



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

TIAGO MANOEL DA SILVA AGRA

**AVALIAÇÃO DA POZOLANICIDADE DA CINZA DO LODO PROVENIENTE DE
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA (ETA)**

Recife
2022

TIAGO MANOEL DA SILVA AGRA

**AVALIAÇÃO DA POZOLANICIDADE DA CINZA DO LODO PROVENIENTE DE
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA (ETA)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, Área de Concentração Estruturas com ênfase em Construção Civil.

Área de concentração: Estruturas com ênfase em Construção Civil.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Acácio de Melo Neto

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz CRB-4 / 2222

A277a Agra, Tiago Manoel da Silva.
Avaliação da pozolanicidade da cinza do lodo proveniente de
estação de tratamento de água (ETA) / Tiago Manoel da Silva
Agra.

81 f.; figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Acácio de Melo Neto.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de
Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil, Recife, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Cinzas de lodo de tratamento de água.
3. Pozolana de alta resistência. 4. Atividade Pozolânica. 5.
Metacaulim. 6. Hidróxido de Cálcio. I. Melo Neto, Antônio Acácio
de (Orientador). II. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG / 2022 - 148

TIAGO MANOEL DA SILVA AGRA

**AVALIAÇÃO DA POZOLANICIDADE DA CINZA DO LODO PROVENIENTE DE
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA (ETA)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de Concentração Estruturas com ênfase em Construção Civil.

Aprovada em 25/02/2022

BANCA EXAMINADORA

Participação por videoconferência
Prof. Dr. Antônio Acácio de Melo Neto (orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por videoconferência
Prof. Dr. Romildo Morant de Holanda (examinador externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Participação por videoconferência
Prof. Dr. Romilde Almeida de Oliveira (examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo que tem realizado em minha vida. A toda minha família, em especial a minha mãe, por todo esforço ao longo de toda vida para me fazer chegar até aqui. Minha esposa, Fernanda, minhas filhas, Mariana e Luísa, minha irmã Débora (Camburão) e avós maternos (In memoriam), por todo amor, por me ajudarem nas dificuldades, pelo incentivo diário e sempre estarem presentes na minha vida.

Ao Prof. Antônio Acácio de Melo Neto, meu agradecimento especial, pela oportunidade, orientação, apoio desde a graduação, pela proatividade e objetividade nas suas ações, pelas valiosas contribuições e disponibilidade para conclusão deste mestrado.

Agradeço aos companheiros de pesquisa do Laboratório de Tecnologia de Aglomerantes, Victor Estolano e Priscilla Basto, pelo apoio nos ensaios e análise dos dados.

Aos colegas Filipe Marinho e André Patriota e ao professor Pedro Guzzo pela realização de ensaios no Laboratório de Tecnologia Mineral.

À professora Érika Pinto Marinho pelo apoio nas realizações dos ensaios complementares da pesquisa.

Aos professores Arnaldo Carneiro, Eliana Monteiro e Ana Cecília Nóbrega, pelos ensinamentos e contribuições importantes para o meu aprendizado acadêmico.

Aos técnicos do Laboratório de Química de UFPE de Caruaru, Wagner André e Henrique, por toda disponibilidade e apoio na realização dos ensaios.

Ao Programa Conecta da Compesa pelos dados e pela oportunidade de proporcionar o desenvolvimento de pesquisas básicas e aplicadas, promovendo o intercâmbio de conhecimento entre Instituições de Ensino Superior.

De toda sorte, agradeço a todos aqueles que contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

A indústria do cimento é uma das maiores geradoras de CO₂ do mundo e com o aquecimento global, soluções para a substituição do clínquer do cimento Portland vêm sendo estudadas. Uma delas é o uso da cinza do lodo de estações de tratamento de água (ETA) como material cimentício suplementar. Este trabalho tem o objetivo de analisar as propriedades pozolânicas do lodo de ETA calcinado e sua viabilidade como pozolana para produtos cimentícios. Para este estudo foi utilizado o lodo seco (LETA) e o lodo calcinado nas temperaturas de 600°C (CLETA600), 700°C (CLETA700) e 800°C (CLETA800). De acordo com os resultados de caracterização, observou-se que a soma dos óxidos Al₂O₃+SiO₂+Fe₂O₃ foi acima de 70% e um alto teor de caulinita no lodo de ETA, que são indicativos que o lodo poderia apresentar atividade pozolânica após beneficiado. Os resultados da atividade pozolânica com cal hidratada (NBR 5751) foram de 12,74, 15,88 e 14,40 MPa para as amostras CLETA600, CLETA700 e CLETA800, respectivamente, ultrapassando o mínimo de 6 MPa solicitado pela NBR 12653. Na NBR 5752, seguindo a mesma ordem da frase anterior, os índices de atividade pozolânica (IAP) foram 89,63%, 112,94% e 108,35%, com as amostras CLETA700 e CLETA800 com IAP > 90%, conforme exigido pela NBR 12653. De acordo com as condições limitadas a este trabalho, os resultados obtidos permitem a conclusão do elevado potencial pozolânicos em todas as amostras ensaiadas, sendo a temperatura de calcinação de 700°C a de maior atividade pozolânica. Os resultados dos ensaios de microestrutura (difração de raios-X, termogravimetria e espectroscopia de infravermelho) evidenciam o consumo do hidróxido de cálcio pela reação pozolânica com o lodo de ETA, principalmente quando o mesmo foi calcinado. Estabelecendo uma correlação entre os resultados dos ensaios normalizados e não normalizados, observou-se que os ensaios químicos apresentaram alta correlação entre si, mas baixa ou nenhuma correlação com os ensaios de compressão. Por fim, concluiu-se que a cinza do lodo de ETA pode ser considerada uma pozolana viável para ser aplicada em produtos cimentícios.

Palavras-chave: cinzas de lodo de tratamento de água; Pozolana de alta resistência; atividade pozolânica; Metacaulim; hidróxido de cálcio.

ABSTRACT

The cement industry is one of the largest CO₂ generators in the world, and with global warming, solutions to replace Portland cement clinker have been studied. One is sludge ash from water treatment plants (WTP) as a supplementary cementitious material. This work aims to analyze the pozzolanic properties of calcined ETA sludge and its viability as a pozzolan for cementitious products. For this study, dry sludge (LETA) and calcined sludge at temperatures of 600°C (CLETA600), 700°C (CLETA700), and 800°C (CLETA800) were used. According to the characterization results, it was observed that the sum of the oxides Al₂O₃+SiO₂+Fe₂O₃ was above 70% and a high content of kaolinite in the ETA sludge, which are indicative that the sludge could have pozzolanic activity after processing. The results of the pozzolanic activity with hydrated lime (NBR 5751) were 12.74, 15.88, and 14.40 MPa for samples CLETA600, CLETA700, and CLETA800, respectively, exceeding the minimum of 6 MPa required by NBR 12653. In NBR 5752, following the same order as the previous sentence, the pozzolanic activity indices (IAP) were 89.63%, 112.94%, and 108.35%, with samples CLETA700 and CLETA800 with IAP > 90%, as required by the NBR 12653. According to the conditions limited to this work, the results obtained conclude the high pozzolanic potential in all the samples tested, with the calcination temperature of 700°C being the one with the highest pozzolanic activity. The results of microstructure tests (X-ray diffraction, thermogravimetry, and infrared spectroscopy) show the consumption of calcium hydroxide by the pozzolanic reaction with the ETA sludge, especially when it was calcined. Establishing a correlation between the results of the normalized and non-normalized tests, it was observed that the chemical tests presented a high correlation with each other but low or no correlation with the compression tests. Finally, it was concluded that the ETA sludge ash could be considered a viable pozzolan applied in cementitious products.

Keywords: water treatment sludge ash; high-strength pozzolan; Pozzolanic activity; Metakaolin; calcium hydroxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama ternário de materiais utilizados na construção civil para os óxidos SiO ₂ , Al ₂ O ₃ e CaO.....	19
Figura 2 - Vista aérea da ETA Botafogo.....	23
Figura 3 - Fluxograma de trabalho da ETA Botafogo.....	24
Figura 4 - Armazenamento do lodo em bags (esquerda) e secagem do lodo ao ar (direita).....	24
Figura 5 - Aparência das amostras LETA, CLETA600, CLETA700, CLETA800.....	25
Figura 6 - Fluxograma de tratamento para obtenção das amostras para o programa experimental.....	25
Figura 7 - Distribuições de tamanho de partículas das cinzas.....	26
Figura 8 - Difração de raios-X das amostras de lodo seco e cinzas de lodo.....	28
Figura 9 - Termogravimetria do lodo seco (LETA).....	29
Figura 10 - Difratoograma do metacaulim mostrando as fases caulinita (K) e quartzo (Q)..	28
Figura 11 - Distribuição granulométrica discreta e acumulada do metacaulim.....	31
Figura 12 - Difratoograma do hidróxido de cálcio P.A.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos materiais pozolânicos.....	14
Tabela 2 - Valores de óxidos medidos por fluorescência de raios-X para lodos e cinzas de lodo de ETA.....	18
Tabela 3 - Índices de finura das amostras de cinzas de lodo.....	26
Tabela 4 - Composição química das cinzas por FRX.....	27
Tabela 5 - Composição química em quantidade de óxidos (%) do metacaulim.....	30
Tabela 6 - Especificações do hidróxido de cálcio P.A.....	31
Tabela 7 - Composição química do cimento CP II-F 32 obtida por FRX.....	32
Tabela 8 - Característica física e mecânica do cimento CP II-F 32.....	33
Tabela 9 - Dados técnicos do aditivo superplastificante Maxifluid960H.....	33
Tabela 10 - Quantidade de material, em massa (g) utilizada em cada traço. a/agl=0,65.....	39
Tabela 11 - Quantidade de material, em massa (g).....	40
Tabela 12 - Índices de consistência médios ($I_{cmédio}$) obtidos na moldagem dos corpos de prova.....	41
Tabela 13 - Quantidade de material, em massa (g), utilizadas nas pastas com cal..	40
Tabela 14 - Abreviações utilizadas na metodologia desta dissertação e no artigo científico.....	46

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Contexto e justificativas	12
1.2	Objetivos	13
1.3	Estrutura do trabalho	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	Adições minerais e pozolanas	15
2.2	Cinzas de lodo de estação de tratamento de água	17
2.3	Métodos alternativos para avaliação da atividade pozolânica	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	Programa experimental	22
3.2	Materiais	22
3.2.1	Cinza de lodo de ETA	22
3.2.2	Metacaulim	29
3.2.3	Hidróxido de Cálcio	32
3.2.4	Agregado Miúdo	34
3.2.5	Cimento	34
3.2.6	Aditivo	35
3.3	Procedimentos de ensaios	35
3.3.1	Caracterização física dos materiais anidros	35
3.3.2	Caracterização química e mineralógica	38
3.3.3	Análise da pozolanicidade	40
4	RESULTADOS	48
5	CONCLUSÕES	73
	REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

As estações de tratamento de água (ETA) são estruturas operacionais projetadas com a finalidade de garantir o tratamento adequado para o atendimento do padrão de potabilidade da água para o consumo humano. No processo de tratamento, para torná-la potável, a água é submetida à processos químicos e físicos no qual é gerado o resíduo denominado de lodo, referente à concentração de todas as impurezas contidas na água bruta juntamente com os produtos químicos utilizados, removidos por sedimentação e filtração nos decantadores, durante a purificação da mesma, contendo uma alta concentração de substâncias prejudiciais ao meio ambiente.

A composição química do lodo de estação de tratamento de água (LETA) varia de acordo com as condições locais, qualidade da água do manancial, tecnologia do tratamento, quantidade e tipo dos produtos químicos utilizados. A elevada quantidade de sólidos, a alta turbidez, as altas concentrações de metais, a alta DQO são os principais parâmetros que comprometem o lançamento dos lodos das ETAs nos corpos receptores. Os lançamentos destes efluentes contribuem para aumentar a degradação dos corpos d'água e desrespeitam as leis e resoluções ambientais. Desta forma, o conhecimento dos aspectos legais que regem a disposição dos resíduos de ETAs, assim como, a visão integrada do problema, tornam-se fundamentais para definição de estratégias gerenciais que objetivem a minimização de resíduos gerados e o aproveitamento e disposição destes, sem o detrimento da qualidade dos corpos receptores (SOARES et al., 2004).

O manejo e a gestão desse resíduo sólido é um grande desafio para os órgãos ambientais e companhias de saneamento no Brasil. No entanto, no Brasil boa parte das Estações de Tratamento não dispõem de dispositivos para separação e destinação adequada do resíduo e, muitas vezes, descartando esse material contaminado de forma desordenada no corpo hídrico local, infringindo disposições das Leis federais N° 9.605/98 e N° 9.433/97, gerando um passivo ambiental de grande magnitude. Embora a gestão do resíduo seja bastante complexa e represente entre 20% e 60% dos custos operacionais de uma estação de tratamento, o planejamento e a execução do destino final têm sido frequentemente negligenciados nos países em desenvolvimento, incluindo o Brasil (ANDREOLI; VON SPERLING; FERNANDES, 2001).

O fomento de alternativas para direcionar a destinação adequada desse resíduo vem como uma oportunidade de redução dos impactos ambientais, podendo gerar receita com o uso mais nobre do resíduo, reduzindo custos com o tratamento da água, trazendo sustentabilidade do sistema de produção, uso consciente da matéria-prima, propiciando melhorias ambientais e na qualidade de vida da população. A disposição final do rejeito de forma sustentável é uma necessidade de imposição econômica, tecnológica e ambiental, sendo, essa possibilidade de incorporação do resíduo, uma excelente maneira de neutralização do descarte inadequado, livremente na natureza, e transformando-o em uma possibilidade de melhorias na qualidade de produtos cimentícios.

Nesse sentido, o presente trabalho visa analisar as propriedades do LETA, coletado na Unidade de Botafogo, situada na cidade de Igarassu-Pernambuco, a partir do processamento térmico do resíduo para o desenvolvimento de ensaios para verificação pozolanicidade do material para incorporação como adição mineral ao cimento. Importante frisar que a unidade de tratamento em estudo possui toda infraestrutura adequada para o acondicionamento e destinação final do resíduo.

1.1 Contexto e justificativas

A indústria cimenteira é uma das maiores poluidoras do mundo, gerando cerca de 5 a 7% do total de CO₂ gerado no mundo (ANDREW, 2018). Uma vez que esse é gás é considerado um dos maiores vilões do aquecimento global, a sociedade vem pressionando as indústrias poluidoras a encontrarem soluções sustentáveis a esse problema. No contexto da construção civil, o uso de resíduos reciclados como materiais cimentícios complementares tem sido cada vez mais estudado em todo o mundo devido à crescente conscientização de instituições públicas e privadas quanto à necessidade de preservação do meio ambiente em todos os aspectos. Além disso, utilizar materiais cimentícios suplementares oriundos de resíduos é uma estratégia inteligente para alocar os resíduos adequadamente, diminuir o teor de clínquer utilizado e, conseqüentemente, reduzir a liberação de CO₂ na atmosfera (FRANCO DE CARVALHO et al., 2019; GUPTA; CHAUDHARY, 2020; JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019; LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Particularmente no Brasil, essa preocupação tem levado governos estaduais e municipais a exigir que as empresas locais descartem seus resíduos de forma

sustentável. Com o aumento dos custos dos aterros sanitários nos últimos anos, as empresas têm buscado formas de valorizar seus resíduos para reaproveitá-los em seu ciclo produtivo ou vendê-los para outros fins. Nesse contexto, as empresas de saneamento se destacam por gerarem resíduos altamente tóxicos e patogênicos. O lodo gerado pelas estações de tratamento de água (ETAs) e esgoto deve ser descartado seguindo normas federais rigorosas e dispendiosas. Por isso, as empresas desse setor vêm estudando formas de valorizar seus resíduos gerados.

