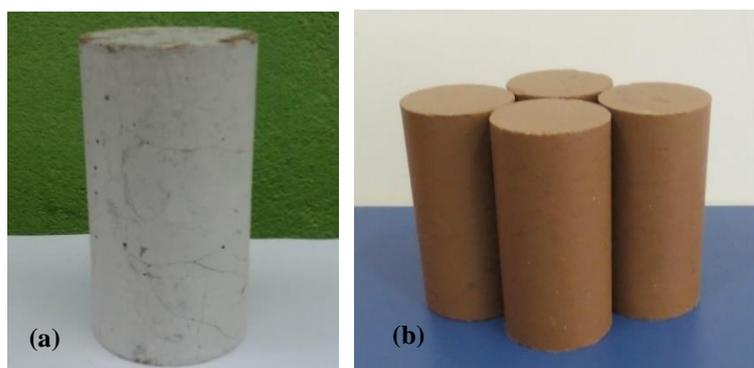


Figura 21 – Morfologia da argamassa (a) antes da adição de areia e (b) após a adição de areia.

Considerando que na preparação dos geopolímeros optou-se pela formulação estabelecida com 20% de areia, os materiais produzidos neste trabalho são caracterizados como argamassas geopoliméricas. A produção destas argamassas seguiu, parcialmente, alguns métodos estabelecidos em patentes de domínio público (DAVIDOVITS, 1982; DAVIDOVITS; SAWYER, 1985; DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS; DAVIDOVITS, N., 1994; DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVITS, R., 2005). Os percentuais, em massa, de cada componente empregado na preparação do produto final constam na Tabela 4.

Tabela 4 – Materiais utilizados na produção das argamassas geopoliméricas.

| Precursor | | Agregado | Ativador | | |
|-----------|---------|----------|----------|------|--------|
| Lodo | CP Mizu | Areia | KOH | Água | Sílica |
| 38% | 8% | 10% | 14% | 17% | 13% |

Na ausência de norma aplicada a geopolímeros, o procedimento de mistura seguiu parcialmente às recomendações da NBR 7215 (ABNT, 1996). Por se tratar de um material com características diferentes das do cimento Portland, foram necessárias adaptações. Também foi adotado, na mistura dos componentes, um processo adaptado de Palomo e Glasser (1992, *apud* Pinto, 2006, p. 58.). Um esquema deste processo consta na Figura 22.

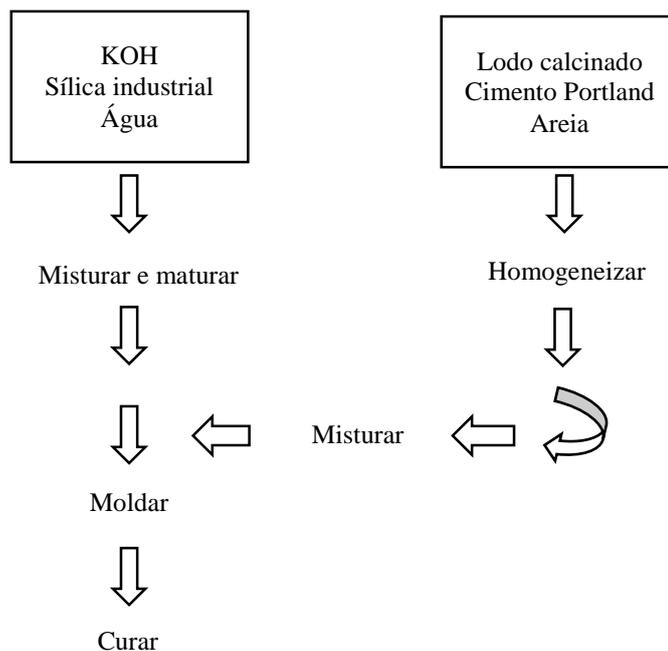


Figura 22 – Esquema de mistura

Fonte: Adaptado de Palomo e Glasser (1992, *apud* Pinto, 2006)

A mistura de todos os componentes das argamassas foi realizada em misturador mecânico, marca Gastromaq, modelo BP-05 (Figura 23). A sequência utilizada neste processo foi a seguinte: A solução alcalina ativadora era preparada manualmente, um dia anterior à produção da argamassa, pois verificou-se na literatura que ao deixar a solução em repouso obtinha-se melhores resultados, visto que esta tornava-se mais reativa, proporcionando, deste modo, melhor dissolução dos componentes secos (DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2006; PALOMO; GLASSER, 1992 *apud* PINTO, 2006).



Figura 23 – Foto do misturador mecânico

Na preparação da solução, primeiramente adicionava-se em um recipiente plástico o teor de água correspondente à mistura, e de forma gradativa, a sílica industrial, dissolvendo-a. Constatada a homogeneização destes materiais, acrescentava-se gradualmente porções de KOH, o que provocava uma reação exotérmica de elevação da temperatura da mistura. Após a completa dissolução do KOH e o arrefecimento da solução, o recipiente contendo-a era devidamente fechado e armazenado em local apropriado até o momento da utilização.

No dia seguinte, as cinzas de lodo de ETA, o cimento Portland e a areia eram misturadas inicialmente de forma manual, em um béquer, com o auxílio de uma espátula, até a homogeneização dos materiais (Figura 24a). A solução de silicato de potássio, previamente preparada, era vertida na cuba do misturador mecânico (Figura 24b), e submetida à rotação por 30 segundos, na velocidade lenta. A operação era paralisada para a adição dos materiais secos, antecipadamente homogeneizados (Figura 24c).

Após a adição dos materiais secos, juntamente com o silicato de potássio, submetia-se a mistura resultante à rotação durante 1 minuto, na velocidade lenta. Decorrido 1 minuto, o processo era novamente interrompido para a retirada, com o auxílio de uma espátula, da argamassa aderida à pá e às paredes da cuba do misturador. Neste estágio, era possível observar o comportamento tixotrópico da argamassa (Figura 24d). Em seguida, procedia-se a mistura da argamassa por mais 2 minutos, na velocidade média, finalizando o processo (Figura 24e). Apesar de inicialmente parecer bastante seca, ao decorrer da mistura a argamassa tornava-se relativamente viscosa, porém trabalhável (Figura 24f).

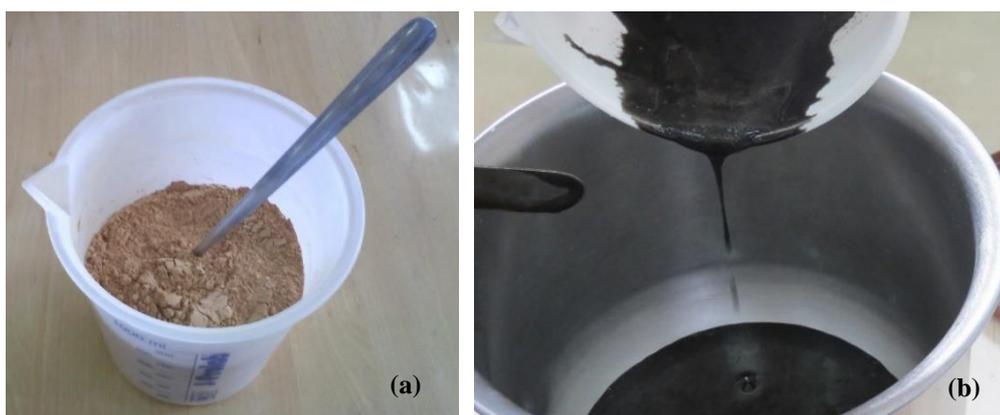




Figura 24 – Procedimento de mistura das argamassas geopoliméricas: (a) mistura dos componentes secos; (b) silicato de potássio sendo vertido na cuba do misturador; (c) aspecto do material após a primeira mistura dos componentes; (d) aspecto do material após a segunda mistura dos componentes; (e) aspecto da argamassa no final do processo de mistura; e (f) aspecto viscoso da argamassa fresca.

3.3.2 Moldagem de corpos de prova

A moldagem de corpos de prova para a realização de ensaios de compressão foi baseada nas recomendações da NBR 7215 (ABNT, 1996), com adaptações. Este procedimento foi realizado imediatamente após a mistura da argamassa geopolimérica. Os corpos de prova foram moldados utilizando moldes feitos com tudo de PVC, e bases de material acrílico, como mostra a Figura 25. Os moldes apresentavam 41 mm de diâmetro e 82 mm de altura, e um corte vertical segundo a geratriz, para possibilitar o desmolde do material.

As bases de acrílico eram fixadas nos moldes com o auxílio de fita tipo crepe. A argamassa era depositada nos moldes cilíndricos com o auxílio de uma espátula, sendo

dividida em 3 camadas de altura aproximadamente iguais. A cada camada depositada, eram aplicados cerca de 30 golpes nas laterais e na base inferior dos moldes, a fim de remover as bolhas de ar retidas. A operação era finalizada com a rasadura da superfície dos corpos de prova. Para cada ensaio de resistência a ser realizado, foram moldados 4 corpos de prova.



Figura 25 – Aspecto dos moldes: (a) após a rasadura e (b) fechados.

Além dos corpos de prova moldados para o ensaio de resistência mecânica, foram moldadas pequenas amostras em copos descartáveis, com capacidade de 50 mililitros, as quais foram utilizadas para avaliar o comportamento das argamassas geopoliméricas quando submersas em água (Figura 26).

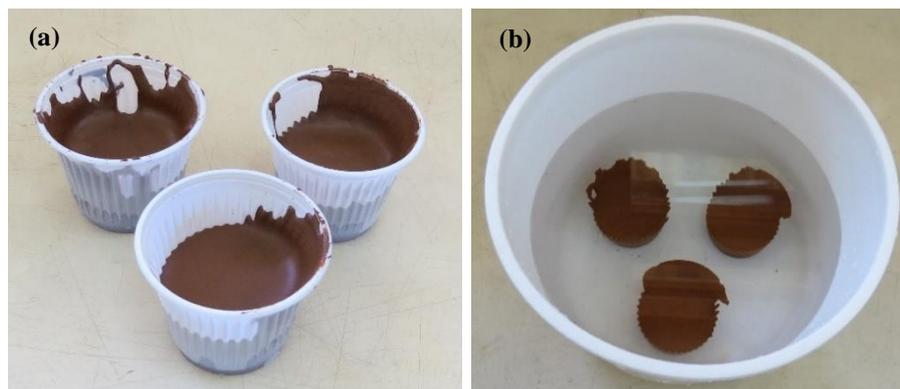


Figura 26 – Amostras utilizadas para avaliar o comportamento das argamassas geopoliméricas quando submersas em água: (a) após a cura e (b) submersas.

3.3.3 Cura dos corpos de prova

Após 24 horas da moldagem, os corpos de prova eram desmoldados e colocados dentro de sacos plásticos (ver Figura 27), para evitar a perda de água, e deixados em uma câmara, a temperatura ambiente, até o dia da realização de ensaios mecânicos.



Figura 27 – Cura dos corpos de prova em sacos plásticos

3.4 Técnicas de caracterização de materiais adotadas

Com o objetivo de caracterizar tanto os materiais utilizados como matéria-prima quanto as argamassas geopoliméricas produzidas, as seguintes técnicas de caracterização foram adotadas:

Para caracterizar o lodo de ETA:

Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX);

Difração de Raios X (DRX);

Granulometria a laser;

Picnometria a gás;

Método de Brunauer-Emmett-Teller – BET;

Análises Térmicas (TG e DTG).

Para caracterizar as argamassas:

Fluorescência de raios X (FRX);

Difração de raios X (DRX);

Análises Térmicas (TG e DTG);

Estereomicroscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

Determinação da fluidez pelo método de Kantro;

Determinação do tempo de pega pelo aparelho de Vicat;

Determinação da resistência à compressão axial.

3.4.1 Fluorescência de Raios X – FRX

Para determinar a composição elementar dos materiais, empregou-se a técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) por energia dispersiva. Estas análises

foram realizadas em um espectrômetro (Figura 28), marca PANalytical, modelo EPSILON 3^x, adequado para análises de elementos classificados na tabela periódica entre Na e Am, pertencente ao Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LAMAC, da Universidade Federal do Amazonas.



Figura 28 – Espectrômetro utilizado

3.4.2 Difração de Raios X – DRX

Para a realização da análise mineralógica, utilizou-se um difratômetro de raios X (Figura 29), marca PANalytical, modelo Empyrean, com goniômetro Theta/Theta e tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1$ 1,5406 Å), pertencente ao Laboratório de Materiais do Departamento de Física da Universidade Federal do Amazonas. A aquisição de dados foi feita com o auxílio do software Data Collector, versão 5.1a, também da PANalytical.



Figura 29 – Difratômetro utilizado

As medidas de DRX foram obtidas sob as seguintes condições instrumentais: voltagem (kV): 40; corrente (mA): 40; ângulo de varredura ($^{\circ} 2 \theta$): 10-100; passo de ($^{\circ} 2 \theta$): 0,02. O tratamento dos dados e identificação das fases minerais foram realizados utilizando o programa X'Pert HighScore Plus, comparando o difratograma obtido com padrões (fichas) do banco de dados do ICDD PDF-2 Release 2003 (International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File). As fichas são específicas para cada mineral (por exemplo, quartzo = 01-089-8936), podendo haver diferentes fichas para o mesmo mineral. Procedeu-se a formatação dos dados no programa OriginPro 8.