Já é comprovado na literatura que o lodo pode ser aplicado em outros contextos, como na agricultura, siderurgia e construção civil (HUANG; WANG, 2013; ITICESCU et al., 2018; KIM; BAE; LEE, 1996a; SINHA et al., 2014). Nos países desenvolvidos, este resíduo é reciclado e reaproveitado em diversas áreas, no entanto, no Brasil o lodo tem sido somente destinado a aterros sanitários (KATAYAMA et al., 2015). A composição química do lodo, com alto teor de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , já é um forte indicativo de que este material possui potencial para ser utilizado como adição mineral na indústria cimenteira. Portanto, é fundamental a realização de pesquisas que tragam soluções sustentáveis para que as empresas de saneamento e do ramo da construção se interessem no processo e utilização da cinza do lodo como material de construção. Além disso, atualmente existe um atraso em relação às normas de avaliação de atividade pozolânica, que impedem uma melhor compreensão das reações pozolânicas e da reatividade da adição mineral. Este trabalho associa, portanto, uma detalhada análise da pozolanicidade com a utilização de um resíduo que atualmente é descartado em aterros sanitários.

1.2 Objetivos

Esta pesquisa tem como objetivo principal analisar a cinza do lodo de estação de tratamento de esgoto como possível pozolana, por meio de técnicas normalizadas e não normalizadas para um detalhado entendimento do seu comportamento. Como objetivos específicos podem ser listados:

- Caracterizar o lodo e processá-lo adequadamente para que possua propriedades pozolânicas;
- Caracterizar as cinzas do lodo após processada, em relação às suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas;

- Avaliar as propriedades pozolânicas das cinzas de lodo por meio de ensaios normalizados, como os ensaios de compressão em argamassas com uso de cal hidratada (NBR 5751) e cimento (NBR 5752);
- Avaliar as propriedades pozolânicas utilizando métodos não normalizados com pastas de hidróxido de cálcio, como por difração de raios-X, termogravimetria e espectroscopia de infravermelho, além de um método químico expedito como a condutividade elétrica;
- Avaliar a correlação entre os diferentes métodos estudados.

1.3 Estrutura do trabalho

Este trabalho foi dividido em cinco capítulos. No Capítulo 1 estão expostos a contextualização do tema e os motivos que levaram esse trabalho a ser produzido, além dos objetivos da pesquisa.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão sobre o uso de adições minerais e pozolanas dentro do contexto da construção civil. Além disto, são trazidas experiências da utilização do lodo de ETA calcinado como adição pozolânica no cenário da construção civil. Além disso, também é trazida uma discussão sobre a utilização de técnicas para avaliação da atividade pozolânica dos materiais cimentícios.

No Capítulo 3, a metodologia do trabalho é detalhada. Nele são trazidos os materiais utilizados na pesquisa e suas respectivas propriedades físicas e mecânicas. Além disso, as técnicas utilizadas para caracterização dos materiais anidros e para avaliação das propriedades pozolânicas das cinzas são detalhadas. Também é mostrado como foi realizada a dosagem e cálculo das proporções utilizadas nas misturas de pastas e argamassas.

No Capítulo 4, são trazidos os resultados da pesquisa. Neste caso, os resultados estão com sua análise na forma de artigo científico, o qual foi submetido em um periódico internacional. E por fim, no Capítulo 5 são detalhadas as conclusões da pesquisa, seguidas pelas referências.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Adições minerais e pozolanas

As adições minerais, também conhecidas como adições cimentícias suplementares, são pós que podem substituir o cimento parcialmente, sem que haja prejuízo ou até mesmo possam melhorar as propriedades dos materiais cimentícios. Dentro desse grupo se enquadram as adições inertes, como o fíler calcário e o pó de quartzo, e as adições reativas, como as escórias e as pozolanas.

Pozolanas são materiais silicoaluminosos que não possuem hidraulicidade, mas que reagem com o hidróxido de cálcio gerado na reação de hidratação do cimento formando produtos resistentes (ABNT NBR 12653, 2014). As pozolanas, por serem adições reativas e reagirem com a portlandita (hidróxido de cálcio), que não traz nenhuma contribuição à resistência da pasta de cimento, tem a capacidade de melhorar as propriedades mecânicas e a durabilidade de produtos cimentícios (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). A NBR 12653 (ABNT, 2014) classifica as pozolanas em classes N, C e E, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos materiais pozolânicos

Classe	Materiais que atendem aos requisitos
N	Pozolanas naturais e artificiais, como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, cherts silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas.
C	Cinzas volantes produzidas pela queima de carvão mineral em usinas termoelétricas.
E	Quaisquer pozolanas, não contempladas nas classes N e C.

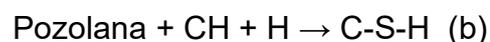
Fonte: NBR 12653 (ABNT, 2014).

A Norma também estabelece requisitos químicos e físicos para que um material seja classificado como pozolana natural, artificial ou argila calcinada. Dentre as exigências químicas, tem-se o valor mínimo de 70C% para a soma a dos teores de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , teor máximo de SO_3 de 4% e perda ao fogo máxima de 10%. Já entre os requisitos físicos, o índice de atividade pozolânica com cimento, aos 28 dias, deve ser no mínimo de 90% em relação ao controle e no mínimo de 6,0 MPa para a atividade pozolânica com cal aos 7 dias.

Massazza (1998) acredita que estabelecer uma classificação precisa para as pozolanas é uma tarefa difícil, uma vez que uma mesma classe inclui materiais que

são muito diferentes em termos de composição química, natureza mineralógica e origem geológica em que são relacionados apenas pela propriedade geral que eles têm para reagir e endurecer quando misturados com cal e água. O mesmo autor informa que a classificação mais comumente aceita diz respeito à origem das pozolanas e, portanto, uma primeira subdivisão é entre materiais naturais e artificiais. As pozolanas naturais não exigem nenhum tratamento prévio além da moagem. De modo geral, as pozolanas artificiais são oriundas de modificações químicas e/ou estruturais de materiais que originalmente não possuem, ou possuem poucas, propriedades pozolânicas.

A principal propriedade de uma pozolana é a sua capacidade de formar composto estáveis de poder aglomerante, tais como silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, a partir de sua reação com o hidróxido de cálcio (PAULA, 2006; GANESAN; RAJAGOPAL; THANGAVEL, 2007). Mehta e Monteiro (2014) destacam a importância técnica derivada da reação pozolânica. A reação é lenta, logo, a taxa de liberação de calor e de desenvolvimento da resistência serão conseqüentemente lentas. A reação consome óxido de cálcio, ao invés de produzi-lo, o que representa uma contribuição importante para a durabilidade da pasta endurecida de cimento frente a meios ácidos. Os produtos da reação pozolânica são bastante eficientes no preenchimento dos espaços capilares grandes, melhorando a resistência e impermeabilidade do sistema. Os autores ilustram as reações do cimento Portland (a) e do cimento Portland pozolânico (b) com relação à reação principal de formação de C-S-H, com a finalidade de compreender as razões para as diferenças entre seus comportamentos:



Existem dois efeitos físicos da reação entre as partículas de pozolana e do hidróxido de cálcio. Os dois processos, descritos abaixo, aumentam a resistência da pasta de cimento. Refinamento do tamanho do poro: é o processo de transformação de um sistema contendo vazios capilares grandes em um produto microporoso contendo vários vazios pequenos. A formação de produtos hidratados secundários (principalmente silicatos de cálcio hidratados) ao redor das partículas de pozolana tende a preencher os vazios capilares grandes com um material microporoso e, conseqüentemente, de baixa densidade.

Refinamento do tamanho do grão é o processo de transformação de um sistema contendo grãos grandes de um componente em um produto contendo grãos

menores. A nucleação do hidróxido de cálcio ao redor de partículas finas e bem distribuídas de pozolana terá o efeito de substituir os cristais grandes orientados de hidróxido de cálcio por numerosos cristais, pequenos e menos orientados além de produtos de reação pouco cristalinos (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Visto que as reações pozolânicas geram mudanças na estrutura dos poros mediante seu refinamento, juntamente com o tamponamento e obstrução dos poros pelo, já explanado, efeito fíler, é possível promover um aumento na resistência mecânica do concreto com o emprego das pozolanas em substituição ao cimento Portland. Guedert (1989), afirma que a adição de pozolana confere aos cimentos algumas características fundamentais:

Maior resistência mecânica, principalmente a idades mais tardias; Menor calor de hidratação: a pozolana, inicialmente inerte, diminui a velocidade inicial de hidratação do cimento, reduzindo assim a liberação de seu calor de hidratação; Maior trabalhabilidade: os cimentos pozolânicos apresentam uma melhor plasticidade da pasta e argamassa e maior trabalhabilidade devida ao melhor arranjo e volume do aglomerante, propiciando um eficiente envolvimento dos grãos do agregado, além de uma menor tendência à segregação. Maior resistência ao ataque por ácidos e, portanto, maior durabilidade em ambientes agressivos: esse fato se deve à estabilização do hidróxido de cálcio oriundo da hidratação do clínquer Portland e à formação um C-S-H com menor relação CaO/SiO_2 de menor basicidade.

Portanto, a adição da pozolana além de promover melhorias nas propriedades mecânicas do material também proporciona a redução de problemas ambientais associados ao uso de cimento Portland em concreto, que demanda grande quantidade de matéria-prima natural (argila e calcário) e libera bastante CO_2 na atmosfera durante a sua produção (SAMPAIO, 2013).

2.2 Cinzas de lodo de estação de tratamento de água

O lodo de estação de tratamento de água é proveniente do processo de floculação e decantação da água do manancial, que se acumula no fundo dos tanques de decantação. Os materiais utilizados como agentes floclulantes variam, dependendo da presença de íons na água e da oferta de insumos locais. A NBR 10004 (ABNT, 2004), que trata da classificação de resíduos sólidos, classifica o lodo de ETA como não perigoso e não inerte. No Brasil, geralmente o lodo é destinado a aterros

sanitários, apesar de ser comprovada sua utilidade na agricultura (ITICESCU et al., 2018), siderurgia (SINHA et al., 2014), indústria cerâmica (WOLFF; SCHWABE; CONCEIÇÃO, 2015), entre outros.

No cenário da construção civil, a utilização do lodo de ETA calcinado vem se apresentando como uma alternativa sustentável e viável. Além de possuir potencial para fabricação de produtos com cerâmica vermelha, como tijolos e telhas (KIM; BAE; LEE, 1996b; MAGEED; RIZK; ABU-ALI, 2011), o lodo de ETA, após calcinado, pode se transformar numa interessante adição mineral para produtos à base de cimento Portland.

O primeiro passo para investigar se o lodo pode vir a ser uma boa pozolana é analisar sua composição química. A NBR 12653 (ABNT, 2014) estabelece que a soma dos óxidos $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ deva ser maior que 70% da soma de todos os óxidos presentes no material. Além disso, a norma limita valores máximos para o teor de equivalente alcalino em Na_2O ($0,658 \% \text{K}_2\text{O} + \% \text{Na}_2\text{O}$). Na Tabela 2, apresenta-se um compilado de valores encontrados na literatura. Além da avaliação da composição química, os testes normalizados incluem a verificação da atividade pozolânica por meio de ensaios de compressão em argamassas, como estabelecem a NBR 5751 (ABNT, 2015) e a NBR 5752 (ABNT, 2014) e o ensaio químico de Chapelle, conforme a NBR 15895 (ABNT, 2010).

Na Figura 1, observa-se o diagrama ternário entre os óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e CaO . Nela, observa-se que de maneira geral, a cinza do lodo de ETA possui composição química com pozolanas comercialmente usadas como o metacaulim e as cinzas volantes. A diferença para essas duas é que o metacaulim pode apresentar um teor de Al_2O_3 um pouco maior e as cinzas volantes apresentam uma quantidade superior de CaO em relação ao lodo de ETA.

Em relação ao uso da cinza do lodo de ETA, um aspecto importante a ser analisado é a temperatura de calcinação. Ela deve ser realizada com a intenção de eliminar a matéria orgânica e promover reações químicas que promovam o aumento da reatividade do material. A seguir são comentados alguns trabalhos com a cinza do lodo de ETA.

Owaid; Hamid; Taha (2014) analisaram a incorporação de cinza de lodo de ETA em misturas de concreto e concluíram que a substituição parcial de cimento por cinza em até 15% aumenta a resistência à compressão e à tração do concreto. A temperatura utilizada foi de 800°C e o tempo de calcinação foi de 2 horas. Ahmad;

Ahmad; Alam (2018) utilizaram lodo de filtros de uma ETA e calcinaram o lodo a 800°C por uma hora. No entanto, os autores encontraram um decréscimo na resistência à compressão e um aumento no tamanho dos vazios com a incorporação da cinza.