3.4.3 Granulometria a laser

A determinação do tamanho e distribuição das partículas de lodo “como recebido” e de suas cinzas foi realizada no Laboratório de Análises Minerais – LAMIN Manaus, do Serviço Geológico do Brasil, utilizando um granulômetro (Figura 30), marca Malvern, modelo Mastersizer 2000, pelo método de Espalhamento de Laser. Para desagregar as amostras, foram utilizados como dispersante 20 mililitros de amônia.

Considerado as semelhanças do lodo de ETA com solos, inferiu-se que seria conveniente classificar o tamanho de suas partículas de acordo com a terminologia para solos definida pela norma brasileira (ABNT, 1995). Quanto à textura – aparência física que inclui o tamanho, a forma, o arranjo e o modo pelo qual os componentes minerais se acham unidos, os solos são classificados como argila, silte e areia. Esta classificação é realizada em função do teor de cada um destes três constituintes na composição do solo.

Quanto à granulometria, os solos são definidos pela norma brasileira (ABNT, 1995), como argilas, quando apresentam dimensões menores que 0,002 mm; como siltes, quando suas partículas exibem diâmetros entre 0,002 mm e 0,06 mm; e como areias, quando suas partículas possuem diâmetros compreendidos entre 0,06 mm e 2,0 mm.



Figura 30 – Granulômetro utilizado

3.4.4 Picnometria a gás

Para determinar a massa específica das matérias-primas utilizou-se um picnômetro a gás (hélio), marca Micromeritics, modelo AccuPyc 1340 (Figura 31), do Laboratório de Estruturas e Materiais Professor Lobo Carneiro (LABEST), da Universidade Federal do Rio de Janeiro. O resultado foi obtido a partir do cálculo da média aritmética de cinco leituras.



Figura 31 – Picnômetro utilizado

3.4.5 Método de Brunauer-Emmett-Teller – BET

A área superficial específica das matérias-primas foi obtida pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (1938). Para determiná-la, utilizou-se um analisador de área superficial Brunauer, Emmett e Teller – BET (Figura 32), marca Micromeritics, modelo ASAP 2020, pertencente ao Laboratório de Estruturas e Materiais Professor Lobo Carneiro (LABEST), da Universidade Federal do Rio de Janeiro.



Figura 32 – Analisador de área superficial BET utilizado

3.4.6 Análises térmicas

O comportamento térmico tanto das matérias-primas quanto das argamassas produzidas foram avaliados por meio de Análise Termogravimétrica (TG) e sua respectiva derivada (DTG). Estas análises foram realizadas em um equipamento marca TA Instruments, modelo SDT Q600 (Figura 33), do Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LAMAC, da Universidade Federal do Amazonas.

Em todas as análises foram adotados os seguintes procedimentos: cerca de 10 mg de material foram depositadas em um cadinho de alumina, de 90 microlitros, sem tampa. Tal recipiente foi inserido no equipamento que, por sua vez, operou a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, até 1000 ° C, com fluxo de gás Nitrogênio 5.0, de 30 mililitro por minuto.

A análise do lodo foi realizada sob duas condições: após secagem em estufa, a 110 °C por 8 horas, e após calcinação, a 750 °C por 6 horas. Para a análise térmica das argamassas geopoliméricas, foram utilizadas cerca de 10 mg dos materiais em pó, aos 28 dias de idade.



Figura 33 – Equipamento utilizado nas análises térmicas

3.4.7 Estereomicroscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia da superfície de fratura das argamassas geopoliméricas foi analisada por meio de Estereomicroscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV. Em ambos os casos, visando examinar a superfície de fratura das argamassas em estado endurecido, utilizou-se fragmentos de corpos de prova moldados para o ensaio de resistência à compressão, aos 7 dias de idade. As imagens referentes à Estereomicroscopia Ótica foram obtidas com o auxílio de um Estereomicroscópio Ótico (Figura 34a), marca Leica, modelo EZ4, com escala de 1,5 mm e aumento de 56 vezes, do Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LAMAC, da Universidade Federal do Amazonas.

As amostras analisadas por meio de MEV foram previamente metalizadas com ouro e coletadas com o auxílio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (Figura 34b), marca FEI, modelo Quanta 250, do Laboratório de Mineralogia – Departamento de Geologia, da Universidade Federal do Amazonas. Além disso, foram tiradas fotografias para complementar a análise morfológica, com o objetivo de avaliar o aspecto das argamassas quando expostas às condições ambientais.

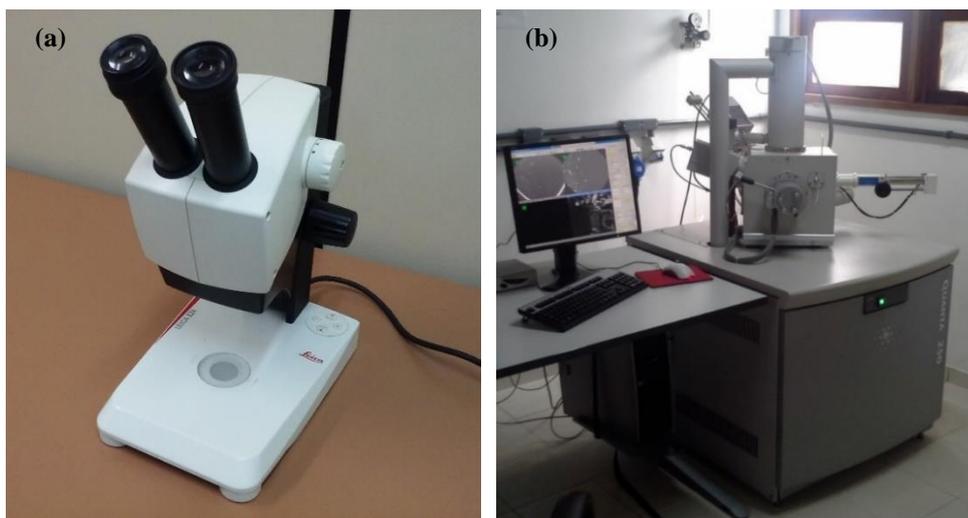


Figura 34 – (a) Estereomicroscópio e (b) Microscópio utilizados

3.4.8 Determinação da fluidez pelo cone de Kantro

Para determinar a fluidez das argamassas utilizou-se um método proposto por Kantro (1980), com adaptações. Este método, também conhecido como “mini-slump test” ou teste do mini abatimento, tem sido utilizado em estudos de pastas cimentícias para determinar, além da fluidez, o efeito redutor de água de superplastificantes, estabelecer a dosagem e verificar a compatibilidade destes aditivos com o cimento (MONTE; FIGUEIREDO, 2008; NANTHAGOPALAN; SANTHANAM, 2010; ROSSIGNOLO; AGNESINI, 2003). Os resultados de fluidez ótima são obtidos medindo-se os diâmetros do espalhamento da pasta cimentícia, procedimentos que podem ser realizados e comparados por diversas vezes pois este ensaio requer quantidades relativamente pequenas de material.

É bastante similar ao “slump-test”, mas as dimensões do cone são reduzidas. Contudo, este método não é adequado para o estudo de argamassas, pois nele não se analisa o efeito dos agregados na mistura (ROSSIGNOLO; AGNESINI, 2003). No presente trabalho, este ensaio foi realizado somente para comparar entre si a fluidez das argamassas produzidas. Para a sua realização, utilizou-se uma placa plana de material acrílico, um cone fabricado como proposto

por Kantro (1980), um paquímetro para medir os diâmetros do espalhamento final das argamassas e um cronômetro a fim de computar o tempo necessário para alcançar tais resultados.

Foram adotados os seguintes procedimentos: a placa e o cone eram devidamente umedecidos, sendo em seguida posicionados em uma superfície horizontal, firme e nivelada (Figura 35a); a argamassa era vertida no cone até preenchê-lo totalmente; após a rasadura do cone, este era retirado da placa, contínua e cuidadosamente (Figura 35b); após a estabilização do espalhamento da argamassa, utilizando-se o paquímetro, tirava-se a medida dos dois diâmetros ortogonais, correspondentes à área de espalhamento máximo, computando-se o tempo decorrido para tanto. O valor médio dos dois diâmetros obtidos representa o espalhamento da argamassa ensaiada.

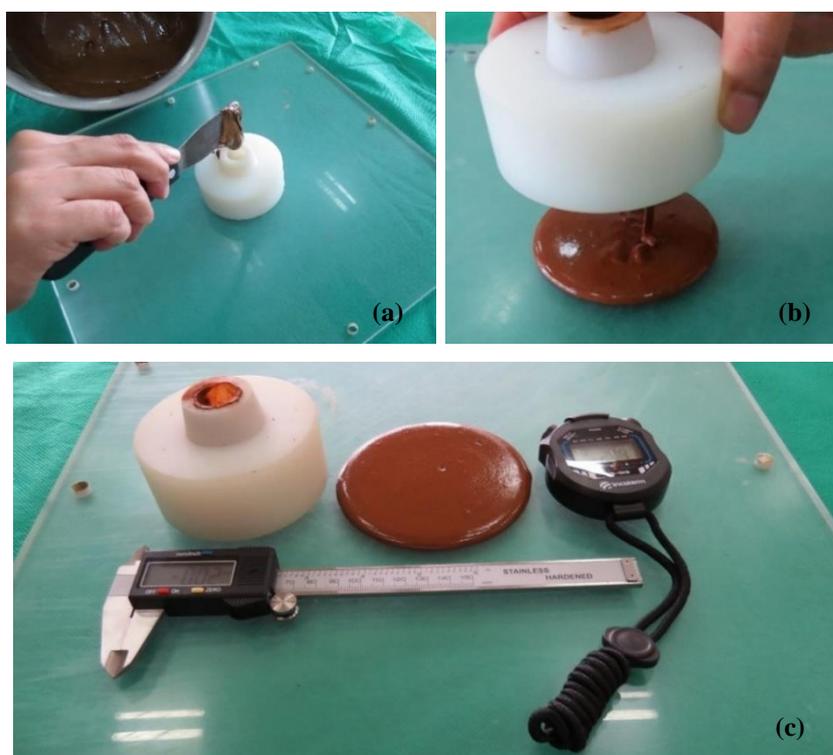


Figura 35 – Determinação da fluidez das argamassas pelo cone de Kantro (a) argamassa fresca sendo vertida no cone; (b) retirada do cone e (c) espalhamento final da argamassa e demais acessórios utilizados no ensaio

3.4.9 Determinação do tempo de pega pelo aparelho de Vicat

Na ausência de normas aplicáveis a geopolímeros, este ensaio seguiu o método estabelecido pela norma Mercosul (ABNT, 2003), para a determinação do tempo de pega de pastas de cimento Portland utilizando o aparelho de Vicat (Figura 36). Adaptações foram

necessárias pois geopolímeros apresentam características diferentes das verificadas em materiais à base de cimento Portland. Além do mais, este método foi desenvolvido para determinar o tempo de pega de pastas, não de argamassas.

Considerando que a pega das argamassas produzidas neste trabalho é imediata, visto que estas não contêm em sua composição aditivos retardadores de pega, diferentemente do cimento Portland, que para tal finalidade recebe adições de gesso, este ensaio foi realizado somente para determinar o tempo de endurecimento, ou seja, o fim de pega das argamassas. Tais dados são imprescindíveis pois apresentam intrínseca relação com as propriedades dos materiais produzidos.

Neste ensaio, os procedimentos foram executados na seguinte ordem: o aparelho era previamente adequado segundo a norma (ABNT, 2003); após a mistura, a argamassa era vertida no molde, disposto em sua respectiva base; ambos eram devidamente posicionados no aparelho de Vicat, abaixo da agulha apropriada; inicialmente, a cada 5 minutos, abaixava-se suavemente a agulha, até que houvesse contato desta com a argamassa; aguardava-se de 1 a 2 segundos nessa posição e então soltava-se rapidamente as partes móveis, permitindo que a agulha penetrasse verticalmente na argamassa.

Concluída a penetração, tomava-se nota da indicação na escala; levantava-se a agulha, retirando-se o excesso de material a ela aderido; decorridos 5 minutos, reiniciava-se o procedimento, repetindo-o quantas vezes necessárias, utilizando-se o mesmo corpo de prova mas optando-se por uma posição distinta da anterior; quando observa-se que o endurecimento final da argamassa estava próximo, reduzia-se o tempo de 5 minutos gradativamente; o ensaio era dado como finalizado quando a agulha não mais penetrava na argamassa.



Figura 36 – Aparelho de Vicat utilizado

3.4.10 Determinação de resistência mecânica por compressão axial

O comportamento mecânico das argamassas geopoliméricas foi medido por meio de ensaio de resistência à compressão axial, nas idades de 1, 3, 7, 28 e 102 dias, utilizando-se uma prensa de ensaios mecânicos (Figura 37), marca Emic, modelo DL30000N. Adotou-se uma velocidade de carregamento de 0,2 mm/min. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaio de Materiais – LEM, da Universidade Federal do Amazonas.