Tabela 2 - Fluorescência de raios-X para lodos e cinzas de lodo de ETA

Óxido	Média		Máximo		Mínimo		Desvio padrão	
	Bruta	Calcinada	Bruta	Calcinada	Bruta	Calcinada	Bruta	Calcinada
SiO ₂	54,27	55,78	66,90	66,20	26,84	40,73	12,40	5,43
Al ₂ O ₃	25,32	26,34	47,68	42,39	17,83	17,70	7,44	6,50
Fe ₂ O ₃	10,04	10,13	24,00	14,60	4,91	4,86	4,29	2,29
CaO	1,34	0,73	4,32	1,99	0,13	0,30	1,48	0,53
MgO	1,40	1,21	1,99	1,69	0,30	0,40	0,53	0,34
K ₂ O	1,84	2,76	4,20	4,40	0,34	0,99	1,29	1,30
SO ₃	0,63	0,09	3,39	0,25	0,00	0,00	1,02	0,11
P ₂ O ₅	0,49	0,45	0,92	0,63	0,26	0,28	0,28	0,17
LOI	10,87	3,24	19,32	4,20	6,15	1,90	4,25	0,84

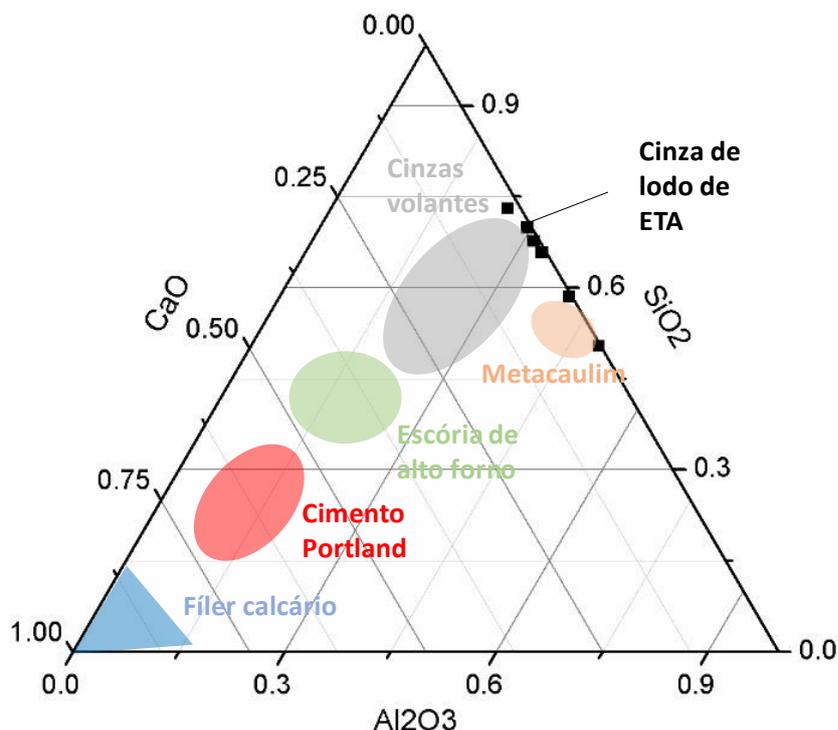
Fonte: (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016; BOHÓRQUEZ GONZÁLEZ et al., 2020; DE CARVALHO GOMES et al., 2019; DE OLIVEIRA ANDRADE et al., 2018; GASTALDINI et al., 2015; GODOY et al., 2019; HUANG; WANG, 2013; LIU et al., 2021; PINHEIRO; ESTEVÃO; SOUZA, 2014; SANTOS et al., 2019)

Gastaldini et al. (2015) testaram o uso de lodo calcinado variando as temperaturas entre 400 e 700°C. Os autores concluíram que a temperatura ótima foi de 700°C por 1 hora e que encontraram um aumento da resistência à compressão do concreto em substituições de cimento por cinza em até 30%. Em uma outra publicação, Hagemann et al. (2019) estudaram a sinergia causada pela substituição simultânea de cimento por cinza de lodo de ETA e fíler calcário. Os resultados mostraram que a substituição conjunta foi responsável por aumentar em até 20% resistência de concretos com 15% de cinza e 7,5% de fíler calcário. Neste caso, os autores variaram a temperatura de calcinação entre 600, 700 e 800°C e concluíram, por meio de ensaios de pozolanicidade, que a temperatura ótima foi de 700°C, calcinando por 2 horas. Portanto, utilizaram essa condição ótima para produzir as cinzas para os concretos.

Godoy et al. (2019) estudaram a viabilização da cinza de lodo de ETA como material cimentício suplementar e concluíram que as melhores condições de calcinação para que a cinza seja considerada pozolana foram 600°C por uma hora e 650°C por duas horas. É importante salientar que anteriormente foi realizada uma calcinação com resfriamento rápido para aumentar o conteúdo amorfo da cinza. A

partir dos trabalhos citados, nota-se que as temperaturas utilizadas variaram entre 400 e 800°C, necessitando, portanto, de estudos caso a caso para identificar quais são as melhores condições de calcinação.

Figura 1 – Diagrama ternário de materiais de construção civil para os óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e CaO



Fonte: Adaptado de Rojas-Ramírez et al. (2019)

2.3 Métodos alternativos para avaliação da atividade pozolânica

Conforme exposto anteriormente, a avaliação da atividade pozolânica dos materiais normalmente são feitas baseando-se em métodos normalizados, como os ensaios de compressão e o ensaio químico de Chapelle. No entanto, existem diversas críticas a estes ensaios, especialmente quando a pozolana apresenta alta reatividade. Hoppe Filho et al. (2017) avaliaram a atividade pozolânica por meio ensaios normalizados e não normalizados na cinza da casca do arroz, na sílica ativa e no metacaulim. Os autores concluíram que pelo fato da NBR 5751 (ABNT, 2015) permitir uma variação da relação água/ligante e fixar a consistência, grandes distorções podem ocorrer, uma vez que pozolanas muito reativas costumam também ser muito finas, conseqüentemente aumentando a quantidade de água demandada e a relação

água/ligante. Neste estudo, por exemplo, a resistência da sílica ativa, que costuma ser considerada uma superpozolana, foi 40% menor em relação ao metacaulim.

Em estudo realizado por Medeiros et al. (2015) também mostra que os ensaios normalizados podem trazer resultados distorcidos de pozolanicidade, principalmente em pozolanas reativas. Um estudo holístico com foco na microestrutura dos materiais é necessário para avaliar o verdadeiro potencial pozolânico deles. Estes estudos mostram, portanto, que a realização de ensaios químicos e de microestrutura é indispensável para uma melhor compreensão da pozolana. Neste contexto, Torres et al. (2020) avaliaram a atividade pozolânica da cinza do bagaço da cana-de-açúcar por meio de ensaios normalizados e também usando pastas com cal hidratada para avaliação do consumo de hidróxido de cálcio em ensaios de termogravimetria e difração de raios-X. Os resultados de microestrutura apresentaram uma boa correlação com os ensaios de compressão, e verificou-se de maneira precisa o consumo de hidróxido de cálcio nas pastas.

Destaca-se também o método R3, no qual se utilizam várias técnicas diferentes e possui o objetivo de fornecer um panorama muito mais detalhado sobre a atividade pozolânica de uma adição (AVET et al., 2016; SNELLINGS et al., 2019). Neste método, o ambiente da pasta de cimento é simulado, utilizando-se uma pasta com hidróxido de cálcio, e corrigindo o pH com a inserção de gesso (sulfato de cálcio) e NaOH. O R3 utiliza a combinação de métodos de compressão, calorimetria, difração de raios-X e um método químico similar ao Chapelle, com todas as devidas correções na composição química e pH. No entanto, apesar de se autocitar como método rápido e expedito, a utilização de várias técnicas ao mesmo tempo exige bastante mão-de-obra e pode não ser concluída em poucos dias como o método sugere. Ainda assim, o método possui alta confiabilidade e os autores provam que uma análise confiável da atividade pozolânica só é possível com a utilização sinérgica de várias técnicas diferentes. Por fim, pode-se concluir que os ensaios de atividade pozolânica não podem se limitar a métodos normalizados, sendo necessária a associação destes com métodos químicos e microestruturais com pastas de hidróxido de cálcio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir será explanado o programa experimental no qual a pesquisa foi baseada, bem como os materiais utilizados e a metodologia adotada no preparo das amostras e procedimentos empregados nos ensaios.

3.1 Programa experimental

Na primeira etapa do programa experimental, foi realizada uma completa caracterização do lodo, que contou com ensaios de massa específica, finura Blaine, análise química por fluorescência de raios X (FRX), a análise mineralógica por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e a análise granulométrica a laser. Por fim, procederam-se os ensaios da análise do potencial pozolânico das amostras de cinza de lodo de ETA através dos métodos de determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias (ABNT NBR 5751:2015) e com cimento Portland aos 28 dias (ABNT NBR 5752:2014), e de ensaios em pastas de cinza com cal, como DRX, TG e espectrometria de infravermelho (FT-IR). Nestes ensaios, foi analisada a influência da calcinação na atividade pozolânica das cinzas.

3.2 Materiais

3.2.1 Cinza de lodo de ETA

O lodo de ETA utilizada neste programa experimental foi obtido na Estação de Tratamento de Água Botafogo, localizada no município de Igarassu, bairro de Cruz de Rebouças, Estrada do Monjope, s/n. O lodo foi coletado no mês de dezembro de 2020, com ajuda dos funcionários da Companhia Pernambucana de Saneamento (COMPESA). Nesta estação de tratamento, a vazão de água tratada chega a 1500 L/s, onde é produzido diariamente cerca de 14 toneladas de lodo. A vista aérea da ETA pode ser vista na Figura 2.

Figura 2 – Vista aérea da ETA Botafogo

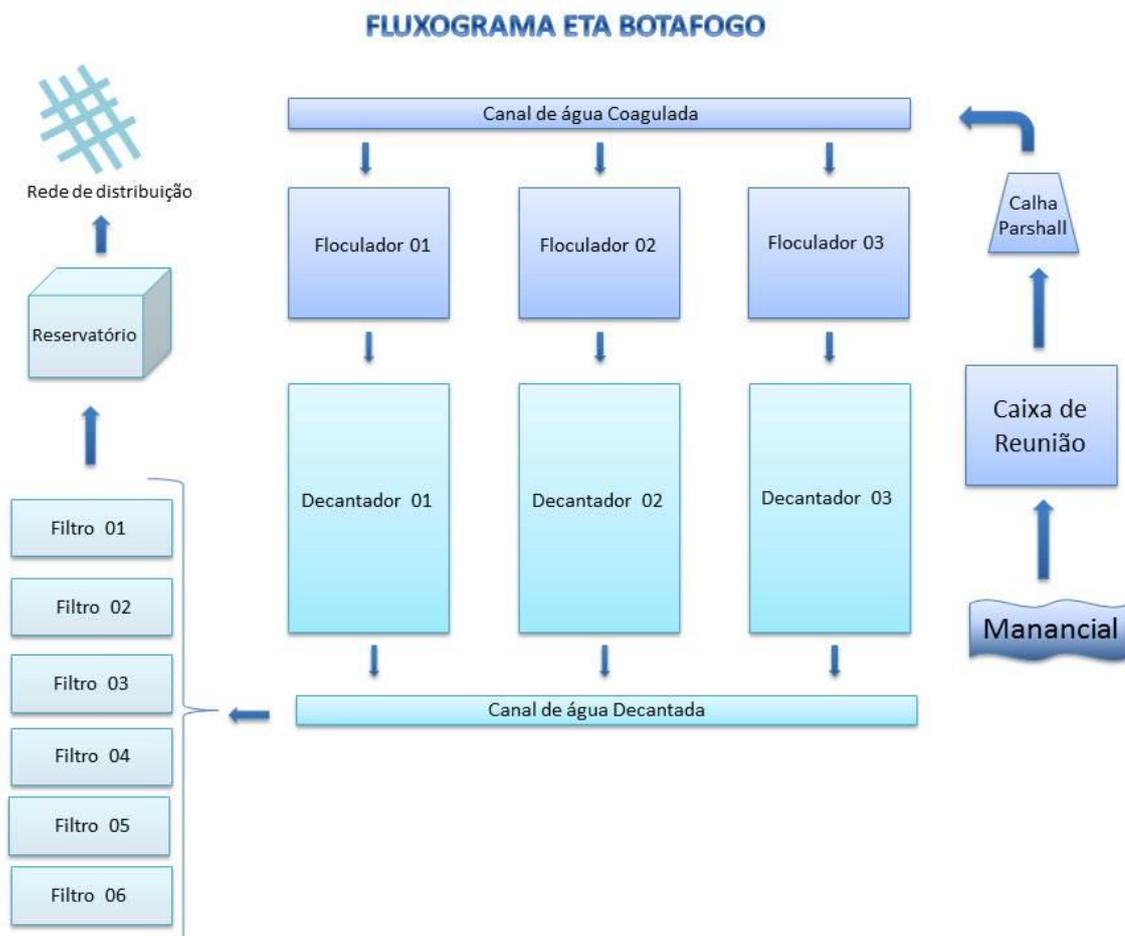


Fonte: Adaptado de Google Maps (2022).

Na ETA Botafogo, o processo de tratamento da água é realizado conforme mostra a Figura 3. Após ser coagulada, a água chega nos floculadores onde é feita uma floculação mecânica por agitação. Em seguida, nos decantadores, é adicionado sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) que auxilia na aglutinação e decantação de partículas indesejadas. Em seguida é realizado o processo de desinfecção e filtragem da água, para enfim ser destinado ao reservatório para distribuição.

O lodo é coletado na etapa de decantação, pois é formado pelo material depositado no fundo dos tanques de decantação. A retirada do excesso de lodo nos decantadores é realizado de forma diária, no entanto uma limpeza mais profunda é realizada trimestralmente, onde todo o lodo é retirado. Após a retirada, o lodo é armazenado em bags com uma manta de geotêxtil, onde o excesso de água é retirado e novamente inserido no processo de tratamento. Em seguida, o lodo é transferido para uma área onde ocorre a secagem ao ar livre (Figura 4), e ao final, é enviado para aterros sanitários licenciados.

Figura 3 – Fluxograma de trabalho da ETA Botafogo



Fonte: Compesa (2021)

Figura 4 – Armazenamento do lodo em bags (esquerda) e secagem do lodo ao ar (direita)



Fonte: O autor (2022)

Após ser coletado, o lodo foi armazenado nas instalações do laboratório de Construção civil da UFPE, onde foi colocado para secagem ao ar durante 7 dias. Em seguida, o lodo foi seco em estufa a 100°C por 72 horas. Devido sua alta quantidade de material orgânico, decidiu-se realizar um tratamento térmico no lodo seco (LETA) por meio de calcinação com a finalidade de aumentar suas propriedades pozolânicas.

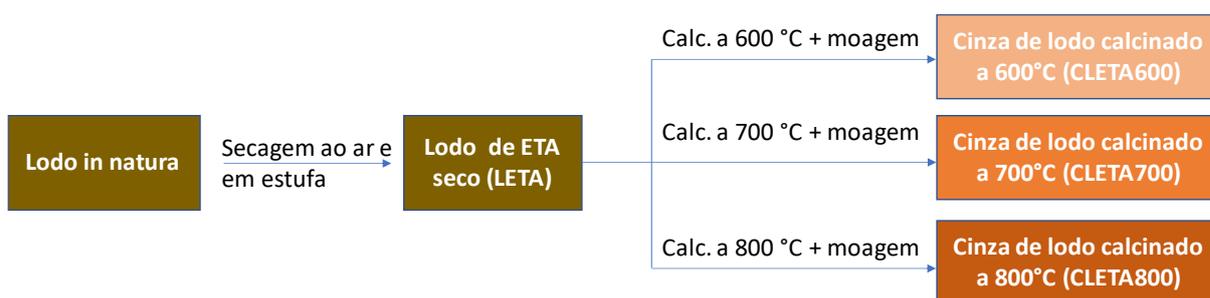
Foram utilizadas três temperaturas de calcinação: 600, 700 e 800°C, onde foram obtidas, respectivamente, as amostras CLETA600, CLETA700 e CLETA800. Decidiu-se utilizar tais temperaturas porque observou-se, na literatura, que os trabalhos usam temperaturas de calcinação entre 600 e 800°C para calcinação de lodo de ETA e ETE. Acima de 800°C, percebe-se uma cristalização oriunda do processo de ceramização do lodo, que é indesejável uma vez que o objetivo é viabilizar o lodo como pozolana. A aparência das amostras está exposta na Figura 5. Como as amostras apresentaram uma granulometria grosseira após a secagem e calcinação, decidiu-se realizar uma moagem durante 1 hora em um moinho de bolas para homogeneizar o material e promover a redução do tamanho das partículas, aumentando seu potencial pozolânico. O fluxograma da Figura 6 resume o processamento realizado na cinza.

Figura 5 - Aparência das amostras LETA, CLETA600, CLETA700, CLETA800



Fonte: O Autor (2022)

Figura 6 – Fluxograma de tratamento para obtenção das amostras para o programa experimental



Fonte: O autor (2022)

Após a moagem, as cinzas foram caracterizadas quanto à finura, massa específica e composição química e mineralógica. Os ensaios para caracterização da finura foram o ensaio do permeabilímetro de Blaine e o de distribuição de tamanho de partículas por granulometria a laser. Na Tabela 3 estão dispostos os dados de finura

Blaine e os diâmetros característicos (D[4,3], D[3,2], d₁₀, d₅₀ e d₉₀) obtidos no ensaio de granulometria a laser. A Figura 7 apresenta as curvas obtidas neste último ensaio.

Observa-se nas curvas da Figura 7 e da Tabela 3 que a finura da cinza diminuiu à medida que a temperatura aumentou. Isso ocorreu devido ao processo de ceramização do resíduo, fenômeno que normalmente ocorre nas argilas. Com a ceramização, as ligações iônicas aumentam, aumentando também a resistência do material. Desta maneira, a cinza torna-se mais dura e conseqüentemente mais resistente à moagem. Uma vez que o tempo de moagem foi fixado neste programa experimental (1 hora), a amostra CLETA800 apresentou uma menor finura em relação às outras amostras. Será mostrado a seguir, por meio difração de raios-X, que fases mineralógicas decorrentes do processo de ceramização foram apresentadas na CLETA800, o que corrobora com a explanação apresentada neste parágrafo.

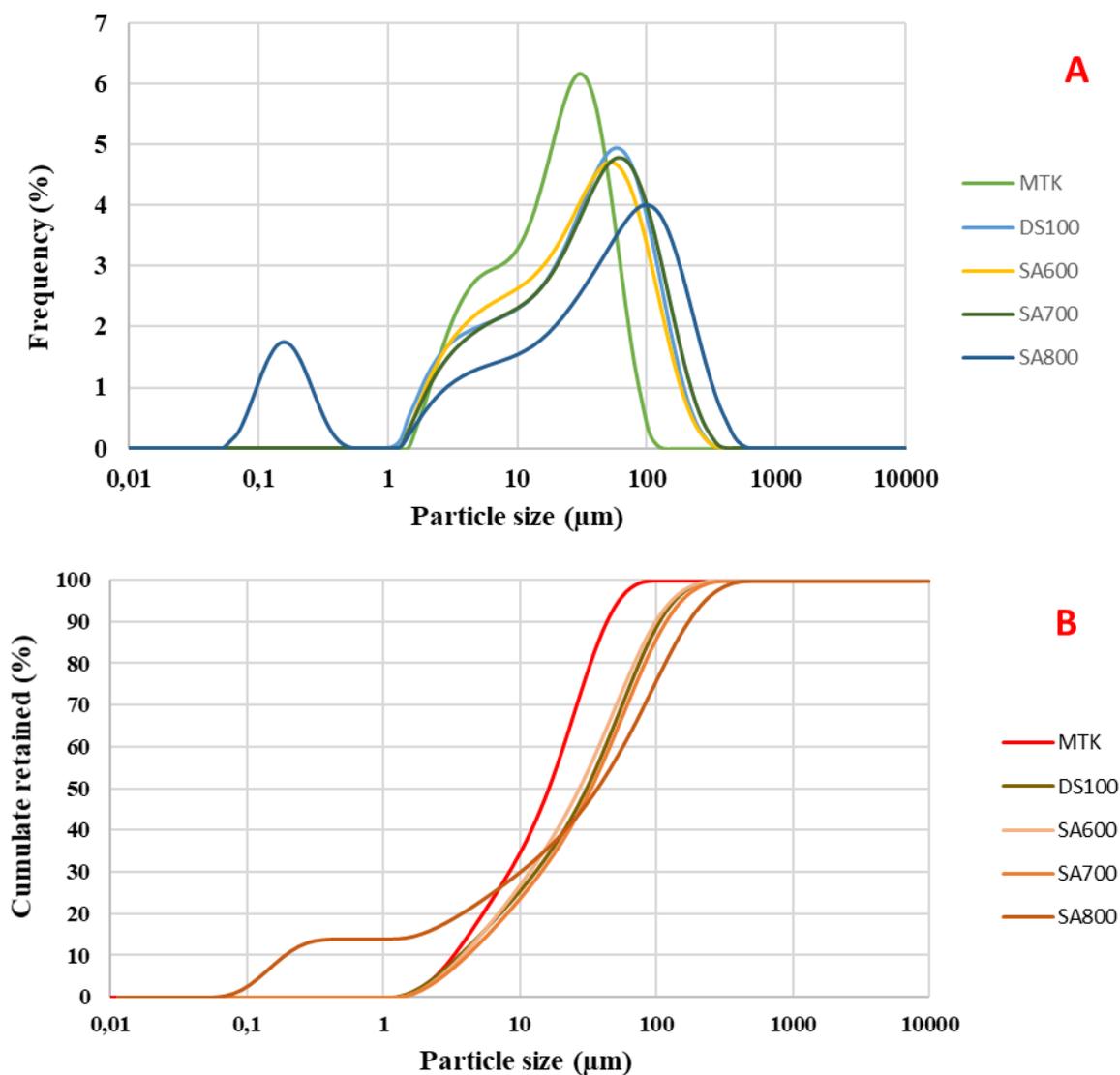
A massa específica das cinzas foi mensurada por meio do ensaio do frasco de Le Chatelier. Os valores das cinzas LETA, CLETA600, CLETA700 e CLETA800 foram respectivamente: 2,36, 2,67, 2,70 e 2,74 g/cm³. Observou-se, portanto, um notável aumento da massa específica após a calcinação, que ocorreu por causa da retirada de quase toda a matéria orgânica do lodo.

Tabela 3 – Índices de finura das amostras de cinzas de lodo

Material	Finura Blaine (m²/kg)	D [4,3]	D [3,2]	d₁₀ (µm)	d₅₀ (µm)	d₉₀ (µm)
LETA	1961,01	44,211	10,678	3,592	30,684	104,618
CLETA600	2650,48	40,984	10,779	3,775	27,154	97,94
CLETA700	2430,29	48,848	11,911	4,091	33,014	116,751
CLETA800	1682,58	64,714	0,921	0,189	36,767	170,237

Fonte: O Autor (2022)

Figura 7 – Distribuições de tamanho de partículas das cinzas



Fonte: O autor (2022)

A composição química do lodo foi feita por meio do ensaio de fluorescência de raios-X (FRX), cujos dados estão expostos na Tabela 4. Nota-se que o lodo possui uma quantidade significativa de SiO_2 e Al_2O_3 , sendo um indicativo de pozolanicidade potencial. O lodo seco apresentou 29,29% de perda ao fogo, devido ao grande teor de matéria orgânica presente. Após a calcinação, o teor de matéria orgânica decresceu para 4,75% na CLETA600 e apresentou o maior valor na CLETA800 (1,76%).

Tabela 4 – Composição química das cinzas por FRX

Óxido	LETA	CLETA600	CLETA700	CLETA800
SiO ₂	30,30	39,90	41,17	41,72
Al ₂ O ₃	27,79	39,60	40,11	40,48
P ₂ O ₅	0,19	0,25	0,24	0,23
SO ₃	0,40	0,30	0,18	0,06
Cl	0,12	0,01	N.D.	0,01
K ₂ O	0,37	0,46	0,48	0,55
CaO	0,06	0,10	0,09	0,10
MnO	0,11	0,16	0,15	0,16
Fe ₂ O ₃	10,25	13,13	12,76	13,41
TiO ₂	1,12	1,34	1,37	1,39
MgO	N.D.	N.D.	N.D.	0,13
SrO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	68,34	92,63	94,04	95,61
Perda ao fogo	29,29	4,75	3,45	1,76

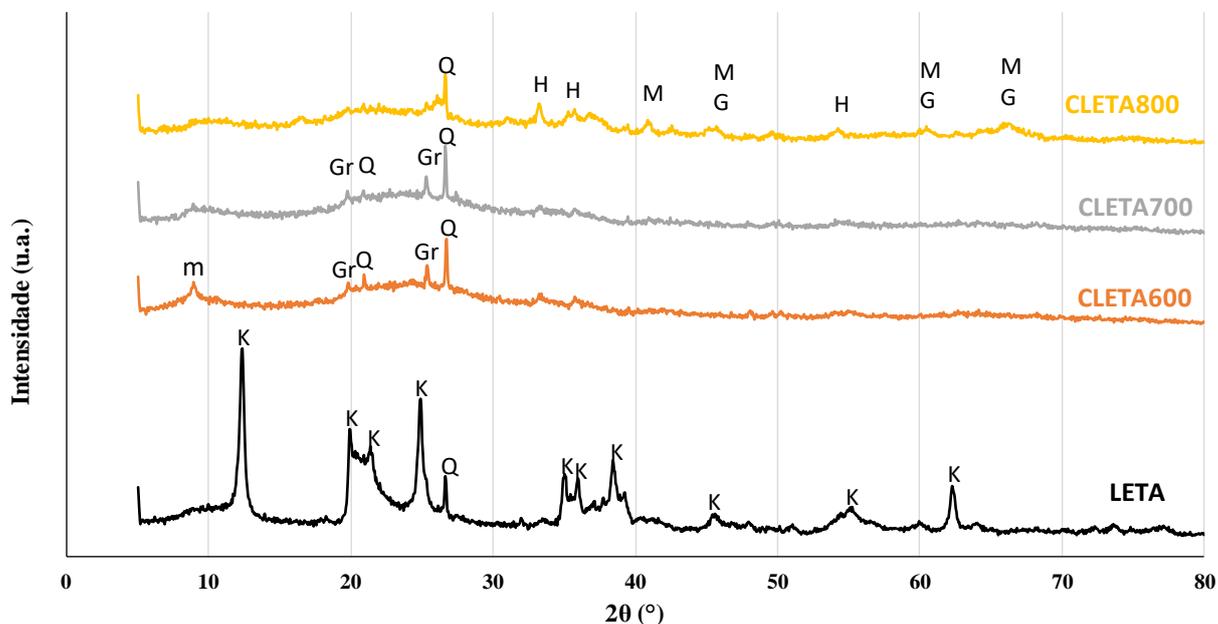
Fonte: O autor (2022)

A difração de raios-X (Figura 8) apresenta as fases mineralógicas presentes em cada uma das cinzas e do lodo seco. No lodo seco (LETA), destaca-se a forte presença de caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), mineral comumente encontrado em argilas e que fornece um bom indicativo de que o lodo pode se transformar numa pozolana após a calcinação, quando ocorre a transformação da caulinita em material amorfo. Essa pressuposição é atendida quando, após a calcinação a 600°C, a caulinita desaparece do difratograma, dando lugar a outros minerais.

Nas amostras CLETA 600 e CLETA 700 observou-se a formação do halo amorfo entre 20 e 30° (2 θ). Além disso, nota-se outras fases que podem ser resultantes do processo de ceramização do material ou que podem ser fases remanescentes da LETA ao ponto de não serem identificadas na DRX, como a grossita (CaAl_4O_7) e a muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$). Na CLETA800, quando o processo de ceramização é mais aprofundado, as fases hematita (Fe_2O_3) e gupeita (Fe_3Si) são formadas.

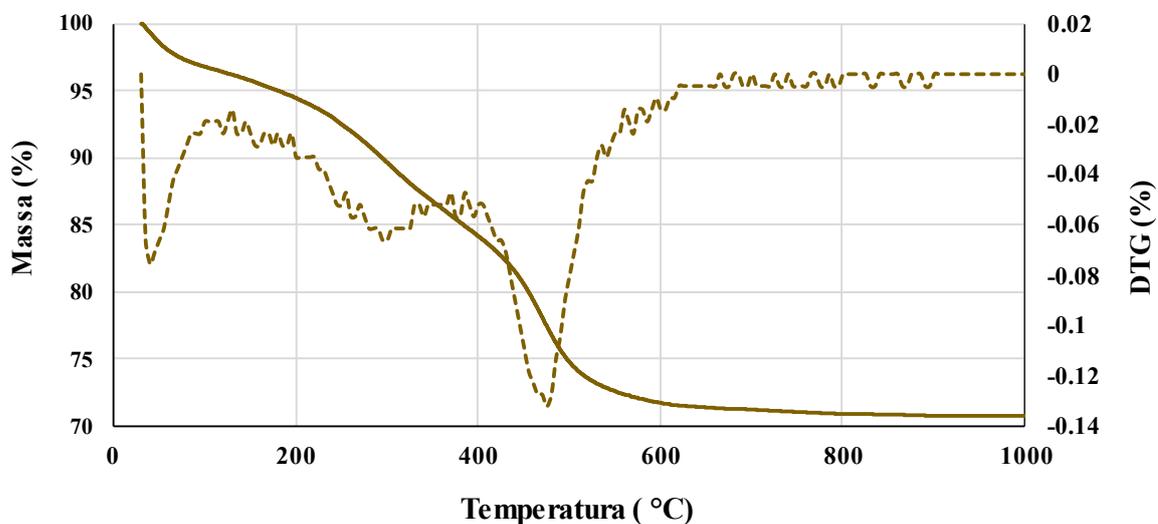
Em relação à presença de caulinita, outro ensaio onde pode-se observar sua formação é por meio da termogravimetria (Figura 9). Nela, observa-se um pico de perda de massa a 45 °C devido à saída da umidade e outro a 480°C por causa da saída das hidroxilas da caulinita, transformando-a em material amorfo.

Figura 8 – Difração de raios-X das amostras de lodo seco e cinzas de lodo



Fonte: O autor (2022)

Figura 9 – Termogravimetria do lodo seco (LETA)



Fonte: O autor (2022)

3.2.2 Metacaulim

Nesse trabalho foi utilizado o metacaulim produzido pela Caulim do Nordeste S.A., cuja composição química apresenta-se na Tabela 5, obtida através do ensaio de fluorescência de raios X (FRX). De coloração alaranjada, esse material apresentou massa específica de $2,59 \text{ g/cm}^3$ e superfície específica (Blaine) de $2520 \text{ m}^2/\text{kg}$. Em

relação à composição química, observa-se na Tabela 5 que o metacaulim é composto majoritariamente por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3).