Figura 37 – Prensa de ensaios mecânicos utilizada

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No que tange à produção de materiais geopoliméricos utilizando lodo de ETA como matéria-prima, este trabalho se diferenciou de estudos similares consultados por três motivos: Primeiro, empregou-se um processo de beneficiamento do lodo. Segundo, utilizou-se como ativador alcalino uma solução à base de potássio, diferentemente dos demais trabalhos que empregaram meios alcalinos à base de sódio. Terceiro, a cura das argamassas geopoliméricas se deu apenas à temperatura ambiente.

4.1 Efeito do processo de beneficiamento nas características do lodo de ETA

Como neste estudo foram utilizados dois diferentes tipos de lodo de ETA, para facilitar o entendimento, o lodo proveniente do Rio Negro foi classificado como “lodo do Rio 1”, enquanto o lodo influenciado pelo Rio Solimões foi designado como “lodo do Rio 2”, o que também aplicou-se às respectivas argamassas. O lodo de ambos os rios foi analisado sob três condições: da forma “como recebido”, sendo classificado como “*in natura*”, após a secagem em estufa, sendo denominado “lodo seco” e após a calcinação, sendo designado “lodo calcinado”. O lodo *in natura* foi utilizado somente na análise de granulometria. Nas demais análises, foram examinadas as características do lodo seco e calcinado.

4.1.1 Composição química dos lodos

Os resultados das análises químicas comprovaram que a composição do lodo variou significativamente ao longo de 16 meses, como pode ser visto na Tabela 5. Mesmo quando o lodo coletado era derivado do mesmo rio, como no caso da primeira e da segunda coletas, foram constatadas variações. Estes resultados estão de acordo com a literatura, pois outros estudos já haviam indicado que variáveis como o tipo de coagulante, o mês e a região de coleta, além do manancial, que pode, por exemplo, apresentar variações sazonais de turbidez, implicam marcadamente na quantidade e nas características do lodo formado (REALI, 1999; TEIXEIRA *et al.*, 2006, 2011).

A maior variação observada na composição dos lodos ocorreu quando estes estavam sob influência de rios diferentes, o que se deve às peculiaridades dos mananciais. Enquanto o Rio 1 é classificado como um rio de águas pretas e abundante em matéria orgânica, o Rio 2 é considerado um rio de águas brancas, que transportam grandes quantidades de sólidos suspensos (ZEIDEMANN, 2001). Ponderando que os sólidos suspensos presentes em rios são geralmente compostos de areia e silte, é admissível que o percentual superior de SiO₂

apresentado pelo lodo do Rio 2 se deva às características deste manancial. Vale ressaltar que o lodo do Rio 1 referente à 1ª coleta (Tabela 5), foi utilizado apenas em estudos preliminares. Os resultados de sua respectiva composição estão sendo apresentados na Tabela 5 somente para elucidar a variação composicional química do lodo ao longo de 16 meses.

Tabela 5 – Composição química dos lodos, expressa em óxidos, antes e após a calcinação.

| Óxidos (peso %) | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | TiO ₂ | MgO | CaO | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Outros | SiO ₂ / Al ₂ O ₃ |
|--------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------|------|-------------------------------|-----------------|--------|--|
| 1 ^a coleta | Rio 1: Lodo seco | 34,49 | 40,26 | 17,42 | 1,22 | 1,93 | 0 | 0,54 | 1,13 | 1,01 | 1,99 | 0,86 |
| | Rio 1: Lodo calcinado | 32,31 | 45,49 | 15,16 | 1,72 | 1,45 | 0,46 | 2,07 | 0,77 | 0 | 0,58 | 0,71 |
| 2 ^a coleta | Rio 1: Lodo seco | 39,94 | 37,62 | 14,08 | 2,45 | 1,57 | 0,66 | 0,71 | 0,92 | 1,01 | 1,03 | 1,06 |
| | Rio 1: Lodo calcinado | 40,73 | 42,39 | 10,94 | 2,18 | 1,26 | 0,95 | 0,56 | 0,63 | 0 | 0,36 | 0,96 |
| 3 ^a coleta | Rio 2: Lodo seco | 55,25 | 25,72 | 10,61 | 3,52 | 1,04 | 1,57 | 0,71 | 0,62 | 0,48 | 0,49 | 2,15 |
| | Rio 2: Lodo calcinado | 55,78 | 27,16 | 9,54 | 3,32 | 0,95 | 1,69 | 0,65 | 0,55 | 0 | 0,36 | 2,05 |

Para todas as coletas, a somatória dos percentuais de SiO₂ e de Al₂O₃ representou mais de 70% da composição do lodo, permitindo inferir que, independentemente do período de coleta, o lodo de ETA pode ser um potencial precursor geopolimérico. No que concerne à razão SiO₂/ Al₂O₃, observou-se que no lodo calcinado do Rio 1 (2ª coleta), esta foi próxima de 1, enquanto no lodo calcinado do Rio 2, foi levemente maior que 2. Além disso, a somatória de SiO₂ e de Al₂O₃ na composição química destes mesmos materiais superou 80%.

Não foram detectados teores de metais pesados em nenhuma das amostras coletadas, permitindo sugerir que os produtos desenvolvidos à base dos resíduos estudados não apresentariam riscos à saúde humana. De acordo com a literatura, não só os elementos predominantes, mas também as impurezas encontradas na composição do lodo, devem estar, provavelmente, relacionados às características do solo da região (ANDREOLI *et al.*, 2006a; CORDEIRO, 2001).

4.1.2 Composição mineralógica dos lodos

Os resultados das análises mineralógicas, apresentados na Figura 38, referentes ao lodo do Rio 1, indicaram que antes da calcinação, os minerais presentes no lodo eram o quartzo α (01-089-8936), o rutilo (01-088-1174), a caulinita (01-089-6538) e a cristobalita

8935), a caulinita, sob dois diferentes padrões cristalográficos – (01-078-2109) e (01-075-0938), além de possíveis fases de ortoclásio (01-076-0823). Após a calcinação, foram identificadas fases correspondentes a quartzo α (01-089-8936), hematita (01-085-0599), anortita (01-073-0265), ferrosilita (01-072-1509), e ainda prováveis fases de ortoclásio (00-019-0931). Como observado nos difratogramas, referentes ao lodo do Rio 1, o quartzo presente no lodo do Rio 2 antes da calcinação apresentava padrão cristalográfico diferente do verificado após este procedimento.

Os resultados das análises mineralógicas, apresentados nas Figuras 38 e 39, indicaram que antes da calcinação ambos os lodos apresentavam o argilomineral caulinita em suas composições. É razoável sugerir que a caulinita sofreu desidroxilação, visto que já não foi identificada nos difratogramas dos materiais calcinados. Este resultado já era esperado, pois a calcinação do lodo foi realizada justamente para induzir a desidroxilação da caulinita presente em sua composição, conferindo-lhe mais reatividade.

Diferentemente do que acontece com as argilas caulínicas calcinadas, os difratogramas mostram que a calcinação não tornou nenhum dos dois lodos materiais amorfo, apenas diminuiu a cristalinidade de ambos. O quartzo, por ser um mineral abundante, se mostrou como a fase cristalina majoritária nos dois lodos. Mas isso se deve apenas a sua boa cristalinidade, o que favorece sua identificação por meio de DRX. Todas as fases cristalinas identificadas são compostos típicos de minerais naturais, mais especificamente de argilas, observados em outros estudos (FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011; TIRONI *et al.*, 2013; XU; VAN DEVENTER, 2000).

Ao comparar a mineralogia de ambos os lodos, verifica-se bastante variação, seja antes ou após a calcinação. Tais resultados eram esperados pois estes resíduos foram coletados em períodos distintos, além de estarem sob influência de dois mananciais diferentes. Teixeira *et al.* (2011) também constataram variações na mineralogia de um lodo coletado mensalmente de uma mesma ETA. Enquanto a concentração de matéria orgânica presente no lodo não apresentou variação aparente, ao longo de 10 meses, as frações de argila, silte e areia variaram mensalmente (TEIXEIRA *et al.*, 2011).

No mais, observou-se que, apesar dos dois resíduos apresentarem óxidos de ferro em sua composição, como já havia sido assinalado pelos resultados das análises químicas, apenas no lodo do Rio 2 foi possível identificar fases cristalinas de compostos de ferro – ferrosilita e hematita. Sugere-se que no lodo do Rio 1 os óxidos de ferro encontram-se em fase amorfa, o que dificultou sua identificação por meio de DRX.

4.1.3 Tamanho e distribuição das partículas dos lodos

As curvas granulométricas apresentadas pelos lodos, antes e após a calcinação, exibidas na Figura 40, são basicamente de compostos enquadrados como siltes e argilas, corroborando com a literatura (SARTORI; NUNES, 1997). Na escala da ABNT a argila corresponde a partículas de diâmetro menor que 0,002 mm, e o silte varia de 0,002 a 0,06 mm (ABNT, 1995), o que representa uma variação entre 2 e 60 micrômetros (μm).

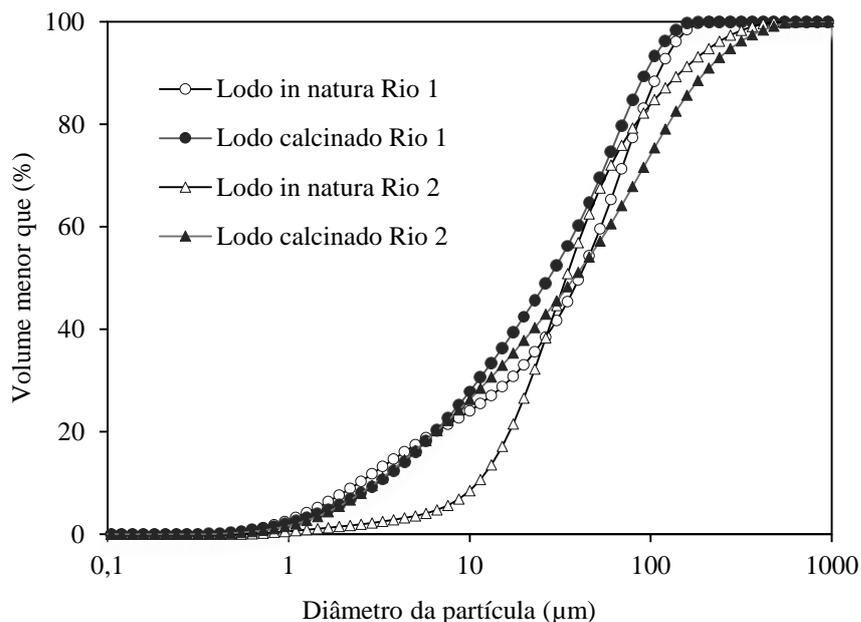


Figura 40 – Tamanho e distribuição das partículas dos lodos, antes e após a calcinação.

Na Tabela 6 constam os diâmetros médios das partículas dos dois lodos. Nota-se que o lodo *in natura* do Rio 2 (D_{10}) se mostrou o mais grosseiro. Além disso, ambos os lodos do Rio 2 ultrapassaram a granulometria correspondente a siltes e argilas, apresentando os maiores percentuais de partículas enquadradas como areia, o que pode estar relacionado com as grandes quantidades de sólidos suspensos presentes no Rio 2.

Tabela 6 – Tamanho das partículas dos lodos, antes e após a calcinação.

| | Rio 1 | Rio 1 | Rio 2 | Rio 2 |
|----------------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|----------------|
| Diâmetro (μm) | Lodo <i>in natura</i> | Lodo calcinado | Lodo <i>in natura</i> | Lodo calcinado |
| D_{10} | 2,44 | 3,08 | 11,05 | 3,03 |
| D_{50} | 40,30 | 27,39 | 33,99 | 37,69 |
| D_{90} | 109,77 | 93,01 | 144,48 | 197,15 |

O efeito do peneiramento, aplicado apenas ao lodo do Rio 1, se tornou evidente nas curvas granulométricas, visto que no lodo calcinado do Rio 1, devidamente peneirado, não se

observa partículas maiores que 100 µm, pois estas foram retidas pela peneira utilizada no processo (ver Tabela 6). Comparando-se as curvas granulométricas dos lodos *in natura*, verifica-se no lodo do Rio 1 o maior percentual de partículas finas, enquanto no lodo do Rio 2, observa-se o maior teor de partículas acima de 60 µm, sugestivo de uma textura levemente arenosa.

Pelas curvas granulométricas é possível observar que o lodo *in natura* dos dois rios, principalmente o do Rio 1, era basicamente constituído de partículas finas, dando-se a ideia de que a moagem mecânica não teria causado efeitos representativos na granulometria dos materiais calcinados. Entretanto, o processo de moagem foi determinante no ajustamento da finura dos materiais à finalidade almejada. As partículas de lodo quando calcinadas se agregaram, reação que também é observada em partículas argilosas, quando estas são submetidas a tratamento térmico (FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011), e para tornarem-se finas novamente, necessitaram ser submetidas à moagem.

Ao comparar as curvas granulométricas, observa-se maior uniformidade nas partículas dos lodos calcinados, sendo assim, considera-se que o processo de moagem foi eficiente. Sabe-se que a finura das matérias-primas é um fator sinérgico nas reações geopoliméricas (RAHIER; DENAYER; VAN MELE, 2003; WENG *et al.*, 2005), sendo que as partículas não podem ser tão grosseiras, a ponto de dificultar a dissolução, nem demasiadamente finas, para não causar o aumento da demanda de água na mistura, e assim comprometer as propriedades do produto final, como observado por Chen, Huang e Chang (2009).

4.1.4 Massa específica dos lodos

Na Tabela 7 são exibidos os resultados das análises de massa específica apresentados pelos lodos, antes e após a calcinação. A diferença de massa específica verificada nos lodos sem calcinação reside no teor matéria orgânica que é mais elevado no lodo do Rio 1, devido as características deste manancial. Vale ressaltar que estes materiais haviam sido previamente secos em estufa, a 110 °C por 8 horas.

Tabela 7 – Massa específica dos lodos, antes e após a calcinação.

| | Rio 1 | Rio 1 | Rio 2 | Rio 2 |
|---------------------------------------|-----------|----------------|-----------|----------------|
| Massa específica (g/cm ³) | Lodo seco | Lodo calcinado | Lodo seco | Lodo calcinado |
| | 1,95 | 2,89 | 2,59 | 2,85 |

Observa-se que após a calcinação, devido à combustão da matéria orgânica contida no

lodo do Rio 1, este passou a apresentar valor de massa específica aproximado ao do lodo calcinado do Rio 2. Verifica-se que a massa específica referente aos lodos calcinados se mostrou mais densa, muito próxima entre si e elevada. Tais valores podem estar relacionados à técnica empregada neste ensaio, a picnometria a gás, que promove a expansão e separação de lamelas de materiais argilosos, ocasionando valores de massa específica superiores.

4.1.5 Área superficial específica dos lodos

Na Tabela 8 são apresentados os resultados das análises da área superficial específica dos lodos, antes e após a calcinação. Torna-se evidente, mais uma vez, a influência das características do manancial de captação de água bruta nas propriedades do lodo de ETA. Percebe-se que o lodo do Rio 1, antes mesmo da calcinação, já apresentava elevada área superficial específica.

Tabela 8 – Área superficial específica BET dos lodos, antes e após a calcinação.

| | Rio 1 | Rio 1 | Rio 2 | Rio 2 |
|---|-----------|----------------|-----------|----------------|
| Área superficial B.E.T. (m ² /g) | Lodo seco | Lodo calcinado | Lodo seco | Lodo calcinado |
| | 38,1 | 49,0 | 21,8 | 14,3 |

Suas partículas, compostas de matéria orgânica, possivelmente, por serem menos densas, sofreram mais impacto da moagem mecânica, tornando-se mais finas e mais irregulares, acarretando na elevação de sua área superficial específica. Com a combustão da matéria orgânica, devido ao processo de calcinação, houve perda de massa e as partículas deste lodo se tornaram mais finas ainda, e conseqüentemente, com maior área superficial.

No lodo do Rio 2 observou-se um comportamento totalmente oposto. Após a calcinação, provavelmente devido a aglomeração de partículas, ocorreu a diminuição da área superficial específica deste resíduo. E o valor encontrado se aproximou dos exibidos por metacaulins e outras pozolanas, assim como resíduos lodosos empregados na fabricação de geopolímeros (DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2006; LAMPRIS; LUPO; CHEESEMAN, 2009; RAHIER; DENAYER; VAN MELE, 2003; WENG *et al.*, 2005).

A área superficial específica é uma característica bastante influente no processo de geopolimerização. Quando o precursor geopolimérico apresenta elevadas superfícies específicas, sua dissolução ocorre mais rapidamente, proporcionando ao produto final um tempo de endurecimento mais rápido, maior resistência à compressão, e uma microestrutura mais homogênea (WENG *et al.*, 2005).

4.1.6 Comportamento térmico dos lodos

Os resultados da análises térmicas, apresentados nas Figuras 41 e 42, comprovaram o que as demais caracterizações já haviam assinalado: o lodo do Rio 1 apresenta elevados teores de matéria orgânica. As curvas de TG, indicando a perda de massa e os picos de DTG, evidenciando os eventos térmicos, elucidaram comportamentos térmicos bastante diferentes.

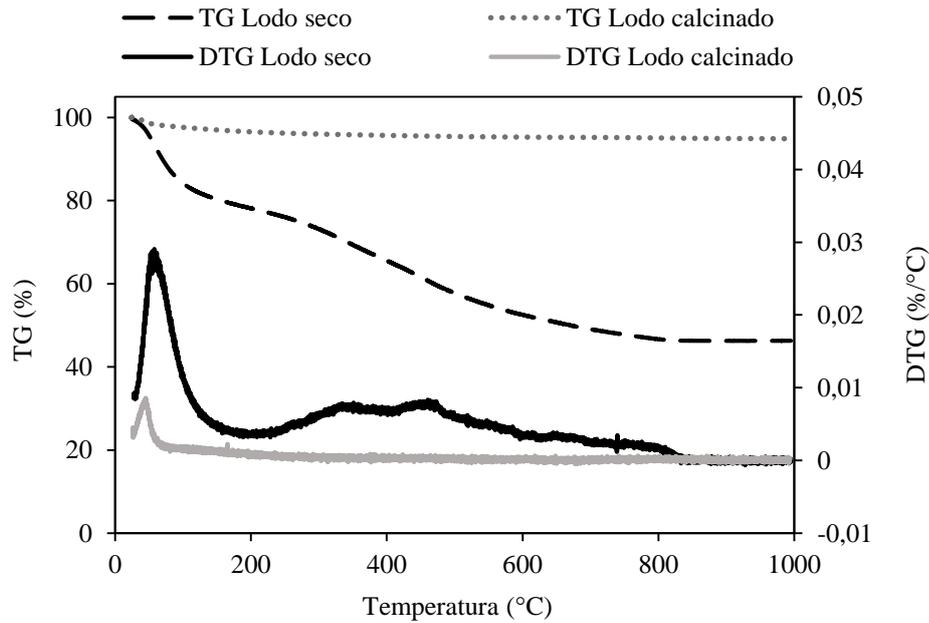


Figura 41 – Comportamento térmico do lodo do Rio 1, antes e após a calcinação.

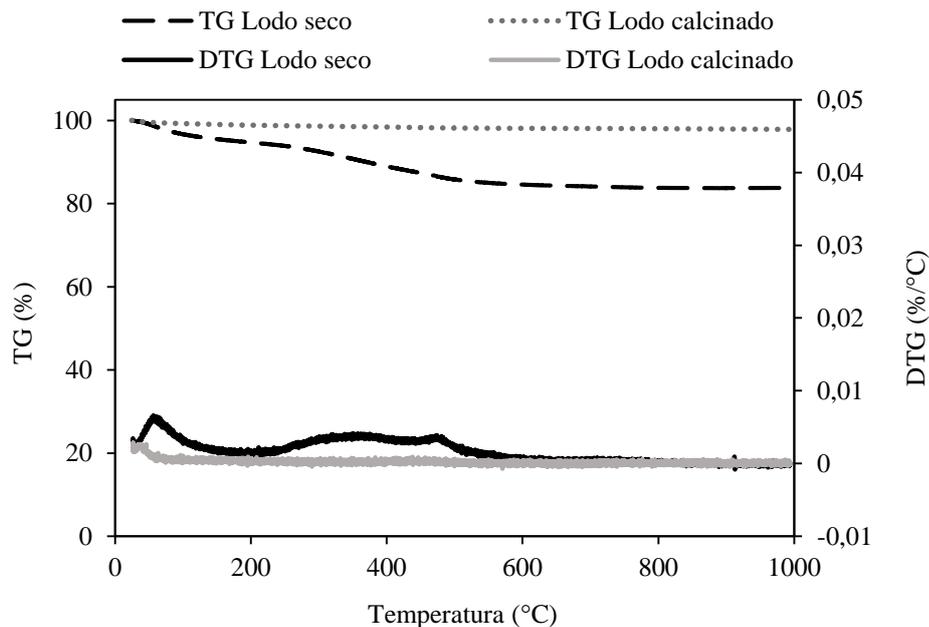


Figura 42 – Comportamento térmico do lodo do Rio 2, antes e após a calcinação.

Dois eventos térmicos foram identificados no lodo seco do Rio 1. O primeiro, que se estende até aproximadamente 120 °C, é referente à perda de água. O segundo, que inicia após 250 °C e se propaga até 850 °C, está provavelmente relacionado à decomposição de matéria orgânica e materiais carbonáceos. Estes resultados indicam que no lodo do Rio 1 ocorre perda de massa até cerca de 850 °C, enquanto no lodo do Rio 2 o mesmo acontece, no máximo, até 600 °C. No lodo do Rio 2, os eventos térmicos correspondentes às perdas de água e de matéria orgânica mostraram-se bastante inferiores aos observados no lodo do Rio 1. Não se sabe ao certo se algum dos picos observados em ambos os materiais corresponde à desidroxilação da caulinita e/ou à formação de metacaulinita.

4.2 Caracterização das argamassas geopoliméricas

Os resultados obtidos nas análises químicas e mineralógicas indicaram que os lodos de ambos os rios são basicamente compostos de alumina e sílica, portanto, apresentam propriedades adequadas para a fabricação de geopolímeros. Utilizando estes resíduos como precursores geopoliméricos, duas argamassas foram preparadas nas condições ótimas estabelecidas experimentalmente, visando avaliar os efeitos das diferenças composicionais expostas pelos lodos nas propriedades de produtos geopoliméricos à base destes.

Ambas as argamassas foram devidamente caracterizadas, tanto em estado fresco quanto em estado endurecido, e os resultados obtidos foram comparados entre si. Adições de alumina solúvel ou de um cimento aluminoso na composição de um dos materiais poderiam proporcionar-lhes as mesmas razões Si/Al. Contudo, não permitiriam avaliar as consequências da sazonalidade dos mananciais de captação nas propriedades dos materiais geopoliméricos produzidos à base de lodos de ETAs. Por esse motivo, as argamassa foram preparadas sob a mesma formulação.

4.2.1 Em estado fresco

4.2.1.1 Fluidez das argamassas

As superfícies de espalhamento de ambas as argamassas apresentaram-se homogêneas e circulares. Aparentemente, houve boa dissolução dos componentes pois não foram observados acúmulos de material, nem exsudação ou segregação na mistura. Na Figura 43 pode ser observado o aspecto da argamassa do Rio 2. Comparando-se a área de espalhamento das duas argamassas, verificou-se um espalhamento mais expressivo na argamassa do Rio 2.



Figura 43 – Medida de fluidez da argamassa do Rio 2.

A estabilização do espalhamento das duas argamassas ocorreu em aproximadamente 3 minutos. O diâmetro médio obtido foi de 68,65 mm, para a argamassa do Rio 1, e de 101,2 mm, para a argamassa do Rio 2. Considerando que ambas as argamassas foram preparadas com o mesmo teor de componentes, o que inclui a água, agente fluidificante, é provável que tal resultado se deva ao aumento da coesão da argamassa do Rio 1, acarretado pela elevada superfície específica de seu respectivo lodo calcinado (ver Tabela 8). Como consequência, esta apresentou pouca fluidez, bem como trabalhabilidade inferior.

4.2.1.2 Tempo de pega das argamassas

Enquanto há estudos que relatam o retardamento das taxas de hidratação do cimento Portland causado por lodo de ETA (HORPIBULSUK *et al.*, 2015; RODRIGUES; HOLANDA, 2013; RODRÍGUEZ *et al.*, 2010), neste trabalho, as argamassas produzidas apresentaram taxa de solidificação rápida e início de pega imediato. Ainda que um cimento à base de escória, fonte de cálcio, tenha sido adicionado na composição dos materiais produzidos, a fim de proporcionar-lhes cura à temperatura ambiente, estudos preliminares demonstraram que a solidificação destes materiais independia de uma fonte adicional de cálcio (ver tópico 3.3.1).

Na Figura 44, é possível observar o aspecto da argamassa do Rio 1 ao final do ensaio de determinação do tempo de pega. Neste ensaio obteve-se o fim de pega em cerca de 30 minutos, para a argamassa do Rio 1, e em torno de 60 minutos, para a argamassa do Rio 2. Ambas as argamassas apresentaram solidificação iniciada pela superfície. Quando descia-se a agulha de Vicat, observa-se que a mesma permanecia alguns instantes retida na superfície da amostra, mas em seguida descia com facilidade. Estes resultados sugerem que o processo de solidificação dos materiais produzidos é bastante influenciado pelas condições ambientais.

Verificou-se que as duas argamassas apresentaram tempos de fim de pega muito curtos. Além disso, constatou-se que o tempo de fim de pega da argamassa com maior razão

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi o dobro do verificado na com menor razão destes mesmos compostos. Na Tabela 5 observa-se que o lodo calcinado do Rio 1 apresentou razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menor que 1, enquanto para o lodo calcinado do Rio 2 este valor foi maior que 2. De Silva, Sagoe-Crenstil e Sirivivatnanon (2007), também verificaram que o aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na mistura inicial prolongava o tempo de endurecimento do produto final, permitindo concluir que o tempo de pega de sistemas geopoliméricos é bastante influenciado pelo teor de alumina.