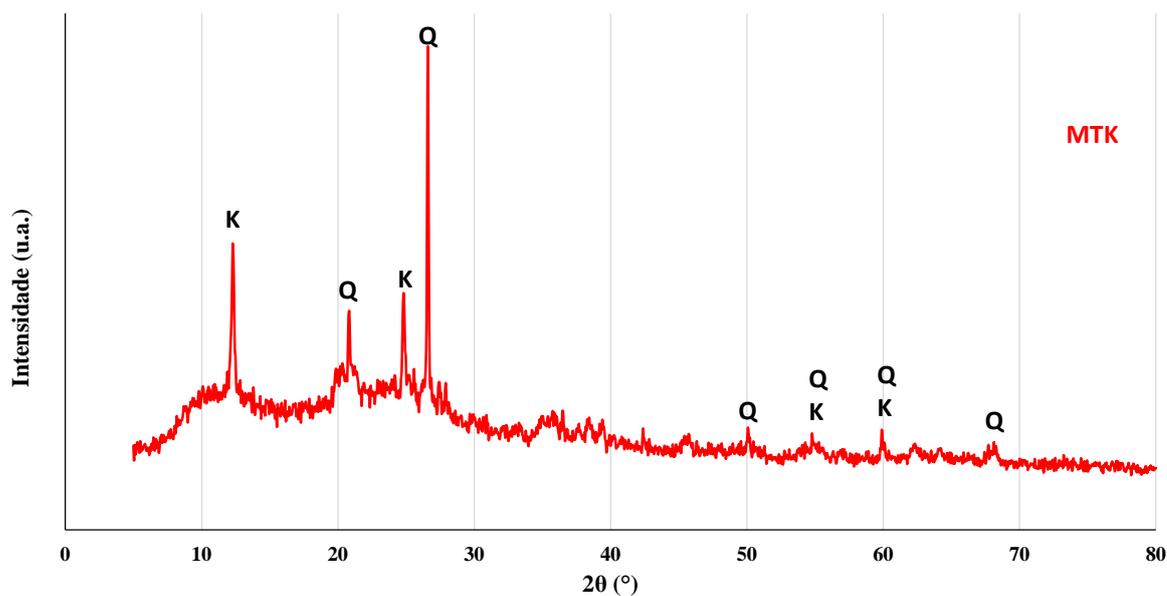
A Figura 10 apresenta o difratograma do metacaulim, podendo-se analisar sua composição mineralógica. É possível apontar como picos principais o quartzo (SiO_2) e a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), confirmando os óxidos identificados pela análise química. A caulinita presente é resultado de um material que foi insuficientemente calcinado para a retirada total das hidroxilas da caulinita.

Tabela 5 - Composição química em quantidade de óxidos (%) do metacaulim

Óxidos	Teor em massa (%)
SiO_2	50,73
Al_2O_3	42,20
Fe_2O_3	3,62
TiO_2	N.D.
P_2O_5	N.D.
K_2O	0,20
MgO	0,18
CaO	0,18
PF	2,79
Total	99,99
$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$	95,33

Fonte: O autor (2022).

Figura 10 - Difratoograma do metacaulim mostrando as fases caulinita (K) e quartzo (Q)

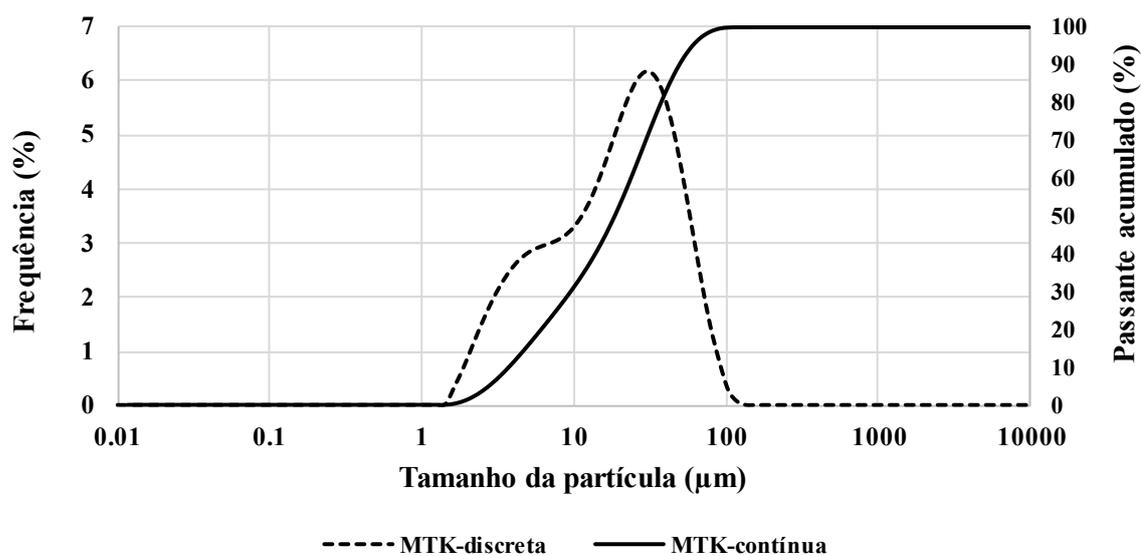


Fonte: O autor (2022).

A distribuição granulométrica do metacaulim, obtida através da granulometria a laser, apresenta-se graficamente na

Figura . O diâmetro médio de volume ($D_{4,3}$) é 23,13 μm e o D_{50} é 18,62 μm , equivalente ao diâmetro das partículas que correspondem à 50% da massa retida acumulada na distribuição granulométrica, se tratando, portanto, de um material bastante fino.

Figura 11 - Distribuição granulométrica discreta e acumulada do metacaulim



Fonte: O autor (2022)

3.2.3 Hidróxido de Cálcio

Para o ensaio de atividade pozolânica com cal, utilizou-se o hidróxido de cálcio P.A. (teor mínimo de 95%), fornecido pela empresa Química Moderna, cuja massa específica é de 2,24 g/cm³. A composição química obtida por fluorescência de raios-X está exposta na Tabela 6. Nota-se um teor de perda ao fogo elevado, mas que ocorreu essencialmente devido à desidroxilação do Ca(OH)₂.

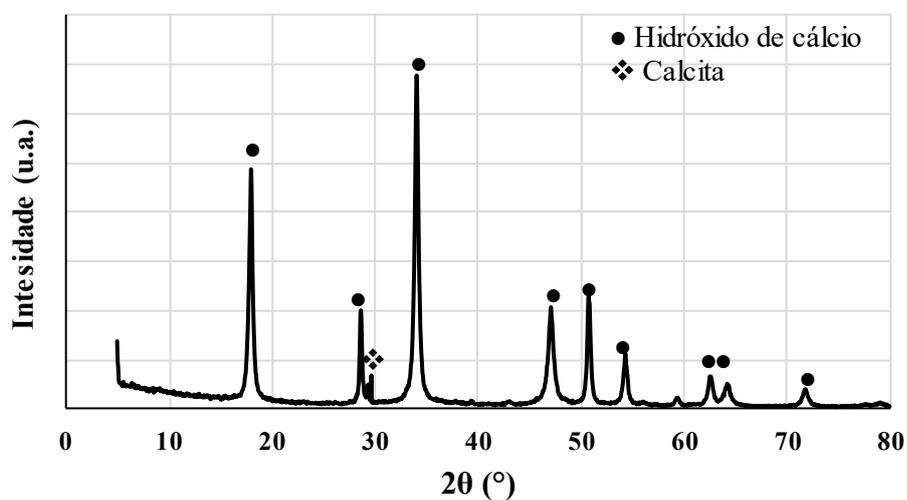
Tabela 6 - Especificações do hidróxido de cálcio P.A

Óxido	Quantidade (%)
CaO	72,98
MgO	0,96
SiO ₂	0,26
K ₂ O	0,24
P ₂ O ₅	0,07
Fe ₂ O ₃	0,08
SO ₃	0,04
SrO	0,15
Perda ao fogo	25,13

Fonte: Dados do autor (2022).

A Figura 12 apresenta a análise mineralógica por difração de raios X. Foi identificado que o material é composto majoritariamente por hidróxido de cálcio e com pequenos picos de calcita (CaCO₃), confirmando o alto teor de Ca(OH)₂ que favorece a reação pozolânica.

Figura 12 - Difratoograma do hidróxido de cálcio P.A.



Fonte: O autor (2022)

3.2.4 Agregado Miúdo

O agregado miúdo utilizado na confecção das argamassas foi uma areia normal, adquirida junto ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT-SP), composta pelas frações granulométricas estabelecidas pela NBR 7214 (ABNT, 2015).

3.2.5 Cimento

Para o desenvolvimento desta pesquisa foi utilizado o Cimento Portland composto com filer, CP II-F 32, da Nacional Cimentos, com características químicas, físicas e mecânicas de acordo com a NBR 11578 (ABNT, 1991) apresentadas na

Tabela e Tabela . O cimento foi utilizado para análise da pozolanicidade no ensaio de determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias (NBR 5752).

Tabela 7 - Composição química do cimento CP II-F 32 obtida por FRX

	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	PF
Limites de Norma (%)	≤ 6,5	≤ 4,5	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	≤ 12,5
Média (%)	1,06	3,38	2,73	4,71	59,99	15,82	1,10	0,05	10,49

Fonte: Dados do autor (2022).

Tabela 8 - Característica física e mecânica do cimento CP II-F 32

Ensaio		Resultados	Limites NBR
Finura	Resíduo na peneira 75 µm (%)	1,60	≤ 12,0
	Blaine (m ² /kg)	403,6	N.A.
Massa específica (g/cm ³)		2,97	N.A.
Início de pega (min)		164	≥ 60
Fim de pega (min)		224	≤ 600
Resíduo insolúvel		5,19	< 7,5
Expansibilidade a quente (mm)		0	≤ 5
Resistência à compressão (MPa)	1 dia	12,8	N.A.
	3 dias	23,6	≥ 10
	7 dias	29,7	≥ 20
	28 dias	35,2	≥ 32

Fonte: Nacional Cimentos (2020).

3.2.6 Aditivo

Foi utilizado o aditivo superplastificante Maxifluid960H, fornecido pela Matchem. Esse aditivo permite aumento da trabalhabilidade além de uma alta redução de água. Os dados técnicos do produto estão presentes na Tabela .

Tabela 9 - Dados técnicos do aditivo superplastificante Maxifluid960H

Propriedade	Resultado
Aspecto	Líquido
Cor	Marrom claro
pH (25°C)	5,00 a 7,00
Massa específica (25°C) (g/cm ³)	1,062 a 1,102 kg/L
Viscosidade (25°C) (cP)	< 20

Fonte: Matchem (2020).

A necessidade do uso de aditivo se deu em função de manter fixa a relação água/aglomerante para todas as amostras no ensaio de determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias (NBR 5751) e no ensaio de determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias (NBR 5752).

3.3 Procedimentos de ensaios

A seguir são descritos os procedimentos adotados para os ensaios que foram executados.

3.3.1 Caracterização física dos materiais anidros

As análises físicas foram feitas a partir dos ensaios de massa específica pelo uso do frasco de Le Chatelier, superfície específica pelo método Blaine e granulometria a laser.

Os valores de massa específica dos materiais foram obtidos através do uso do frasco volumétrica de Le Chatelier. Esse método consiste na determinação da relação entre a quantidade de massa de material e o volume por ela ocupado, cujo procedimento é estabelecido pela NBR 11513 (ABNT, 2016). A metodologia consiste em colocar no frasco volumétrico de Le Chatelier o líquido em quantidade suficiente

para que seu volume esteja compreendido entre as marcas de 0 cm³ e 1 cm³. O fluido adotado neste ensaio foi o querosene, pois o mesmo não possuía reatividade com nenhum dos materiais analisados. Em seguida a norma indica submergir o frasco no banho termorregulador até que seja obtido o equilíbrio térmico e, em seguida, registrar a leitura inicial (V_0). Pesa-se o frasco junto com o líquido para, posteriormente, ser possível saber a quantidade de amostra que será ensaiada (M_0).

A amostra é inserida no frasco até o momento que a quantidade seja suficiente para causar deslocamento do líquido entre as marcas de 18 cm³ a 24 cm³. Em seguida, deve-se anotar a leitura final (V_f) e o peso final do conjunto (M_f). Os valores de massa específica foram obtidos a partir da média aritmética de três determinações para cada amostra.

O resultado pode ser calculado a partir da seguinte Equação 1:

$$\rho = \frac{M_f - M_0}{V_f - V_0} \quad (1)$$

Onde:

ρ : Massa específica, expressa em gramas por centímetro cúbico (g/cm³);

M_0 : Massa da quantidade do material inicial, expressa em gramas (g);

M_f : Massa da quantidade do material final, expressa em gramas (g);

V_0 : Volume inicial da amostra, expresso em centímetros cúbicos (cm³);

V_f : Volume final da amostra, expresso em centímetros cúbicos (cm³);

Em relação à superfície específica, o método utilizado foi o da determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar, também conhecida como método Blaine, a qual foi utilizada neste trabalho. Essa técnica é amplamente utilizada para o cimento Portland e outros materiais pulverulentos, sendo descrita pela NBR 16372 (ABNT, 2015). A finura do material é determinada como superfície específica, a partir do tempo requerido para que o ar flua através de uma camada compactada, de dimensões e porosidade específica. Sob condições normalizadas, a superfície específica é proporcional a esse tempo (ABNT NBR 16372, 2016). A superfície específica (S), em centímetros quadrados por grama, é obtida pela Equação 2:

$$S = K \frac{\sqrt{\varepsilon^3 \cdot \sqrt{t}}}{\rho \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \sqrt{0,1\eta}} \quad (2)$$

Onde:

S: Superfície específica em massa, expressa em centímetros quadrados por grama (cm²/g);

K: Constante do aparelho. No caso, igual a 2,5657;

ε: Porosidade da camada. Esta depende do tipo de material e deve ser escolhida por tentativas, de maneira que a camada seja facilmente compactada. Pode-se tomar o valor de 0,5 como ponto de partida;

t: Tempo medido, expresso em segundos (s);

ρ: Massa específica, expressa em gramas por centímetro cúbico (g/cm³);

η: Viscosidade do ar à temperatura do ensaio, tomada da Tabela A.1 da NBR 16372 (ABNT, 2015), expressa em pascal por centímetro (Pa^{1/2}/cm).

Por fim, a finura dos materiais também foi analisada pelo método de granulometria a laser. Nesse método, a granulometria é determinada pela difração laser (low angle laser light scattering – LALLS ou espalhamento de luz laser de ângulo baixo) de um granulômetro. Esse equipamento é capaz de medir a distribuição dos tamanhos das partículas dos materiais em pó através da medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra. Partículas grandes dispersam a luz em pequenos ângulos em relação ao feixe de laser e partículas pequenas dispersam a luz em ângulos grandes.

O equipamento é composto por duas partes: um sistema de dispersão e um sistema focal. Para adições minerais, a amostra é dispersa em água, para amostras de cimento, em álcool etílico. Em seguida, duas fontes de laser posicionadas em 0° e 45° produzem um padrão de difração que varia conforme o tamanho das partículas (GOBBI, 2014). As curvas granulométricas dos materiais em pó foram obtidas utilizando o granulômetro a laser Mastersizer 2000, da Malvern Instruments. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral – Dep. De Engenharia de Minas da UFPE. Além das curvas granulométricas discretas e acumuladas, foi determinado o diâmetro médio das partículas pelo volume (D_{4,3}) e o diâmetro do grão correspondente a 50% do material passante (D₅₀), também conhecido como diâmetro médio das partículas. Esse método é bastante utilizado por sua eficiência no que diz

respeito à rapidez em geração de resultados, grande número de partículas amostradas em cada medição, respostas instantâneas, centenas de medições por dia e à ampla faixa de determinação de tamanho.

3.3.2 *Caracterização química e mineralógica*

A análise química e mineralógica dos materiais anidros foi feita a partir dos ensaios de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e termogravimetria (TG). Para as pastas, os mesmos ensaios e metodologias foram realizados com exceção do FRX.

3.3.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)

Esse método tem o objetivo de identificar a composição de vários tipos de materiais, realizando uma análise qualitativa e quantitativa de cada elemento que se encontra na amostra. Dentre suas vantagens, destaca-se por ser uma técnica não destrutiva que resulta em um dos métodos analíticos mais precisos e econômicos para seu objetivo. A composição química em porcentagem de óxidos foi obtida por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), utilizando um espectrômetro de raios X modelo Primini, da RIGAKU, realizada no Laboratório de Química (LQ) da UFPE campus Agreste (Caruaru). Para realização do ensaio foram utilizadas amostras do material passante na peneira com abertura de malha de 75 μm (n° 200).

3.3.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X consiste em fornecer informações das fases mineralógicas de um material. Resumidamente, um feixe de raios-X incide em uma amostra, excitando os elétrons contidos nos seus átomos. Dependendo do ângulo que o feixe incide, a energia liberada pela mudança no nível de energia dos elétrons pode variar de acordo com a estrutura cristalográfica do mineral. Essa energia é captada por um detector, que consegue identificar a intensidade da energia a cada intervalo angular (passo angular). Ligando-se os pontos de intensidade versus ângulo de varredura (2θ), temos o difratograma do material.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia dos Aglomerantes (LabTag) da UFPE, utilizando um difratômetro da Bruker modelo D2 Phaser. Os parâmetros do ensaio foram: intervalo de varredura (2θ) de 5 a 80° ; passo angular = $0,05^\circ$; tempo por passo $0,575 = s$; intensidade da corrente = 10 mA; tensão do equipamento = 30 kV. O tubo do feixe era de cobre, emitindo um comprimento de onda de $1,54 \text{ \AA}$. Antes de cada ensaio, as amostras eram peneiradas na malha n° 200 ($75 \mu\text{m}$) e apenas o material passante era reservado para o ensaio.

3.3.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho foi realizada no Laboratório de Química (LQ) da UFPE Campus Agreste (Caruaru). Neste ensaio, as moléculas absorvem luz na região infravermelha do espectro eletromagnético, transformando-a em vibração molecular. Esta absorção é característica da natureza das ligações químicas presentes em uma amostra. Portanto, este ensaio é importante para informações acerca das ligações químicas das amostras, especialmente do tipo Si-O, Al-O, e também detectar a presença de hidroxilas.

O equipamento utilizado foi um IR-Prestige 21 da Shimadzu. Antes de cada ensaio, as amostras eram misturadas com brometo de potássio (KBr) numa proporção 99% KBr e 1% amostra. As leituras foram feitas na região de 4000 a 400 cm^{-1} de comprimento de onda, com 64 ciclos e resolução de 4 cm^{-1} . É importante salientar que espectrômetros que exigem uma mistura de KBr com a amostra conseguem identificar bandas inferiores a 600 cm^{-1} , o que não é possível em equipamentos que não preveem essa preparação.

3.2.3.4 Termogravimetria

O ensaio de termogravimetria foi realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) da UFPE. Neste ensaio, a amostra é calcinada em um ambiente inerte (geralmente N_2) e controlado, e a perda de massa é aferida instantaneamente por uma balança ultrassensível. Consegue-se, portanto, relacionar a perda de massa em um determinado intervalo de temperatura a um mineral correspondente.

O equipamento usado neste ensaio foi um Shimadzu DTH60, no qual foi utilizada um intervalo de temperatura de 30 a 1000 °C, numa taxa de aquecimento de 10°C/min, em uma atmosfera de N₂ e vazão de 50 mL/min.

3.3.3 Análise da pozolanicidade

As análises de pozolanicidade foram feitas a partir dos ensaios de determinação da atividade pozolânica com cal aos 7 dias, determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias e também por meio de ensaios de microestrutura como difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). Nos ensaios de microestrutura, a atividade pozolânica foi analisada em pastas de cal com pozolana.

3.3.3.1 Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias (ABNT NBR 5751:2015) – Modificada.

O ensaio executado para avaliação da atividade pozolânica é o descrito pela NBR 5751 (ABNT, 2015). A metodologia do ensaio consiste inicialmente na elaboração de uma argamassa contendo hidróxido de cálcio, areia, material potencialmente pozolânico, no caso, o LETA, e água. A norma sugere uma moldagem de três corpos de prova cilíndricos, utilizando 104 g de hidróxido de cálcio, 234 g de cada uma das quatro frações de areia normal (grossa, média grossa, média fina e fina) e a massa de material pozolânico calculada de acordo com a Equação 3:

$$m = 2 \cdot \frac{\delta_{poz}}{\delta_{cal}} \cdot 104g \quad (3)$$

Onde:

δ_{poz} : Valor da massa específica do material em ensaio, determinado pelo método estabelecido na NBR 11513 (ABNT, 2016);

δ_{cal} : Valor da massa específica do hidróxido de cálcio P.A. utilizado no ensaio, determinado pelo método estabelecido na NBR 11513 (ABNT, 2016). O valor utilizado foi de 2,23 g/cm³.

A quantidade de água é determinada quando a mistura obtém um índice de consistência de 225 ± 5 mm a partir do ensaio de abatimento, conforme a NBR 7215 (ABNT, 2015). Portanto, para fixar a consistência, a relação água/ligante varia. Do

ponto de vista comercial, esse aspecto é importante, pois fornece uma ideia da quantidade de água que a pozolana pode demandar quando for incorporada a uma argamassa ou concreto. Por outro lado, acaba atrapalhando uma análise científica, pois não se pode comparar adequadamente misturas moldadas com relações água/ligante diferentes. Por exemplo, pozolanas muito finas e reativas como a sílica ativa exigem uma alta relação água/ligante, o que resulta em um IAP próximo ao limite de 6 MPa. Isto “mascara” o verdadeiro potencial pozolânico da sílica ativa. Esse cenário já foi criticado em algumas publicações científicas (HOPPE FILHO et al., 2017; MEDEIROS et al., 2015).

Além disso, Taylor (1997), em seu estudo sobre o processo de hidratação do cimento e formação de produtos em concretos, relata que informações muito mais detalhadas podem ser obtidas de estudos sobre pastas. O mesmo indica que a relação a/c na maioria das investigações relacionadas às pastas a 15-25°C são entre 0,45-0,65. Ele considera que a alita e a belita em um cimento Portland hidratam mais rapidamente em $a/c=0,65$ do que em 0,35. Dados de calor de hidratação indicaram que a taxa de hidratação nas pastas de cimento Portland é maior em $a/c=0,60$ do que em $a/c=0,40$ em todas as idades, de 1 dia a 6,5 anos.

Dadas as considerações acima, e pela experiência de trabalhos anteriores no Laboratório de Tecnologia dos Aglomerantes (BASTO, 2018; TORRES, 2019), adotou-se a relação água/ligante de 0,65. Em ensaios preliminares, verificou-se que devido à elevada finura das amostras, um aditivo superplastificante seria necessário para aumentar a fluidez das misturas. Por isso, foi utilizado um superplastificante à base de policarboxilato com a dosagem de 0,98% em relação à massa total de ligante (pozolana + hidróxido de cálcio). O teor de aditivo e a relação água/ligante foram fixadas para todas as misturas. A Tabela 10 mostra os quantitativos utilizados nas misturas.

Tabela 2 - Quantidade de material, em massa (g) utilizada em cada traço. $a/agl=0,65$

Mistura	Código	δ (g/cm ³)	Massa (g)	Água (g)	Aditivo (g)	$I_{C_{médio}}$ (mm)
1	LETA	2,36	219,14	210,04	3,17	185,00
2	CLETA600	2,67	247,93	228,75	3,45	150,00
3	CLETA700	2,70	250,71	230,56	3,48	165,00
4	CLETA800	2,74	254,43	232,98	3,51	170,00
5	Metacaulim	2,59	240,50	223,93	3,38	160,00

Fonte: Dados do autor (2022)

Uma vez definida a relação a/agl , misturou-se a cinza e o hidróxido de cálcio em um recipiente fechado, durante aproximadamente 2 min, e em seguida, a mistura foi adicionada à água de amassamento já presente na cuba do misturador mecânico, para na sequência ser adicionada a areia conforme estabelece a NBR 7215 (ABNT, 2019). Finalizada a mistura, foram moldados os corpos de prova de acordo com a mesma norma. A cura foi realizada nos próprios moldes metálicos de tampas inferiores e superiores rosqueáveis, durante sete dias, sendo que, durante as primeiras 24 ± 1 h, os mesmos permaneceram em ambiente à temperatura de 23 ± 2 °C, e durante as demais horas, mantidos em estufa à temperatura de 55 ± 2 °C. Finalizada a cura, os corpos de prova continuaram armazenados dentro dos moldes durante 2 h em ambiente à temperatura de 23 ± 2 °C para em seguida, serem submetidos ao ensaio de resistência à compressão em uma prensa hidráulica manual com capacidade de 30 tf, modelo da Shimadzu. O resultado foi a média aritmética da resistência dos três corpos de prova.

Para que o material seja considerado pozolânico, ele deve atender aos requisitos físicos estabelecidos pela NBR 12653 (ABNT, 2014), em que, no que diz respeito a NBR 5751, a resistência obtida deve ser igual ou superior a 6 MPa.

3.3.3.2 Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias (ABNT NBR 5752:2014) – Modificada.

A NBR 5752 especifica um método para determinação do índice de desempenho de materiais pozolânicos com cimento Portland aos 28 dias. A norma utiliza como materiais o cimento Portland do tipo e classe CP II-F-32, areia normal, material pozolânico e aditivo superplastificante quando necessário.

A execução do ensaio se dá a partir da preparação de duas argamassas com dosagens diferentes, conhecidas como argamassa A, a qual deve conter cimento CP II-F-32, areia normal e água, e a argamassa B, com os mesmos materiais, acrescida da substituição de 25% em massa do cimento pelo material pozolânico. As

quantidades de material, em massa, para moldagem de seis corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm estão descritas na Tabela .

Tabela 11 - Quantidade de material, em massa (g).

Material	Massa (g)	
	Argamassa A	Argamassa B
CP II-F	624	468
Mat. Pozolânico	-	156
Areia normal	1872	1872
Água	300	300

Fonte: Dados do autor (2022).

A mistura dos materiais, assim como no ensaio de determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias, é executada conforme estabelece a NBR 7215 (ABNT, 2019). A norma indica que antes de realizar a moldagem, deve-se ter o cuidado de manter o índice de consistência normal (I_c) da Argamassa B em ± 10 mm do obtido com a Argamassa A, também determinado pela mesma norma. No entanto, neste trabalho a relação água/ligante e o teor de aditivo foram mantidos para permitir uma melhor comparação entre as misturas. A Tabela 12 mostra os índices de consistência obtidos nas misturas.

Tabela 12 - Índices de consistência médios ($I_{c\text{médio}}$) obtidos na moldagem dos corpos de prova.

Sistema Pozolânico	$I_{c\text{médio}}$ (mm)
Cimento	255,00
LETA	215,00
CLETA600	157,50
CLETA700	175,00
CLETA800	185,00
Metacaulim	175,00

Fonte: Dados do autor (2022).

Executou-se a moldagem dos corpos de prova conforme estabelece a NBR 7215 (ABNT, 2019). A cura dos corpos de prova foi feita em dois períodos: inicial e final. O período inicial se deu logo após a moldagem, em que os corpos de prova, ainda nos moldes, foram colocados em câmara úmida onde permaneceram durante 20 a 24 horas. Passada a cura inicial, iniciou-se a cura final em água saturada de cal, em que os corpos de prova foram retirados das formas, identificados e imersos no tanque de água onde permaneceram até o momento do ensaio aos 28 dias.

Finalizado o tempo de cura, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão onde obteve-se a resistência média aos 28 dias dos corpos de prova da argamassa A e B. A partir desses resultados, foi possível calcular o índice de desempenho do cimento Portland aos 28 dias pela Equação 4:

$$I_{cimento} = \frac{f_{CB}}{f_{CA}} \cdot 100 \quad (4)$$

Onde:

I: índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. O resultado expresso em porcentagem (%), deve ser arredondado ao inteiro;

f_{CB} : resistência média aos 28 dias dos corpos de prova moldados com cimento CP II-F e 25% de material pozolânico (argamassa B), aproximada ao décimo e expressa em megapascals (MPa);

f_{CA} : resistência média aos 28 dias dos corpos de prova moldados apenas com cimento CP II-F (argamassa A), aproximada ao décimo e expressa em megapascals (MPa).

Para que o material seja considerado pozolânico, ele deve atender aos requisitos estabelecidos pela NBR 12653 (ABNT, 2014), em que, no que diz respeito à NBR 5752, o índice de desempenho obtido com cimento Portland aos 28 dias deve ser igual ou superior a 90%.

3.3.3.3 Pastas com hidróxido de cálcio

A quantificação da atividade pozolânica foi realizada por meio da quantificação do consumo de hidróxido de cálcio em pastas que continham hidróxido de cálcio e pozolana. As pastas foram preparadas seguindo as mesmas proporções das argamassas com cal na NBR 5751. As proporções utilizadas estão na Tabela 13:

Tabela 13 - Quantidade de material, em massa (g), utilizadas nas pastas com cal.

Mistura	Material testado	δ (g/cm ³)	Cal (g)	Massa (g)	Água (g)	Aditivo (g)
1	LETA	2,36	28,96	61,86	59,03	0,8900
2	CLETA600	2,67	27,48	66,41	61,03	0,9202
3	CLETA700	2,70	27,35	66,83	61,21	0,9229
4	CLETA800	2,74	27,17	67,38	61,46	0,9266
5	Metacaulim	2,59	27,85	65,28	60,54	0,9127
6	Hidróxido de Cálcio	2,24	27,00	54,00	52,65	0,7938

Fonte: Dados do autor (2022).

As pastas com hidróxido de cálcio P.A. e a adição mineral foram misturadas durante 2 minutos após a completa adição dos materiais sólidos à água. O primeiro minuto com agitação manual e o segundo com agitador mecânico, na velocidade de 700 rpm. Após a homogeneização, a pasta foi lançada em sacos plásticos de dimensões 6 cm x 24 cm e acondicionados em recipientes poliméricos cilíndricos com tampa, de dimensões 3,5 cm x 5 cm, com objetivo de minimizar a evaporação da água na cura térmica. Para um cuidado maior contra a carbonatação e perda de água, os recipientes também foram envolvidos com plástico filme.