Figura 44 – Ensaio de determinação do tempo de pega da argamassa do Rio 1.

Weng *et al.* (2005), associaram o endurecimento rápido nos geopolímeros à elevada área superficial específica, o que também é aceitável para o lodo calcinado do Rio 1, cuja área superficial específica é muito superior à do lodo calcinado do Rio 2 (ver Tabela 8). Diferentes estudos indicaram que o aumento do teor de lodo de ETA calcinado na composição de materiais geopoliméricos favorecia o tempo de endurecimento e a resistência mecânica do produto final (MENDONÇA, 2007; NIMWINYA *et al.*, 2016), sendo que para Nimwinya *et al.* (2016), o tempo de início e fim de pega foi bastante influenciado pelo teor de Al_2O_3 .

Infere-se, portanto, que os mesmos componentes responsáveis pelo retardamento das taxas de hidratação do cimento Portland, quando este é combinado a lodos de ETA, os aluminatos, possivelmente são os responsáveis pela solidificação rápida verificada nas argamassas, o que é admissível pois, na composição do cimento Portland, visando refrear as reações com os aluminatos, e assim evitar a pega imediata, faz-se a adição de gesso.

4.2.2 Em estado endurecido

4.2.2.1 Composição química das argamassas

Na Tabela 9 são apresentados os resultados das análises químicas. Verifica-se que na composição da argamassa do Rio 1 a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é de aproximadamente 2:1, enquanto

na argamassa do Rio 2 é cerca de 3,5:1. Entretanto, estes valores estão contabilizando não somente os teores de SiO₂ presentes nos lodos calcinados e no cimento Portland utilizado como fonte de cálcio (precursores), mas também os decorrentes da microssílica adicionada na preparação do silicato de potássio (ativador alcalino), além dos provenientes da areia acrescentada (agregado).

Tabela 9 – Composição química das argamassas expressa em óxidos

| Óxidos (peso %) | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | TiO ₂ | MgO | CaO | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Outros |
|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------|------|-------------------------------|-----------------|--------|
| Argamassa Rio 1 | 41,23 | 20,00 | 7,75 | 20,30 | 0,83 | 1,21 | 7,57 | 0,47 | 0,00 | 0,64 |
| Argamassa Rio 2 | 46,63 | 12,50 | 7,52 | 21,65 | 0,68 | 1,51 | 8,09 | 0,47 | 0,31 | 0,65 |

Considerando que o cálculo da razão SiO₂/Al₂O₃ dos geopolímeros não deve computar os teores de SiO₂ referentes à areia, é certo que os valores da razão SiO₂/Al₂O₃ apresentados por ambas as argamassas são necessariamente inferiores. Portanto, no que diz respeito à nomenclatura química de geopolímeros, a argamassa produzida com o lodo do Rio 1 se enquadra entre geopolímeros dos tipos “Poli sialato” e “Poli sialato-siloxo”, visto que sua razão Si:Al está entre 1:1 e 2:1. A segunda argamassa é mais condizente com os tipos “Poli sialato-disiloxo” ou “Cadeia sialato”, pois a sua razão Si:Al é próxima ou até maior que 3.

4.2.2.2 Composição mineralógica das argamassas

Na Figura 45 constam os resultados das análises mineralógicas das duas argamassas. Foram detectadas na argamassa do Rio 1 fases cristalinas de quartzo α (01-089-8936), quartzo leve (01-086-1630) e um tipo de zeólita: Silicato de potássio, sódio, cálcio, alumínio, ferro, magnésio e titânio (01-089-6217). Esta fase cristalina também foi identificada na argamassa do Rio 2, que ainda apresentou picos de quartzo α (01-089-8935), cristobalita leve (01-077-1317), microclíneo ordenado (00-022-0687) e intermediário (01-077-0135).

A presença de picos de quartzo e de cristobalita (fases polimórficas de sílica cristalina) nas argamassas, indica que estes materiais não são dissolvidos durante a geopolimerização. Muito provavelmente, estas impurezas são decorrentes tanto da fração de areia presente nos lodos quanto da utilizada como agregado. Nos difratogramas exibidos pelas argamassas, diferentemente dos referentes aos materiais em pó, é possível verificar o surgimento de um halo difuso, indicativo de material amorfo, centrado entre 25° e 35° 2θ, característico dos sistemas geopoliméricos, similar aos observados em outros estudos sobre geopolímeros (DE SILVA; SAGOE-CRENTIL; SIRIVIVATNANON, 2007; DAVIDOVITS, 1991, 1999).

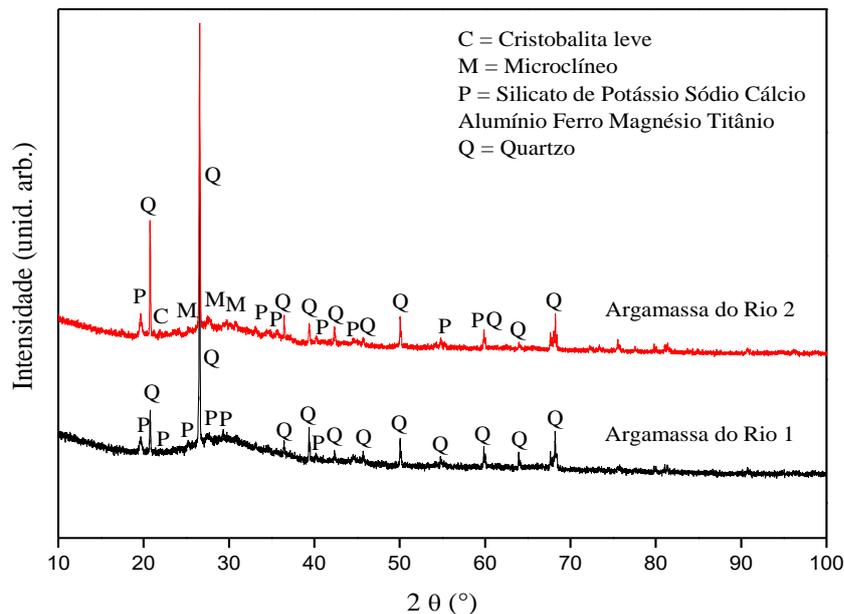


Figura 45 – Difratoogramas das argamassas.

4.2.2.3 Comportamento térmico das argamassas

Nas Figuras 46 e 47 pode-se observar o comportamento térmico das duas argamassas. Verificou-se que as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diferentes não interferiram no desempenho térmico das argamassas, cujos termogramas exibiram padrão semelhante. Ambas apresentaram um único pico expressivo que se estendeu até aproximadamente 120 °C (ver Figuras 46 e 47). Em geopolímeros este pico corresponde à perda de água zeolítica (DAVIDOVITS, 1982) ou de água livre (DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2006). Apesar de conterem cálcio em suas composições, nenhuma das argamassas exibiu picos de hidróxido de cálcio, portanto, são matrizes livres das ações deletérias ocasionadas por este composto.

Estudos anteriores já haviam associado geopolímeros produzidos à base de potássio à excelente refratariedade (BARBOSA; MACKENZIE, 2003, DAVIDOVITS, 1991; DUXSON; LUKEY; VAN DEVENTER, 2006). Considerando que a única grande perda de massa exibida nos termogramas das argamassas está relacionada à perda de água livre ou zeolítica, e que acima de 120 °C não houve nenhuma decomposição considerável, admite-se que ambas exibem comportamento indicativo de refratariedade. Na argamassa do Rio 2, observou-se uma leve perda de massa, próxima a 800 °C. Na literatura, este evento térmico tem sido associado à cristalização do mineral aluminossilicato de sódio nefelina ((Na, K) AlSiO_4) (BIGNO, 2008; SKAF, 2008). Como não se fez uso de sódio neste trabalho, sugere-se que este pico seja resultado da formação de leucita (KAlSi_2O_6) (HE; JIA; WANG, 2013).

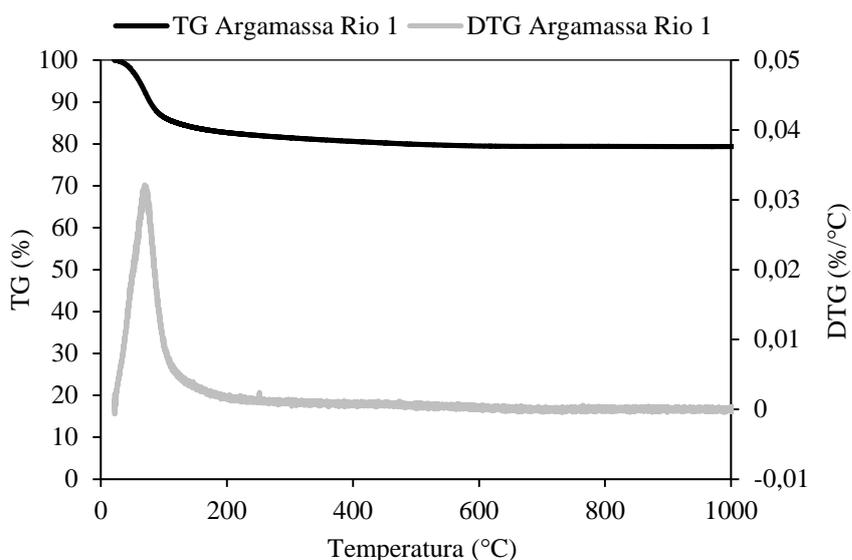


Figura 46 – Comportamento térmico da argamassa do Rio 1.

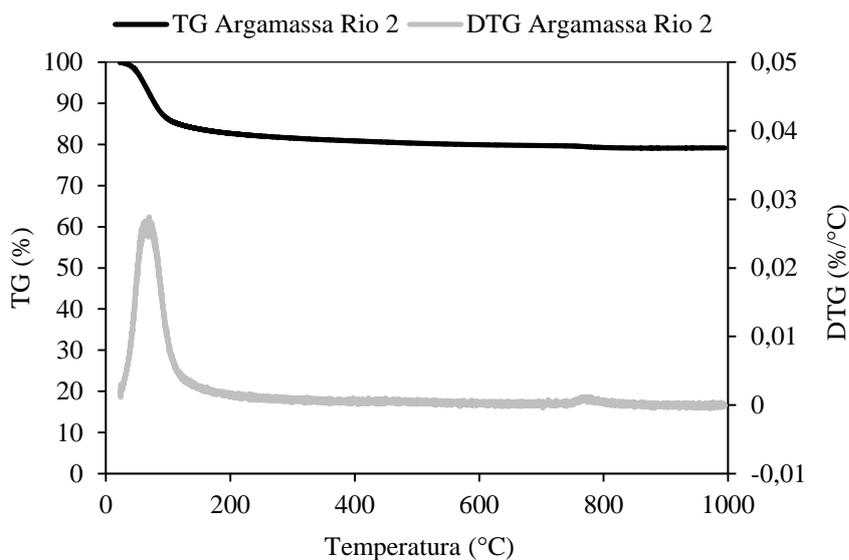


Figura 47 – Comportamento térmico da argamassa do Rio 2.

4.2.2.4 Morfologia das argamassas

Na Figura 48 é possível observar o aspecto das argamassas produzidas. Verifica-se que, mesmo após a adição de areia, o problema de eflorescência persistiu, mas em menor extensão, limitando-se a alguns pontos. Este fenômeno foi mais evidente na argamassa do Rio 1, dando indícios de uma possível relação da eflorescência com o elevado teor de alumínio na composição deste material, visto que ambas as argamassas foram preparadas sob a mesma formulação.



Figura 48 – Aspecto das argamassas após ciclos de molhagem e secagem natural.

À esquerda, argamassa do Rio 1 e à direita argamassa do Rio 2.

Na literatura, a eflorescência é comumente relacionada ao excesso de álcali empregado na dissolução dos materiais precursores, resultando na geração de carbonato de sódio (PROVIS, 2009; PROVIS; DUXSON; VAN DEVENTER, 2010; TEMUJIN; VAN RIESSEN, 2009), ou cristais de bicarbonato (PROVIS, 2009), ou hidrato de fosfato de sódio (TEMUJIN; VAN RIESSEN; WILLIAMS, 2009).

Neste trabalho, a eflorescência, manifestada principalmente na argamassa do Rio 1, pode estar relacionada às razões $(\text{Na}_2\text{O} \text{ e } \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$. Sabe-se que se a proporção de $(\text{Na}_2\text{O} \text{ e } \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ for menor que 0,8 e a de $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ for menor que 3,5, o óxido de aluminossilicato em excesso, por não sofrer policondensação, permanecerá como um pó branco no interior do produto endurecido (DAVIDOVITS, 1982). Os resultados das análises químicas, apresentados na Tabela 9, evidenciam que a razão $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ correspondente à composição da argamassa do Rio 1 é de, no máximo, 2:1, sendo assim, é menor que 3,5.

Portanto, é admissível que a eflorescência verificada neste material possa ser ocasionada por aluminossilicato em excesso. Vale ressaltar que a eflorescência é uma reação esteticamente indesejável, mas nem sempre é prejudicial à integridade estrutural do material (PROVIS, 2009). Como as duas argamassas receberam o mesmo teor de cálcio e a solução alcalina empregada na preparação de ambas era à base de potássio, presume-se também que a eflorescência observada nestes materiais trate-se de um produto secundário de potássio.