As pastas passaram pelo mesmo processo de cura que as argamassas confeccionadas conforme prescrito pela NBR 5751, em que durante as primeiras 24 ± 1 h, os moldes permaneceram em ambiente à temperatura de 23 ± 2 °C. Nesse período, foram armazenadas sob vácuo em dessecador contendo sílica gel, visando evitar a absorção de umidade, e hidróxido de bário que retém o CO₂ do ar contido no dessecador, a fim de evitar a carbonatação. Durante os 6 dias seguintes de cura, foram mantidos em estufa à temperatura de 55 ± 2 °C. Completada a idade de 7 dias, os corpos de prova foram imersos em nitrogênio líquido (≈ -180 °C) para o congelamento instantâneo da água livre, interrompendo a hidratação. Em seguida, as amostras foram seccionadas em pedaços, acondicionadas em novos recipientes poliméricos e estocadas em refrigerador com temperatura aproximada de -30° C até o momento da liofilização.

A liofilização consiste na aplicação de uma baixa pressão (sempre inferior a 500 μ Hg, podendo chegar até 50 μ Hg ou menos no final do processo) e baixa temperatura (inferior a -30°C preferencialmente), seguida de um aumento gradual e lento da temperatura durante 24 horas, o qual proporciona a secagem da amostra por meio da sublimação. Esse processo tem o objetivo de retirar a água livre e a água congelada da estrutura da pasta, restando apenas nas amostras a água quimicamente

combinada e parte da água adsorvida na estrutura dos compostos hidratados formados. Esse método garante que, durante a secagem, a água presente na amostra que foi transformada em gelo seja sublimada, ou seja, passará diretamente do estado sólido para o estado gasoso. O fato de essa água não passar para o estado líquido antes de evaporar, permite que a amostra não hidrate durante a secagem, estabelecendo o controle e uniformização do grau de hidratação para todas as amostras, o que resulta em um produto com estrutura porosa livre de umidade. Para a liofilização foi utilizado o liofilizador modelo L101 da Liotop.

Após a liofilização as amostras foram finamente moídas em almofariz de ágata com pistilo até a completa passagem na peneira de abertura de malha 75 µm do material suficiente para preparo da amostra. O restante do material foi acondicionado em eppendorfs e estocado em dessecador. Com isso, após a desidratação das pastas, o pó preparado foi utilizado nos ensaios de difração de raios-X, termogravimetria e espectroscopia por infravermelho.

No ensaio de difração de raios-X, o consumo de hidróxido de cálcio, resultado da reação pozolânica, foi mensurado baseando-se nos picos de 18° e 34°, que são os picos de maior intensidade da pasta de cal hidratada. Portanto, calculou-se a intensidade final nos picos de 18° e 34° subtraindo a intensidade bruta pela intensidade do background no respectivo ângulo. Em seguida, foi calculado o decréscimo relativo da intensidade do pico para os ângulos de 18° e 34° (DR_{18} e DR_{34}), de acordo com a equação 5:

$$DR_{\theta} = 100 \times \frac{I_{CH,\theta} - I_{poz,\theta}}{I_{CH,\theta}} \quad (5)$$

onde $I_{CH,\theta}$ é a intensidade do ângulo θ na pasta com hidróxido de cálcio puro e $I_{poz,\theta}$ é a intensidade no pico do ângulo θ na pasta de hidróxido de cálcio e pozolana.

No caso da termogravimetria, a análise do consumo de hidróxido foi feita com base nas perdas de massa da pasta de hidróxido de cálcio puro. O intervalo de temperatura utilizado foi de 370 a 500°C, onde ocorre a desidroxilação do hidróxido de cálcio devido à saída de uma molécula de água, ocorrendo a seguinte reação química: $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$. A água que foi liberada nesta reação foi quantificada, e em seguida foi realizado o cálculo estequiométrico da quantidade de Ca(OH)_2 . O consumo de hidróxido de cálcio, portanto foi calculado conforme a Equação 6:

$$C_{CH} = 100 \times \frac{m_{CH} - m_{poz}}{m_{CH}} \quad (6)$$

onde m_{CH} é a massa de hidróxido de cálcio na pasta com hidróxido de cálcio puro e m_{poz} é a massa de hidróxido de cálcio na pasta de hidróxido de cálcio e pozolana.

3.3.3.4 Condutividade elétrica

Além dos ensaios de compressão e microestrutura, a atividade pozolânica das cinzas do lodo foi avaliada por meio do ensaio de condutividade elétrica. Raask e Bhaskar (1975) e Luxán; Madruga; Saavedra (1989) propuseram este método para relacionar a perda de condutividade elétrica em uma solução com CH puro e pozolana com o consumo de CH, quantificando assim a atividade pozolânica.

A metodologia utilizada seguiu os testes de condutividade realizados por Payá et al. (2001) e Basto; Savastano Júnior; Melo Neto (2019). Os testes foram realizados utilizando um medidor de condutividade Digimed DM-32 v 2.0 e uma célula de condutividade de aço inoxidável Digimed modelo DMC-001 XTX. Além disso, um Raspberry Pi 3 foi conectado ao medidor de condutividade e responsável por coletar e armazenar os dados a cada segundo. A solução foi preparada com água deionizada, 840 mg de hidróxido de cálcio e 4 g de pozolana, e a condutividade foi medida durante 1000 s. Como algumas pozolanas apresentam uma contribuição significativa para a condutividade elétrica, a condutividade elétrica corrigida (C_{pozC}) foi resultado da subtração do valor absoluto da condutividade da solução com CH+pozolana (C_{pozCH}) com a condutividade de uma solução apenas com a pozolana (C_{poz}) (Eq. 7). Por fim, a perda de condutividade (%LC) foi obtida pela subtração relativa entre a condutividade inicial (C_0) e a condutividade elétrica corrigida (C_{poza}), conforme a equação 8.

$$C_{pozC} = C_{pozCH} - C_{poz} \quad (7)$$

$$(\%LC_t) = \frac{C_0 - C_{pozC}}{C_0} \quad (8)$$

4 RESULTADOS

Os resultados da dissertação serão apresentados na forma de artigo. Algumas mudanças nas abreviações foram realizadas, pois o artigo foi escrito na língua inglesa. A Tabela 14 mostra a adaptação realizada em relação às siglas. Atualmente, o artigo se encontra em fase de revisão na revista *Construction and Building Materials* (qualis A1, fator de impacto 6,141).

Tabela 14 – Abreviações utilizadas na metodologia desta dissertação e no artigo científico

Sigla utilizada na metodologia	Sigla utilizada no artigo	Descrição
LETA	DS100	Lodo de ETA seco em estufa
CLETA600	SA600	Cinza de lodo de ETA calcinado a 600°C
CLETA700	SA700	Cinza de lodo de ETA calcinado a 700°C
CLETA800	SA800	Cinza de lodo de ETA calcinado a 800°C
CLETA	WTSA	Cinza de lodo de ETA

Fonte: O autor (2022)

Characterizing and processing a kaolinite-rich water treatment sludge to produce high-strength pozzolan

Tiago M. S. Agra^a, Victor M. E. Lima^{a*}, Priscila E. A. Basto^a, Antonio A. Melo Neto^{a*}

^a*Laboratory of Binder Technology (LabTag), Federal University of Pernambuco, Department of Civil and Environmental Engineering, Av. da Arquitetura s/n, Recife, Pernambuco, Brazil.*

ABSTRACT

This paper aims to evaluate the potential of water treatment sludge ashes as high-strength pozzolans. The sludge was collected from a water treatment plant in the Metropolitan Area of Recife, Brazil. The sample was dried in an oven and then calcined at 600, 700, and 800°C in a muffle. Metakaolin was used as a high-strength pozzolan reference. The samples were characterized as to their fineness, density, and chemical and mineralogical composition through Blaine permeabilimeter, laser particle size analyzer, Le Chatelier flask, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence, and thermogravimetric analysis (TG). The assessment of the pozzolanic properties employed standardized tests such as compression tests with hydrated lime (NBR 5751) and Portland cement (NBR 5752) in mortars. Also, non-standardized techniques, such as XRD, TG, infrared spectroscopy, and electrical conductivity were utilized to evaluate the consumption of calcium hydroxide in pastes and solutions with hydrated lime and pozzolan. The standardized tests showed that metakaolin (MTK) presented higher compressive strength values, while ash calcined at 600°C (SA600) obtained the lowest values among the ashes. However, when the consumption of calcium hydroxide is analyzed, SA600 presented the higher values. This behavior occurred because the preparation of mortars is strongly influenced by their consistency, affecting the compressive strength. In the end, it was concluded that all the ashes studied could be used as high-strength pozzolans.

Keywords: *Water treatment sludge ash; High-strength pozzolan; Pozzolanic activity; Metakaolin; Calcium Hydroxide.*

1. INTRODUCTION

The use of recycled wastes as supplementary cementitious materials has been increasingly studied worldwide due to the increased awareness of public and private institutions regarding the need to preserve the environment in all aspects. Furthermore,

using supplementary cementitious materials from waste is a clever strategy to allocate the waste properly, decrease the clinker content used and, consequently, reduce the release of CO₂ into the atmosphere (FRANCO DE CARVALHO et al., 2019; GUPTA; CHAUDHARY, 2020; JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019; LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). Particularly in Brazil, this concern has led state and city governments to demand that local companies sustainably dispose of their waste. As landfill costs have increased in recent years, companies have been looking for ways to value their waste to reuse it in their production cycle or sell it for other purposes.

In this context, sanitation companies stand out as they generate highly toxic and pathogenic waste. The sludge generated by the water and sewage treatment plants must be disposed of following strict and costly federal regulations. Therefore, companies in this sector have been studying ways to value their generated waste. The sludge has been used by the chemical and agroindustry, but only in the most developed countries (CUSIDÓ; CREMADES, 2012). Due to the high organic matter content, sewage and water treatment sludge are commonly incinerated. This process also aims to reduce volume material since the waste is destined to landfills. With the elimination of organic matter, sludge ash can be used for other purposes, such as for civil construction (DE CARVALHO GOMES et al., 2019; DONATELLO; CHEESEMAN, 2013; HALLIDAY et al., 2012; LIN; CHIANG; LIN, 2006; PAN et al., 2003; TSENG; PAN, 2000). Research shows that incinerated sludge can be used in construction in a variety of ways, whether as a raw material for red ceramics (CUSIDÓ; CREMADES, 2012), as a recycled aggregate in concrete and mortar (DE OLIVEIRA ANDRADE et al., 2018), or as supplementary cementitious material to Portland cement (BASTO; SAVASTANO JUNIOR; MELO NETO, 2019; GODOY et al., 2019).

Toward the water treatment sludge ash (WTSA), it is a consensus that this material can be used in cement products. However, its chemical composition depends on the local water treatment process and geological aspects. The literature (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016; BOHÓRQUEZ GONZÁLEZ et al., 2020; DE CARVALHO GOMES et al., 2019; DE OLIVEIRA ANDRADE et al., 2018; GASTALDINI et al., 2015; GODOY et al., 2019; HUANG; WANG, 2013; LIU et al., 2021; PINHEIRO; ESTEVÃO; SOUZA, 2014; SANTOS et al., 2019) exhibits significant deviation on SiO₂, Al₂O₃, and Fe₂O₃ contents (Table 1). As these oxides are essential for pozzolanic reactions, it is utilized to characterize the chemical properties of WTSA in each situation.

The studies show that WTSA has pozzolanic properties. Gastaldini et al. (GASTALDINI et al., 2015) used WTS ashes calcined between 400 and 700 °C. The authors found that 700°C for 1 hour was the best calcination condition to obtain the highest compressive strength values with cement. Also, they concluded that replacing 20% of cement with WTSA can increase compressive strength to 12.7%. In another study, Godoy et al. (GODOY et al., 2019) varied the calcination temperature in 600, 700, and 800 °C for 1 and 2 hours. The highest results of pozzolanic activity were found for WTSA calcined at 800°C for 1 hour for 7 days and at 600/650°C for 1 hour for 28 days. González et al. (BOHÓRQUEZ GONZÁLEZ et al., 2020) evaluated the replacement of cement by WTSA calcined at 600 and 800°C. The authors concluded that the calcination at 800°C for 3 hours in the content replacement of 10% presented the highest compressive strength values. Furthermore, Gomes et al. [6] concluded that WTS could be useful for civil construction since it is appropriately processed to eliminate organic matter and reduce its porosity.

In this scenario, this article proposes to produce a high-strength pozzolan from the WTS. Most publications found in the literature show that ash can be used as a simple pozzolan. However, during the characterization phase, it was observed that the sludge had a considerable amount of kaolinite, which could increase its pozzolanic potential after being calcined. For this study, pastes with calcium hydroxide were used. It is essential to mention that this evaluation presents some limitations to simulate the environment of a hydrated cement past, such as the pH that is slightly different from the pH found in cement pastes and the lack of sulfates that may react with calcium hydroxide. The authors believe that studies such as this one can bring discussions about adding value to waste like WTS and safely incorporate it into the civil construction chain after incineration.

Table 1 - Chemical composition results for raw and calcined water treatment sludges from this experimental program and the literature.

Oxide	This study					Other WTSA ^a							
	DS 100	SA 600	SA 700	SA 800	MTK	Mean		Max		Min		Deviation	
						Raw	Calcined	Raw	Calcined	Raw	Calcined	Raw	Calcined
SiO ₂	30.30	39.90	41.17	41.72	50.73	54.27	55.78	66.90	66.20	26.84	40.73	12.40	5.43
Al ₂ O ₃	27.79	39.60	40.11	40.48	42.20	25.32	26.34	47.68	42.39	17.83	17.70	7.44	6.50
Fe ₂ O ₃	10.25	13.13	12.76	13.41	3.62	10.04	10.13	24.00	14.60	4.91	4.86	4.29	2.29
CaO	0.06	0.10	0.09	0.10	0.18	1.34	0.73	4.32	1.99	0.13	0.30	1.48	0.53
MgO	N.D.	N.D.	N.D.	0.13	0.18	1.40	1.21	1.99	1.69	0.30	0.40	0.53	0.34
K ₂ O	0.37	0.46	0.48	0.55	0.20	1.84	2.76	4.20	4.40	0.34	0.99	1.29	1.30
SO ₃	0.40	0.30	0.18	0.06	N.D.	0.63	0.09	3.39	0.25	0.00	0.00	1.02	0.11
P ₂ O ₅	0.19	0.25	0.24	0.23	N.D.	0.49	0.45	0.92	0.63	0.26	0.28	0.28	0.17
LOI	29.29	4.75	3.45	1.76	2.79	10.87	3.24	19.32	4.20	6.15	1.90	4.25	0.84

^a(AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016; BOHÓRQUEZ GONZÁLEZ et al., 2020; DE CARVALHO GOMES et al., 2019; DE OLIVEIRA ANDRADE et al., 2018; GASTALDINI et al., 2015; GODOY et al., 2019; HUANG; WANG, 2013; LIU et al., 2021; PINHEIRO; ESTEVÃO; SOUZA, 2014; SANTOS et al., 2019)

2. MATERIALS

2.1 Water treatment sludge

The raw sludge used in this experimental program was obtained from the Botafogo Water Treatment Plant, located in Igarassu, Pernambuco, Brazil. In this treatment plant, the flow of treated water reaches 1500 L/s, where about 14 tons of sludge is produced daily. The sludge is collected in the settling stage, formed by the material deposited at the bottom of settling tanks. The removal of excess sludge in the decanters is performed daily; however, a deeper cleaning is carried out quarterly, where all the sludge is removed. After removal, the sludge is stored in bags with a geotextile blanket, where excess water is removed and reinserted in the treatment process. Then, the sludge is transferred to an area where outdoor drying takes place, and at the end, it is sent to licensed sanitary landfills.