Três amostras de cada uma das argamassas geopoliméricas (ver Figura 49), após 24 horas de cura à temperatura ambiente, foram submersas em água de torneira durante 27 dias.

Os resultados obtidos neste experimento evidenciaram que o processo de geopolimerização foi bem sucedido, visto que as amostras não se desintegraram quando submersas em água. Também foi possível observar que a água potencializou a reação de efluorescência. Verificou-se que as amostras da argamassa do Rio 1 tornaram-se totalmente brancas, mas sem indícios de microfissuras. Por outro lado, as amostras da argamassa do Rio 2, apesar de manterem a sua cor praticamente inalterada, após a imersão em água, exibiram diversas microfissuras, as quais ligaram-se espontaneamente ao decorrer dos dias.



Figura 49 – Amostras submersas em água durante 27 dias.
À esquerda, argamassa do Rio 2 e à direita argamassa do Rio 1.

Na Figura 50 é possível observar as superfícies fraturadas das argamassas, aos 7 dias de cura. Verifica-se que ambas apresentam uma excelente ligação com os agregados, corroborando com a literatura (DAVIDOVITS, 2013), lembrando inclusive o aspecto de rochas naturais. Por meio de estereomicroscopia, foi possível confirmar que a adição de areia solucionou o problema de fissuras macroscópicas. Também constatou-se que o fenômeno de efluorescência não ocorre no interior do material, pois os fragmentos com o aspecto de rochas naturais, exibidos na Figura 50, foram retirados da parte interna de amostras das argamassas.



Figura 50 – Imagens de estereomicroscópio das superfícies fraturadas das argamassas.
À esquerda, argamassa do Rio 1 e à direita argamassa do Rio 2. Aumento de 56 vezes.

As imagens obtidas por meio de MEV, correspondentes às superfícies fraturadas das argamassas, exibidas nas Figuras 51 e 52, mostram matrizes densas e amorfas, com possíveis materiais em processo de geopolimerização (Figuras 51b e 52b). Neste ensaio, foram coletadas imagens da parte superficial externa (Figuras 51a e 52a), bem como da parte mais interna das argamassas (Figuras 51b e 52b). Considerando a maior incidência de microfissuras nas amostras referentes à parte externa, presume-se que a geopolimerização destas foi acelerada pelas condições ambientais.

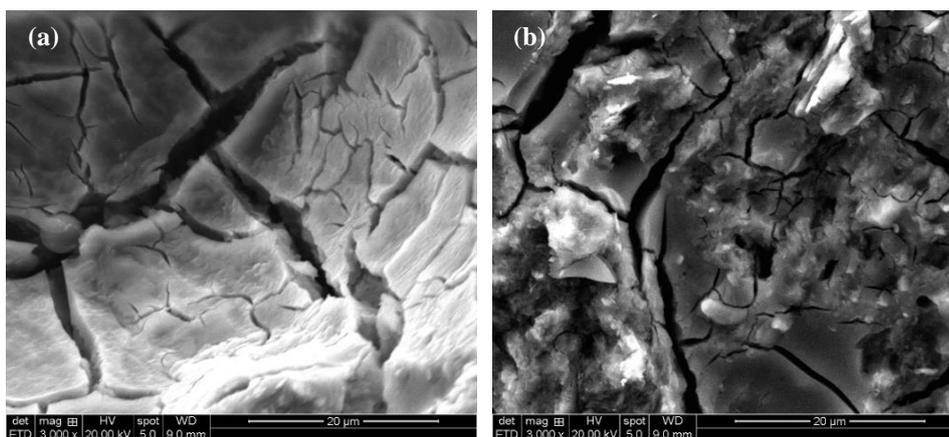


Figura 51 – Imagens de MEV da superfície fraturada da argamassa do Rio 1.

À esquerda, parte externa da amostra e à direita, a parte interna. Aumento de 3000 vezes.

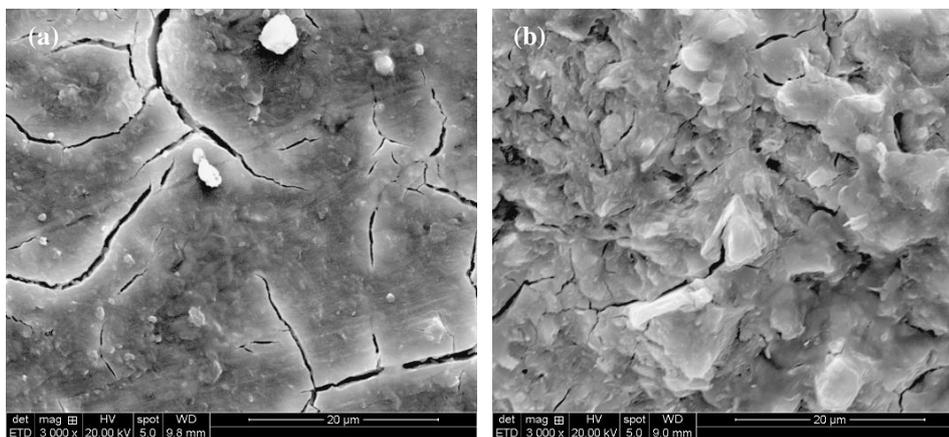


Figura 52 – Imagens de MEV da superfície fraturada da argamassa do Rio 2.

À esquerda, parte externa da amostra e à direita, a parte interna. Aumento de 3000 vezes.

Tais imagens, ainda que sejam referentes à superfície de fratura, exibem muitas microfissuras, indicando que este problema persiste em escala micro, ao menos até os 7 dias de cura, período de coleta das imagens. De Silva, Sagoe-Crenstil e Sirivivatnanon (2007), obtiveram, por meio de MEV, imagens da superfície fraturada de materiais geopoliméricos

parecidas, ou seja, com a presença de microfissuras. Estas eram mais evidentes nos materiais que apresentavam as maiores razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Contudo, desapareceram totalmente quando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi igual a 2,5.

Em geopolímeros, microfissuras são geralmente associadas à falta de finos e ao teor de álcalis. Neste trabalho, presume-se que estas microfissuras estejam também ligadas aos processos acelerados de cura e pega, proporcionados tanto pela adição de cimento Portland, à base de escória, quanto pelo elevado percentual de aluminatos na composição das argamassas, sobretudo, na correspondente ao Rio 1 (ver Tabela 9).

Se nos materiais à base de cimento Portland, cura e pega rápidas comprometem a perfeita hidratação dos componentes, na argamassa geopolimérica tais processos não estariam permitindo a perfeita dissolução das matérias-primas, causando o ressecamento dos materiais, acarretando as microfissuras. Ao mesmo tempo, podem estar relacionadas à cura das argamassas realizada em sacos plásticos, sob condições ambientais. Sem a devida hidratação, provavelmente ocorreu a perda de água, resultando na retração superficial dos materiais. Duxson, Lukey e Van Deventer (2006), observaram que, em geopolímeros à base de potássio, curados por aquecimento, a retração térmica era menor, porém, aumentava com o acréscimo da relação Si/Al.

Enquanto na argamassa do Rio 1 nota-se microfissuras em maior número e dimensão, nas imagens referentes à argamassa do Rio 2 constata-se menor incidência deste problema. Conforme observado nos ensaios de tempo de cura e de pega, este material teve mais tempo hábil para geopolimerizar-se. Isto reforça a hipótese de que os problemas de microfissuras estariam relacionado às condições de cura acelerada e à pega rápida. Considerando que estudos preliminares (ver tópico 3.3.1) comprovaram que a adição de areia retarda ambos os processos, amenizando o problema de microfissuras, infere-se que dosagens de areias de granulometrias diferentes poderiam solucionar este problema completamente.

Por outro lado, as microfissuras persistentes nas argamassas podem estar relacionadas com o ativador alcalino utilizado em sua produção, à base de KOH (BARBOSA; MACKENZIE, 2003). Partindo-se da hipótese de que internamente o processo de geopolimerização das argamassas ainda estaria em andamento, o que é cabível tanto pelo aspecto interno das mesmas (Figuras 51b e 52), quanto pela idade de coleta das imagens, aos 7 dias de cura, sugere-se que ao decorrer da cura, estas microfissuras liguem-se, persistindo somente de forma superficial, como também observado por Barbosa e Mackenzie (2003).

4.2.2.5 Resistência mecânica das argamassas

Na Figura 53 constam os resultados de resistência à compressão dos materiais produzidos. Neste ensaio, os resultados são expressos pelo cálculo da média de 4 corpos de prova. Os corpos de prova da argamassa do Rio 1 apresentaram, em média, resistência mínima de 26 MPa, a um dia de cura, e máxima de 89 MPa, aos 102 dias de cura. Os da argamassa do Rio 2 exibiram resistências médias inferiores: mínima de 22 MPa, aos 3 dias de cura, e máxima de 71 MPa, aos 102 dias de cura.

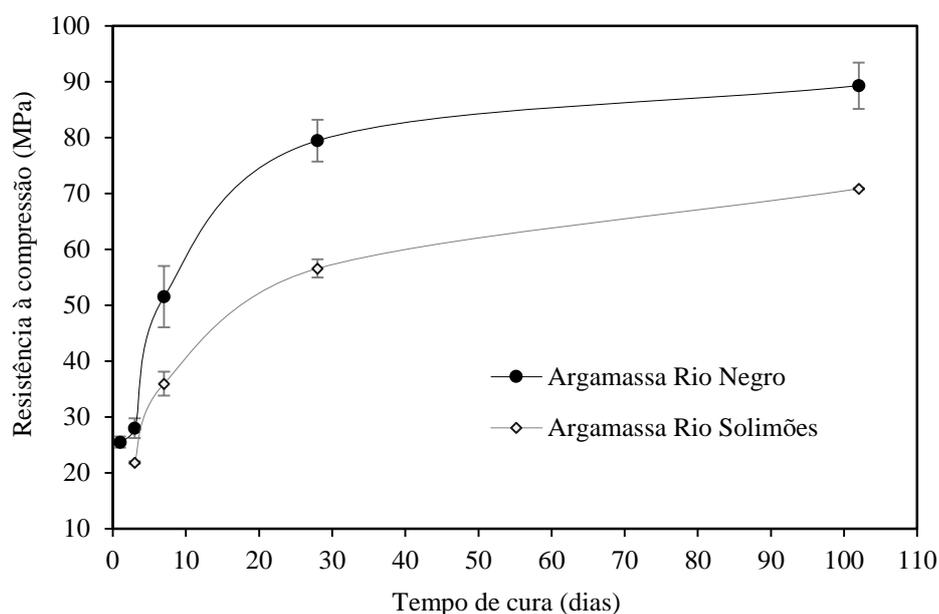


Figura 53 – Resultados de resistência à compressão das argamassas.

A resistência superior observada na argamassa do Rio 1 pode estar relacionada a diversos fatores, dentre eles: a sua baixa relação Si/Al (DAVIDOVITS, 1999, 2002; DUXSON *et al.*, 2005), sua maior proporção de Al_2O_3 (NIMWINYA *et al.*, 2016) e a elevada área superficial específica de sua matéria-prima (lodo do Rio 1 calcinado), o que certamente proporcionou sua melhor dissolução (WENG *et al.*, 2005).

De uma forma geral, o beneficiamento dos lodos contribuiu significativamente para os resultados alcançados. Em nenhum dos estudos consultados, relacionados à síntese de geopolímeros à base de lodo de ETA, este resíduo foi submetido ao beneficiamento mecânico e térmico simultaneamente, de modo que os resultados de resistência à compressão da magnitude observada neste trabalho, também não foram obtidos em outras pesquisas. Ao mesmo tempo, a solução alcalina empregada, à base de KOH, pode ter contribuído para estes resultados. Estudos desenvolvidos por Xu e Van Deventer (2000), demonstraram que

geopolímeros ativados alcalinamente à base de KOH apresentaram maior resistência mecânica que os produzidos à base de NaOH.

Verifica-se que as argamassas continuaram ganhando resistência mesmo após os 28 dias, e que o desvio padrão exibido por ambas atendeu aos requisitos da norma brasileira adotada (ABNT, 1996). No entanto, para a argamassa do Rio 1, foi superior em todos os ensaios, sendo o maior = 5,47, para os corpos de prova ensaiados aos 7 dias. Esta variação pode estar relacionada tanto ao adensamento das argamassas quanto ao processo de calcinação dos lodos.

Pelos diâmetros de espalhamento (ver tópico 4.2.4) verifica-se que a argamassa do Rio 1 mostrou-se menos trabalhável, o que pode ter contribuído para o surgimento de ar aprisionado no interior dos corpos de prova, causando variações na resistência destes. Pelas análises térmicas (ver Figura 41), pôde-se constatar que a temperatura mais adequada para a calcinação do lodo do Rio 1 seria em torno de 850 °C. Portanto, é aceitável que mesmo após a calcinação, o lodo do Rio 1 tenha mantido compostos residuais, o que não aconteceu no lodo do Rio 2, para o qual uma calcinação a 600 °C seria suficiente.

Como ambos os lodos foram calcinados a 750 °C, sugere-se que para a argamassa do Rio 1 alcançar resultados tão aproximados entre si, como os exibidos pela argamassa do Rio 2, o lodo proveniente do Rio 1 deveria ser calcinado a 850 °C, no mínimo. Constata-se ainda que a efluorescência, observada em maior incidência na argamassa do Rio 1, não foi decisiva na sua resistência mecânica, que apresentou os maiores resultados. O mesmo é válido para o problema de microfissuras, menos evidente na argamassa do Rio 2, que por sua vez, apresentou os menores resultados de resistência à compressão em todas as idades avaliadas.

Ao comparar os resultados de resistência mecânica obtidos neste trabalho com os de diversos materiais produzidos com adições de lodo de ETA (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016; HOPPEN *et al.*, 2005, 2006; MONTEIRO *et al.*, 2008; PAIXÃO *et al.*, 2008; RODRIGUES; HOLANDA, 2013, 2015; RODRÍGUEZ *et al.*, 2010; TEIXEIRA *et al.*, 2006, 2011; VIEIRA; MARGEM; MONTEIRO, 2008; VITORINO; MONTEIRO; VIEIRA, 2009), como também constatado por Horpibulsuk *et al.* (2015), admite-se que é mais vantajoso empregar este resíduo como matéria-prima geopolimérica.

4.3 Argamassa geopolimérica de lodo de ETA: Custos

Seguindo a metodologia proposta por John (2000), que diz respeito à reciclagem de um resíduo, com o objetivo de inseri-lo na cadeia produtiva da construção civil, a penúltima etapa a ser compreendida é o estudo da viabilidade econômica do produto final. Apesar dos esforços despendidos para tornar o produto desenvolvido neste trabalho apto a ser inserido no mercado, os resultados obtidos evidenciaram a necessidade de melhorias em sua formulação. Portanto, ainda não foi definido um processo produtivo exequível.

A composição dos produtos, com percentuais elevados de KOH, é adequada apenas para nível de pesquisa. Sua pega imediata e viscosidade são impraticáveis para aplicação em grande escala. Além disso, dependendo do período de coleta do lodo, a argamassa resultante, preparada nas condições estabelecidas neste trabalho, poderá apresentar pouca trabalhabilidade, além de microfissuras e eflorescência, o que foi verificado na argamassa produzida com o lodo proveniente do Rio Negro. Enfim, por se tratar de um produto inacabado, não pareceu conveniente estimar os seus custos.

4.4 Argamassa geopolimérica de lodo de ETA: Possíveis usos

Finalizadas as etapas de seleção do resíduo, levantamento de dados sobre a sua produção, caracterização detalhada deste resíduo, inventário de alternativas visando reciclá-lo, seleção da alternativa a ser implantada, desenvolvimento de um produto utilizando o referido resíduo, avaliação do produto desenvolvido e estudo da sua viabilidade econômica, o último passo da metodologia proposta por John (2000), é transferir a tecnologia criada para o mercado. Apesar da necessidade de melhorias, com base nos resultados obtidos e nas literaturas consultadas, os produtos criados neste trabalho apresentam propriedades promissoras que os habilitam a serem utilizados em diversas aplicações, tais como:

- Na construção de poços de petróleo;
- Como material isolante térmico;
- No gerenciamento de resíduos perigosos e tóxicos;
- Na contenção de chorume gerado em aterros sanitários;
- Na impermeabilização de superfícies de concretos à base de cimento Portland;
- Como argamassa de reparação;
- Em usos como pré-moldado;
- Em obras que requeiram materiais cimentícios com cura rápida.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos comprovaram a influência dos mananciais de captação de água bruta nas características do lodo de ETA. Portanto, eventualmente, a composição elementar deste tipo de resíduo sofrerá variações, mas isto não impede sua utilização como matéria-prima geopolimérica, desde que caracterizações prévias sejam realizadas, a fim de que possam ser estabelecidas formulações condizentes com a composição do resíduo.

As caracterizações de ambos os lodos permitiram elucidar o efeito do beneficiamento destes resíduos. Verificou-se que o processo de beneficiamento alterou as características químicas, físicas e mineralógicas do lodo, mas não modificou significativamente a sua razão Si/Al. Portanto, um fator a ser considerado sempre que se pretender utilizar lodos de ETA como precursores geopoliméricos, é a variação da composição química que tais resíduos apresentam, principalmente a razão Si/Al.

As diferenças composicionais dos resíduos refletiram diretamente nas propriedades das argamassas produzidas. Além da razão Si/Al, observou-se que área de superfície específica influenciou diretamente na microestrutura, na fluidez, no tempo de pega e na resistência mecânica das argamassas. A argamassa moldada com o material cuja razão Si/Al era inferior a 2:1, e com a área de superfície específica mais elevada, apresentou os maiores valores de resistência à compressão. Por outro lado, mostrou-se pouco fluida, de difícil trabalhabilidade e com maior incidência de microfissuras e eflorescência.

Constatou-se que a eflorescência, ao menos a curto prazo, afetou apenas a estética do material, mas não comprometeu sua resistência mecânica, visto que a argamassa com elevado aspecto de eflorescência foi justamente a que apresentou maior resistência mecânica – 79 MPa aos 28 dias de cura, enquanto a argamassa do Rio 2, cuja a incidência de eflorescência foi menos evidente, alcançou 57 MPa nesta mesma idade. De grande interesse foram os resultados obtidos nas análises térmicas das argamassas produzidas. Nos ensaios térmicos, após a perda de água, que se estendeu até 120 °C, ambas as argamassas não apresentaram perdas de massa expressivas, o que evidenciou o potencial refratário desses materiais.

Os resultados obtidos comprovam que lodos de ETAs, se devidamente beneficiados, podem ser utilizados na produção de materiais geopoliméricos refratários e de elevada resistência mecânica. Porém, serão necessários estudos mais aprofundados, no sentido de encontrar soluções para os problemas identificados, além de definir formulações exequíveis, que viabilizem a produção de material geopolimérico à base de lodo de ETA em escala comercial, adequado aos padrões de qualidade aceitáveis e apto a ser inserido no mercado.

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos, recomenda-se para trabalhos futuros:

- Estudar a compatibilidade da argamassa geopolimérica à base de lodo de ETA com superplastificantes, retardadores de pega, polímeros, fibras naturais e sintéticas;
- Realizar análises de MEV da argamassa em idades avançadas;
- Avaliar a resistência da argamassa após ciclos de molhagem-secagem;
- Avaliar a resistência da argamassa a ácidos e sulfatos;
- Definir razões molares de acordo com a composição química do resíduo;
- Estudar os efeitos da redução do percentual de KOH na formulação da argamassa;
- Analisar a composição da eflorescência gerada;
- Estudar o efeito de adições de areias de granulometrias diferentes, visando o combate aos problemas de microfissuras;
- Pesquisar novas formulações visando eliminar a eflorescência da argamassa;
- Pesquisar novas formulações visando a obtenção de materiais geopoliméricos com fluidez e trabalhabilidade satisfatórias.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Sustainable management of water treatment sludge through 3'R' concept, **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 1–13, 2016.
- ANDREOLI, C.V. *et al.* Produção, Composição e Constituição de Lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA). In: _____. (Coord.). **Alternativas de uso de resíduos do saneamento**. Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, 2006a. p. 29 – 48.
- ANDREOLI, C.V. *et al.* Uso de Lodo de Esgoto na Produção de Substrato Vegetal. In: _____. (Coord.). **Alternativas de uso de resíduos do saneamento**. Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, 2006b. p. 235 – 281.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12216: Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público – Procedimento. Rio de Janeiro, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6502: Rochas e solos – Terminologia. Rio de Janeiro, 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 14.001: Sistemas da gestão ambiental – Requisitos com orientações para uso. Rio de Janeiro, 2004b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 65: Cimento Portland – Determinação do tempo de pega – Procedimento. Rio de Janeiro, 2003.
- AZEVEDO NETTO, J.M. **Manual de Hidráulica**/ José Martiniano de Azevedo Netto; coordenação Roberto de Araújo; coautores Miguel Fernandez y Fernandez, Acácio Eiji Ito. 8ª edição – São Paulo: Blucher, 1998.
- BARATA, M.S.; DAL MOLIN, D.C.C. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 2, n. 1, p. 69-78, jan./mar. 2002.
- BARBOSA, V.F.F.; MACKENZIE, K.J.D. Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers. **Materials Letters**, v. 57, p. 1477–1482, 2003.
- BARROSO, M.D.B. **Desenvolvimento de compósitos com matriz de geopolímero reforçados com partículas de quasicristais AlCuFe**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- BATALHA, C.T. **Avaliação das propriedades da argamassa com substituição parcial de cimento por cinza de lodo da estação de tratamento de água da cidade de Manaus**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Amazonas, Manaus.
- BIDONE, F.; SILVA, A.P.; MARQUES, D.M. Lodos Produzidos nas Estações de Tratamento de Água (ETAs): Desidratação em Leitos de Secagem e Codisposição em Aterros Sanitários. In: ANDREOLI, C.V. (Coord.). **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Rio de Janeiro: Rima, ABES, Projeto PROSAB, 2001. p. 215 – 244.

- BIGNO, I.C. **Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agro-industriais**. 2008. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.
- BITENCOURT, C. S. *et al.* A geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita. **Cerâmica**, v. 58, p. 20-28, 2012.
- BOCA SANTA, R.A.A. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria do papel**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- BORGES, P. H. R. *et al.* Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP II). **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 14, n. 2, p. 153-168, abr./jun. 2014.
- BOSCOV, M.E.G. Resíduos sólidos: rejeitos de mineração, lodos de ETA, resíduos da construção civil. In: _____. **Geotecnia Ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.
- BRAGA, B. *et al.* **Introdução à Engenharia Ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável**. 2ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- BRASIL. Lei nº 11.445, de 05 de Janeiro de 2007. Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria MS Nº 2914 de 12 de Dezembro de 2011. Brasília, 2011.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309–319, 1938.
- CALLISTER JR, W.D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. Rio de Janeiro, LTC, 2013.
- CHEN, J.H.; HUANG, J.S.; CHANG, Y.W. A preliminary study of reservoir sludge as raw material of inorganic polymers. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 3264–3269, 2009.
- CHEN, J.H.; HUANG, J.S.; CHANG, Y.W. Use of reservoir sludge as a partial replacement of metakaolin in the production of geopolymers. **Cement & Concrete Composites**, v. 33, p. 602–610, 2011.
- CORDEIRO, J. S. Importância do Tratamento e Disposição Adequada dos Lodos de ETAs. In: REALI, M.A.P. (Coord.). **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estação de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, 1999. p. 1 – 19.
- CORDEIRO, J. S. Processamento de Lodos de Estações de Tratamento de Água (ETAs). In: ANDREOLI, C.V. (Coord.). **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Rio de Janeiro: Rima, ABES, Projeto PROSAB, 2001. p. 121 – 142.
- DAVIDOVITS, J. Chemistry of geopolymeric systems, terminology. In: Second International Conference Geopolymer '99. **Proceedings**. Saint-Quentin: 1999, p. 9–39.
- DAVIDOVITS, J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. In: Geopolymer 2002 Conference. **Conferência**. Melbourne: 2002.
- DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Cement, a review**. Geopolymer Institute. Saint-Quentin, 2013.

- DAVIDOVITS, J. Geopolymer chemistry and sustainable Development. The Poly(sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry. In: Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions, World Congress Geopolymer. **Proceedings**. Saint-Quentin: 2005, p. 9-15.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymers based on natural and synthetic metakaolin - A critical review. **Materials Today**, 2016. Disponível em: <http://www.materialstoday.com/polymers-soft-materials/features/geopolymers-natural-and-synthetic-metakaolin/>. Acesso em 28/01/2016.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymers Chemistry and Properties. In: First European Conference on Soft Mineralurgy, Geopolymer '88. **Proceedings**. Compiègne: 1988, a. p. 25–48.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymers of the First Generation: SILIFACE-Process. In: First European Conference on Soft Mineralurgy, Geopolymer '88. **Proceedings**. Compiègne: 1988, b. p. 49–67.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, p. 1633–1656, 1991.
- DAVIDOVITS, J. **Mineral polymers and methods of making them**, United States Patent 4,349,386, 1982.
- DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS, M.; DAVIDOVITS, N. **Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained**. United States Patent 5,342,595, 1994.
- DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVITS, R. **Poly (sialate-disiloxo)-based geopolymeric cement and production method thereof**. United States Patent US2005/0172860A1, 2005.
- DAVIDOVITS, J.; SAWYER, J.L. **Early high-strength mineral polymer**. United States Patent 4,509,985, 1985.
- DE PAULA, L.F. *et al.* Diretrizes para a construção de um moinho de bolas para a moagem de sólidos em laboratórios. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 736-739, 2014.
- DE SILVA, P.; SAGOE-CRENSSTIL, K.; SIRIVIVATNANON, V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 512–518, 2007.
- DI BERNARDO, L.; CARVALHO, E.H.; SCALIZE, P.S. Disposição de Resíduos Líquidos de ETAs em ETES. In: REALI, M.A.P. (Coord.). **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estação de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, 1999. p. 169 – 202.
- DI BERNARDO, L.; SCALIZE, P.S.; SOUZA FILHO, A.G. Água de Lavagem de Filtros Rápidos. In: REALI, M.A.P. (Coord.). **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estação de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, 1999. p. 143 – 168.
- DUXSON, P. *et al.* Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 269, p. 47–58, 2005.
- DUXSON, P.; LUKEY, G.C.; VAN DEVENTER, J.S.J. Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 5541–5555, 2006.

FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K.L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 113–122, 2011.

FREITAS, J.G.; FERREIRA FILHO, S.S.; PIVELI, R.P. Viabilidade técnica e econômica da regeneração de coagulantes a partir de lodos de estações de tratamento de água, **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n° 2, p. 137–145, 2005.

GARCEZ, L.N. **Elementos de Engenharia Hidráulica e Sanitária**/ Lucas Nogueira Garcez - 2.ed. – São Paulo: Edgard Blucher, 1976.

GARDOLINSKI, J.E.; WYPYCH, F.; CANTÃO, M.P. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com ureia. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 761-767, 2001.

GASTALDINI, A.L.G. *et al.* The use of water treatment plant sludge ash as a mineral addition. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 513–520, 2015.

GEOPOLYMER INSTITUTE. **Geopolymer cement**. Saint-Quentin – France, 2014. Disponível em: <http://www.geopolymer.org/applications/geopolymer-cement>. Acesso em: 31/07/2015.

HE, P.; JIA, D.; WANG, S. Microstructure and integrity of leucite ceramic derived from potassium-based geopolymer precursor. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 689–698, 2013.

HOPPEN, C. *et al.* Co-disposição de lodo centrifugado de Estação de Tratamento de Água (ETA) em matriz de concreto: método alternativo de preservação ambiental. **Cerâmica**, v. 51, p. 85-95, 2005.

HOPPEN, C. *et al.* Uso de lodo de estação de tratamento de água centrifugado em matriz de concreto de cimento Portland para reduzir o impacto ambiental. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 79-84, 2006.

HORPIBULSUK, S. *et al.* Durability against Wetting–Drying Cycles of Water Treatment Sludge–Fly Ash Geopolymer and Water Treatment Sludge–Cement and Silty Clay–Cement Systems. **J. Mater. Civ. Eng., ASCE**, v. 04015078, p. 1–9, 2015.

INGUNZA, M.P.D. *et al.* Uso de Resíduos do Saneamento na Fabricação de Cerâmica Vermelha. In: ANDREOLI, C.V. (Coord.). **Alternativas de uso de resíduos do saneamento**. Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, 2006. p. 283 – 359.

JOHN, V.M. **Reciclagem de resíduos na construção civil**: Contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento. 2000. Tese (Livre-docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

KANTRO, D.L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste – A miniature slump test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95-102, 1980.

KEELEY, J.; JARVIS, P.; JUDD, S.J. An economic assessment of coagulant recovery from water treatment residuals, **Desalination**, v. 287, p. 132–137, 2012.

LACERDA, C.S. **Estudo da influência da substituição de cimento Portland por metacaulim em concretos**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

LAMPRIS, C.; LUPO, R.; CHEESEMAN, C.R. Geopolymerisation of silt generated from construction and demolition waste washing plants. **Waste Management**, v. 29, p. 368–373, 2009.

- MANAUS AMBIENTAL. Disponível em: www.manausambiental.com.br. Acesso em 25/11/2016.
- McLELLAN, B.C. *et al.* Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 1080–1090, 2011.
- MEDEIROS FILHO, C.F. **Abastecimento de Água**. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Campina Grande: [s.n.], [s.d.]. Disponível em: <http://www.dec.ufcg.edu.br/saneamento/Abastece.pdf>. Acesso em 24 de junho de 2015.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**. São Paulo: Pini, 2000.
- MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: IBRACON, 2008.
- MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; Ph.D., TORRES, J.; GUTIÉRREZ, C.; GUERRERO, C.E. Efecto del tratamiento termico sobre las propiedades puzolanicas del metacaolin. In: Conferência Brasileira de Materiais e Tecnologias Não-Convencionais – Habitações e Infra-Estrutura de Interesse Social – Brasil NOCMAT, Pirassununga, 29/10 a 03/11/2004. **Anais...** Pirassununga, SP, 2004, p. 338-346.
- MENDONÇA, C.M.D. **Ativação alcalina e inertização de resíduos industriais**. 2007. Dissertação (Mestrado em Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos) - Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- MILLER JR., G. T. **Ciência Ambiental**/ G. Tyler Miller; tradução All Tasks; revisão técnica Welington Braz Carvalho Delitti. – São Paulo: Cengage Learning, 2014.
- MONTE, R.; FIGUEIREDO, A. D. Avaliação de métodos de ensaio de fluidez em pastas de cimento com aditivos superplastificantes. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil, BT/PCC/478. **Boletim Técnico**. 13 p., São Paulo, 2008.
- MONTEIRO, S.N. *et al.* Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic. **Construction and Building Materials**, v. 22, p.1281–1287, 2008.
- NANTHAGOPALAN, P.; SANTHANAM, M. A new empirical test method for the optimisation of viscosity modifying agent dosage in self-compacting concrete. **Materials and Structures**, v. 43, p. 203–212, 2010.
- NIMWINYA, E. *et al.* A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash Geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, v. 119, p. 128-134, 2016.
- OWAID, H.M.; HAMID, R.; TAHA, M.R. Influence of thermally activated alum sludge ash on the engineering properties of multiple-blended binders concretes. **Construction and Building Materials**, v. 61, p. 216–229, 2014.
- PAIXÃO, L.C.C. *et al.* Efeito da incorporação de lodo de ETA contendo alto teor de ferro em cerâmica argilosa. **Cerâmica**, v. 54, p. 63-76, 2008.
- PALOMO, A.; GLASSER, F.P. Chemically-bonded Cementitious Materials Based on Metakaolin. **Journal Br. Ceram. Trans.**, v. 91, p. 107-112, 1992.
- PAN, S.C. *et al.* Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1749–1754, 2003.
- PINTO, A.T. **Introdução ao estudo dos geopolímeros**. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real, 2006.

- PROVIS, J.L. Activating solution chemistry for geopolymers. In: PROVIS, J.L.; VAN DEVENTER, J.S.J. **Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009, p. 50–71.
- PROVIS, J.L.; DUXSON, P.; VAN DEVENTER, J.S.J. The role of particle technology in developing sustainable construction materials - Review article, **Advanced Powder Technology**, v. 21, p. 2–7, 2010.
- RAHIER, H.; DENAYER, J. F.; VAN MELE, B. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses - Part IV Modulated DSC study on the effect of particle size of metakaolinite on the production of inorganic polymer glasses. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 3131–3136, 2003.
- RASHAD, A.M. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. **Construction and Building Materials**, v. 41, p. 303–318, 2013.
- REALI, M.A.P. (Coord.). Principais Características Quantitativas e Qualitativas do Lodo de ETAs. In: _____. **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estação de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, 1999. p. 20 – 39.
- REALI, M.A.P.; PATRIZZI, L.J. Espessamento de Lodo de ETAs. In: _____. **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estação de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, 1999. p. 40 – 84.
- REALI, M.A.P.; PATRIZZI, L.J.; CORDEIRO, J.S. Desidratação de Lodo por Centrifugação. In: _____. **Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estação de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, Projeto PROSAB, 1999. p. 85 – 106.
- REDFERN, S.A.T. The kinetics of dehydroxylation of kaolinite. **Clay Minerals**, v. 22, p. 447–456, 1987.
- REZENDE, M.L.S. *et al.* Uso de metacaulim em concreto seco: uma abordagem por superfície de resposta. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 12, n. 3, p. 135-146, jul./set. 2012.
- RICHTER, C.A. **Tratamento de Lodos de Estações de Tratamento de Água**. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2001.
- RICHTER, C.A.; AZEVEDO NETTO, J.M. **Tratamento de água: Tecnologia atualizada**. São Paulo – Blucher, 1991.
- RODRIGUES, L. P.; HOLANDA, J. N. F. Influência da incorporação de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades tecnológicas de tijolos solo-cimento. **Cerâmica**, v. 59, p. 551-556, 2013.
- RODRIGUES, L. P.; HOLANDA, J. N. F. Recycling of Water Treatment Plant Waste for Production of Soil-Cement Bricks. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 197 – 202, 2015.
- RODRÍGUEZ, N. H., *et al.* Re-use of drinking water treatment plant (DWTP) sludge: Characterization and technological behaviour of cement mortars with atomized sludge additions. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 778–786, 2010.
- ROSSIGNOLO, J.A.; AGNESINI, M.V.C Análise da compatibilidade dos componentes do concreto leve de alto desempenho modificado com polímero. IV Encontro Tecnológico da Engenharia Civil e Arquitetura. **Anais**. ENTECA 2003.

SABIR, B.B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement & Concrete Composites**, v. 23, p. 441–454, 2001.

SALES, A.; CORDEIRO, J. S. Imobilização da Fase Sólida de Lodos de Estações de Tratamento de Água (ETAs). In: ANDREOLI, C.V. (Coord.). **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. Rio de Janeiro: Rima, ABES, Projeto PROSAB, 2001. p. 245 – 257.

SARTORI, H.J.F.; NUNES, M.S. Caracterização geotécnica de lodos provenientes de estações de tratamento de água e de esgotos sanitários. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 19, 1997, Foz do Iguaçu. **Anais**. Rio de Janeiro: ABES, Tema II, n. 22, 1997, p.1151-1156.

SILVA, C.A.M.; TSUTIYA, M.T. Automação de Sistemas de Abastecimento de Água. In: TSUTIYA, M.T. **Abastecimento de água**. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 3ª ed. São Paulo, 2006, 643 p.

SILVA, I.C.C. **Desenvolvimento de Agregados Artificiais por Ativação Alcalina de Lamas Residuais para Utilização no Tratamento de Águas Residuais**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Engenharia, Universidade da Beira Interior, Covilhã.

SILVA, J.F.A. **Comportamento de concreto asfáltico tendo lodo da ETA da cidade de Manaus como fíler**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Amazonas, Manaus.

SKAF, T.B. **Influência de matérias-primas na microestrutura e resistência de compósitos geopoliméricos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

SMOLLEN, M.; KAFAAR, A. Electroosmotically Enhanced Sludge Dewatering: Pilot-Plant Study. **Water Science Technology – IAWQ**, v. 30, n. 8, p. 159-168, 1994.

SOUZA, P. S. L. **Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SUKSIRIPATTANAPONG, C. *et al.* Unit weight, strength and microstructure of a water treatment sludge–fly ash lightweight cellular geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 807-816, 2015b.

SUKSIRIPATTANAPONG, C., *et al.* Compressive strength development in fly ash geopolymer masonry units manufactured from water treatment sludge. **Construction and Building Materials**, v. 82, p. 20–30, 2015a.

TANTAWY, M.A. Characterization and pozzolanic properties of calcined alum sludge. **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 415–421, 2015.

TEIXEIRA, S. R. *et al.* Efeito da adição de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades de material cerâmico estrutural. **Cerâmica**, v. 52, p. 215-220, 2006.

TEIXEIRA, S.R. *et al.* The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 561–565, 2011.

TEMUJIN, J.; VAN RIESSEN, A. Effect of fly ash preliminary calcination on the properties of geopolymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 634–639, 2009.

TEMUJIN, J.; VAN RIESSEN, A.; WILLIAMS, R. Influence of calcium compounds on

the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 82–88, 2009.

TIRONI, A. *et al.* Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. **Cement & Concrete Composites**, v. 37, p. 319–327, 2013.

TSUTIYA, M.T. **Abastecimento de água**. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 3ª ed. São Paulo, 2006, 643 p.

VAN DEVENTER, J.S.J. *et al.* Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. **Journal of Hazardous Materials**, v. A139, p. 506–513, 2007.

VIEIRA, C. M. F.; MARGEM, J. I.; MONTEIRO, S. N. Alterações microestruturais de cerâmica argilosa incorporada com lodo de ETA. **Revista Matéria**, v. 13, n. 2, p. 275-281, 2008.

VITORINO, J. P. D.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Caracterização e incorporação de resíduos provenientes de Estação de Tratamento de Água em cerâmica argilosa. **Cerâmica**, v. 55, p. 385-392, 2009.

WAIJAREAN, N.; ASAVAPISIT, S.; SOMBATSOMPOP, K. Strength and microstructure of water treatment residue-based geopolymers containing heavy metals. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 486–491, 2014.

WENG, L. *et al.* Effects of aluminates on the formation of geopolymers, **Materials Science and Engineering B**, v. 117 p. 163–168, 2005.

XU, H.; VAN DEVENTER, J.S.J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 59, p. 247–266, 2000.

YAN, S.; SAGOE-CRENTSIL, K. Properties of wastepaper sludge in geopolymer mortars for masonry applications. **Journal of Environmental Management**, v. 112, p. 27–32, 2012.

ZEIDEMANN, V.K. O Rio das Águas Negras. In: OLIVEIRA, A.A. DALY, D. (Eds.) **Florestas do Rio Negro**. Companhia das Letras, São Paulo, 2001. p. 62 – 87.