After being collected, the sludge was stored in the facilities of the Civil Construction laboratory at UFPE, where it was placed for air-drying for 7 days. Then, the sludge was dried in an oven at 100°C for 72 hours. Due to its high amount of organic material, it was decided to use a thermal treatment on the dry sludge (DS100) through calcination to increase its pozzolanic properties. Three calcination

temperatures were used: 600, 700, and 800°C, where samples SA600, SA700, and SA800 were obtained, respectively. It was decided to use such temperatures because it was observed in the literature that works use calcination temperatures between 600 and 800°C for calcination of water treatment sludge (BOHÓRQUEZ GONZÁLEZ et al., 2020; GASTALDINI et al., 2015; GODOY et al., 2019; HAGEMANN et al., 2019; SANTOS et al., 2019). Above 800°C, crystallization can occur from the sludge fusion process, which is undesirable since the objective is to make the sludge viable as a pozzolan. As the samples showed coarse granulometry after drying and calcination, it was decided to carry out milling for 1 hour in a ball mill to homogenize the material and promote the particle size reduction, increasing its pozzolanic potential. Figure 1 presents the appearance of the samples after the processes are performed. The flowchart in Figure 2 summarizes the processing performed for obtaining the samples.



Figure 1 – Appearance of dried (DS100) and calcined (SA600, SA700, and SA800) water treatment sludge after grinding.

2.2 Other materials

Besides the treated water treatment sludge, the other materials used were: a high reactive metakaolin, to compare the performance with WTS ashes; a 99%-purity calcium hydroxide for the pozzolanic tests with hydrated lime; a limestone powder Portland cement for the pozzolanic tests with cement; and standardized sand for producing the mortars.

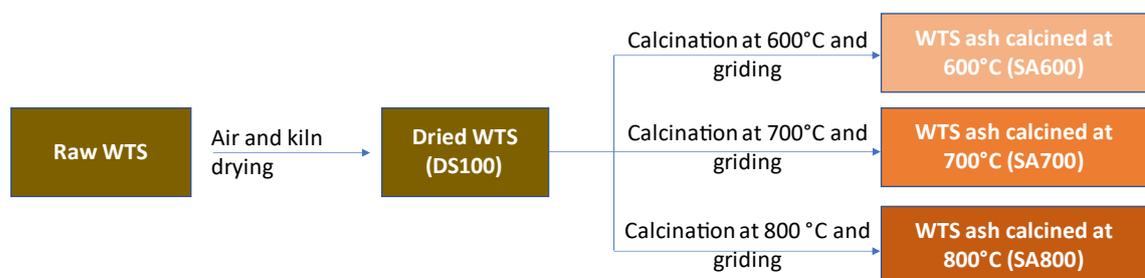


Figure 2 – Flowchart of water treatment sludge (WTS) processing.

2.3 Characterization of anhydrous materials

The physical analyses were conducted from density test through the Le Chatelier flask (ABNT NM 23:2000), specific surface by the Blaine method (ABNT NBR 16372:2015), and laser granulometry. The laser granulometry test aimed to detail the particle size distribution of the pozzolans. For this test, it was used a Malvern Instruments equipment model Mastersizer 2000. The chemical and mineralogical analysis of the anhydrous materials was performed using X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), and thermogravimetry (TG) tests. XRD was carried out using a Bruker D2 Phaser diffractometer with the following parameters: 0.05° increment, 5.1°/min scan speed, 5 – 80° (2θ) scan range, 15 rpm goniometer speed, 10 mA current, 30 kV tension, and Cu anode tube with $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. For the FTIR test, a Shimadzu IR-Prestigio 21 was employed with the following parameters: the wavelength range was 4000 to 400 cm^{-1} , with 64 scans and 4 cm^{-1} resolution. The tests were performed on pellets with 99% KBr and 1% sample. Finally, for TG analyses it was used Shimadzu DTH60 equipment with the following parameters: the temperature range was 30 to 1000°C with 15°C.min⁻¹ of temperature rate and 50 mL.min⁻¹ N₂ gas rate.

3. MIX DESIGN AND TESTING

3.1 Mortars

The preparation of mortars mixes followed the Brazilian standards ABNT NBR 5751:2015 and ABNT NBR 5752:2014. In NBR 5751, the mortars were prepared with pure calcium hydroxide (hydrated lime), pozzolan, and standardized sand. The hydrated lime:pozzolan proportion is established according to equation 1:

$$m = 2 \cdot \frac{\delta_{poz}}{\delta_{CH}} \cdot 104g \quad (1)$$

where m is the mass of pozzolan necessary to cast three $\varnothing 5 \times 10$ cm cylindrical specimens, δ_{poz} and δ_{CH} are the specific gravities of pozzolan and hydrated lime, respectively, and 104 g is the mass of hydrated lime.

The proportion of sand to binder (hydrated lime + pozzolan) is 3 in volume. The standard states that the mixes must be prepared with a water amount necessary to achieve 225 ± 5 mm on the flow table test. However, this rule is not interesting from a scientific perspective because it is not appropriate to compare mixtures with different water/binder ratios. Thus, a superplasticizer admixture was employed to prepare mortars with a water/binder fixed at 0.65. The use of this w/b ratio was based on previous experiments, which was noticed that this was the minimum w/b necessary to

cast the mortars (BASTO; SAVASTANO JUNIOR; MELO NETO, 2019; TORRES et al., 2020). Also, Taylor (TAYLOR, 1998) reports that this w/b allows higher hydration of the pastes compared to lower w/b ratios. After mixing, the mortars were maintained into the molds for 24 hours at 23°C and then placed in an oven at 55°C for 6 days. The minimum compressive strength to be achieved for the tested material to be considered pozzolan is 6 MPa (ABNT NBR 12653:2015).

In NBR 5752, the mixtures are composed of Portland cement, pozzolan, and standardized sand. In this standard, the mortars are prepared with 75% cement and 25% pozzolan in mass. Here, the sand:binder proportion is 3 in mass. After mixing, the mortars remained in the molds for the first 24 h at 23°C and then introduced in a saturated solution with lime for a submerged cure. To be considered pozzolan, the mixes with the material tested must achieve 90% of the compressive strength of a mortar elaborated with only Portland cement (ABNT NBR 12653:2015). The compressive strength tests were conducted in an AGV-X Shimadzu load machine, with preparation and load rate according to ABNT NBR 7215(ABNT, 2019). The amounts of materials utilized in the experimental program are displayed in Table 2.

Table 2 - Mass amounts of the mortars prepared for the compressive strength tests

Adapted NBR 5751 – 3 cylindrical specimens (ø 5x10 cm)						
Nomenclature	Pozzolan mass (g)	w/b ratio	CH mass (g)	Water (g)	SP (g)	Sand (g)
DS100	219.14	0.65	104	210.04	3.17	936
SA600	247.93	0.65	104	228.75	3.45	936
SA700	250.71	0.65	104	230.56	3.48	936
SA800	254.43	0.65	104	232.98	3.51	936
MTK	240.50	0.65	104	223.93	3.38	936

NBR 5752 - 6 cylindrical specimens (ø 5x10 cm)						
Nomenclature	Pozzolan mass (g)	w/b ratio	Cement mass (g)	Water (g)	SP (g)	Sand (g)
Reference	0	0.65	624	300	6.12	1872
DS100	156	0.65	468	300	6.12	1872
SA600	156	0.65	468	300	6.12	1872
SA700	156	0.65	468	300	6.12	1872
SA800	156	0.65	468	300	6.12	1872
MTK	156	0.65	468	300	6.12	1872

3.2 Pastes

The preparation of the pastes aimed to assess the pozzolanic activity of the sludge ashes from a microstructural perspective. The mixtures were designed with pure calcium hydroxide, pozzolan, and deionized water, following the exact proportions of the mortars in adapted NBR 5751. Using calcium hydroxide instead of cement-based on previous research [30], where is stated that employing cement makes the comparison among mixtures complex since calcium hydroxide is produced

continuously from the cement hydration. At the same time, this does not occur in pure calcium hydroxide-pozzolan pastes. Thus, calcium hydroxide-pozzolan pastes are better to comprehend the calcium hydroxide consumed due to the pozzolanic reaction.

After mixing, the pastes were cast in plastic containers and then stored in a desiccator for the first 24 hours. Next, they were placed in an oven at 55°C for 6 days. After thermal healing, the hydration stoppage was carried out by freezing the pastes in net nitrogen and then lyophilized for 24 hours. Before each test, the pasted were ground and sieved through an n° 200 mesh, where only the passing material was collected for the tests. It is worth mentioning that precautions against carbonation were taken, including storing the samples in a vacuum desiccator with silica gel and barium hydroxide as sacrificial carbonator.

The microstructural tests to evaluate the pozzolanic reaction were XRD, TG, and FTIR. The configurations of those tests were the same used for anhydrous materials. In the XRD test, the assessment of calcium hydroxide consumption is based on the decrease of CH peak intensities, especially at 18° and 34° (2 θ). The calculation methodology was the same used by Torres et al. (TORRES et al., 2020). On TG analysis, the CH consumption was evaluated by its quantification on mass loss peak between 370 – 500°C due to the dehydroxylation of Ca(OH)₂. Regarding FTIR, the vibration at 3643 cm⁻¹ corresponded to the presence of OH from Ca(OH)₂. Besides quantitative analyses, all tests were evaluated qualitatively through the hydrated products generated from the reaction of CH with the pozzolan.

Lastly, scanning electronic microscopy was conducted on SA800 to verify if any process of ceramization occurred in this sample. The assessment was performed in a TESCAN Mira 3 microscope from Oxford Instruments coupled with a WDS detector for chemical analysis.

3.3 Electrical conductivity

In addition to compressive and microstructural tests, the pozzolanic activity of sludge ashes was assessed employing the electrical conductivity test. Raask and Bhaskar (RAASK; BHASKAR, 1975) and Luxán et al. (LUXÁN; MADRUGA; SAAVEDRA, 1989) proposed this method to relate the loss of electrical conductivity in a solution with pure CH and pozzolan with the consumption and CH, hence quantifying the pozzolanic activity.

The methodology used followed the conductivity tests conducted by Payá et al. (PAYÁ et al., 2001b) and Basto et al. (BASTO; SAVASTANO JUNIOR; MELO NETO, 2019). The tests were performed using a Digimed DM-32 v 2.0 conductivity meter and a Digimed stainless steel conductivity cell model DMC-001 XTX. Plus, a Raspberry Pi 3 was connected to the conductivity meter and responsible for collecting and storing the data every second. The solution was prepared with deionized water,

840 mg of calcium hydroxide and 4g of pozzolan, and the conductivity was measured during 1000 s. As some pozzolans present a significant contribution to electrical conductivity, the corrected electrical conductivity (C_{pozC}) was the result of subtracting the absolute value of the conductivity of the solution with CH+pozzolan (C_{pozCH}) with the conductivity of a solution with only the pozzolan (C_{poz}) (Eq. 2). Finally, the loss of conductivity ($\%LC$) was obtained by the relative subtracting between the initial conductivity (C_0) and the corrected electrical conductivity (C_{poza}), according to Eq. 3.

$$C_{pozC} = C_{pozCH} - C_{poz} \quad (2)$$

$$(\%LC)_t = \frac{C_0 - C_{pozC}}{C_0} \quad (3)$$

4. RESULTS

4.1. Physical, chemical, and mineralogical characterization of anhydrous materials

4.1.1 Density and particle size

After grinding, the ashes were characterized by fineness, specific mass, and chemical and mineralogical composition. The tests for fineness characterization were the Blaine permeabilimeter test and the particle size distribution test by laser granulometry. Table 3 shows the Blaine fineness data and the characteristic diameters ($D[4,3]$, $D[3,2]$, d_{10} , d_{50} , and d_{90}) obtained in the laser granulometry test. Figure 3 shows the accumulated and discrete distributions.

It is observed in the curves of Figure 3 and Table 3 that the ash fineness decreased as the temperature increased, probably occurring due to the process of ceramization of the residue, a phenomenon that usually occurs in clays. With ceramization, the ionic bonds increase, also increasing the strength of the material. In this way, the ash becomes more complex and resistant to grinding. Once the milling time was fixed in this experimental program (1 hour), SA800 presented a lower fineness than the other samples. In X-ray diffraction results, the mineralogical phases

resulting from the ceramization process were presented in SA800, which corroborates the explanation.

Analyzing the specific gravity results obtained using the Le Chatelier flask in Table 3, a notable increase of specific gravity mass was observed after calcination, which occurred due to the removal of almost all the organic matter from the sludge.

Table 3 - Fineness indexes of the pozzolans used on the experimental program.

Material	Spec. gravity	Blaine fineness (m ² /kg)	D [4,3]	D [3,2]	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)
DS100	2.36	1961.01	44.211	10.678	3.592	30.684	104.618
SA600	2.67	2650.48	40.984	10.779	3.775	27.154	97.94
SA700	2.70	2430.29	48.848	11.911	4.091	33.014	116.751
SA800	2.74	1682.58	64.714	0.921	0.189	36.767	170.237
MTK	2.59	2420.08	23.137	9.684	3.739	18.620	49.530

4.1.2 X-ray fluorescence (XRF)

The chemical composition of the materials tested is displayed in Table 1. From a chemical perspective, the sum of SiO₂+Al₂O₃ over 70% strongly indicates that the ashes contain a significant pozzolanic potential. In comparison with the literature, it is noticed that the ashes used in this experimental program have more substantial amounts of Al₂O₃ than the mean values from the literature. This result is attributed to the flocculant agent (Al₂(SO₄)₃) used in Botafogo WTP and the presence of kaolinite, which was confirmed by XRD. Also, despite the amount of Fe₂O₃ agreeing with the literature, the sludge from Botafogo WTP presents higher amounts of this oxide than other WTPs in Pernambuco, owing to the high Fe presence in its water spring. Another important aspect to point out is the LOI of DS100, which is significantly greater than the values found in the literature (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016; BOHÓRQUEZ GONZÁLEZ et al., 2020; DE CARVALHO GOMES et al., 2019; DE OLIVEIRA ANDRADE et al., 2018; GASTALDINI et al., 2015; GODOY et al., 2019; HUANG; WANG, 2013; LIU et al., 2021; PINHEIRO; ESTEVÃO; SOUZA, 2014; SANTOS et al., 2019).

Regarding the presence of alkalis, it was not detected Na₂O and the values of K₂O are lower than that found in the literature. It is essential to state that the amount of those oxides is an important index of the quality of the pozzolan because they are expansive and react with some hydration products of cement, jeopardizing the pozzolanic reaction (BERENGUER et al., 2021).

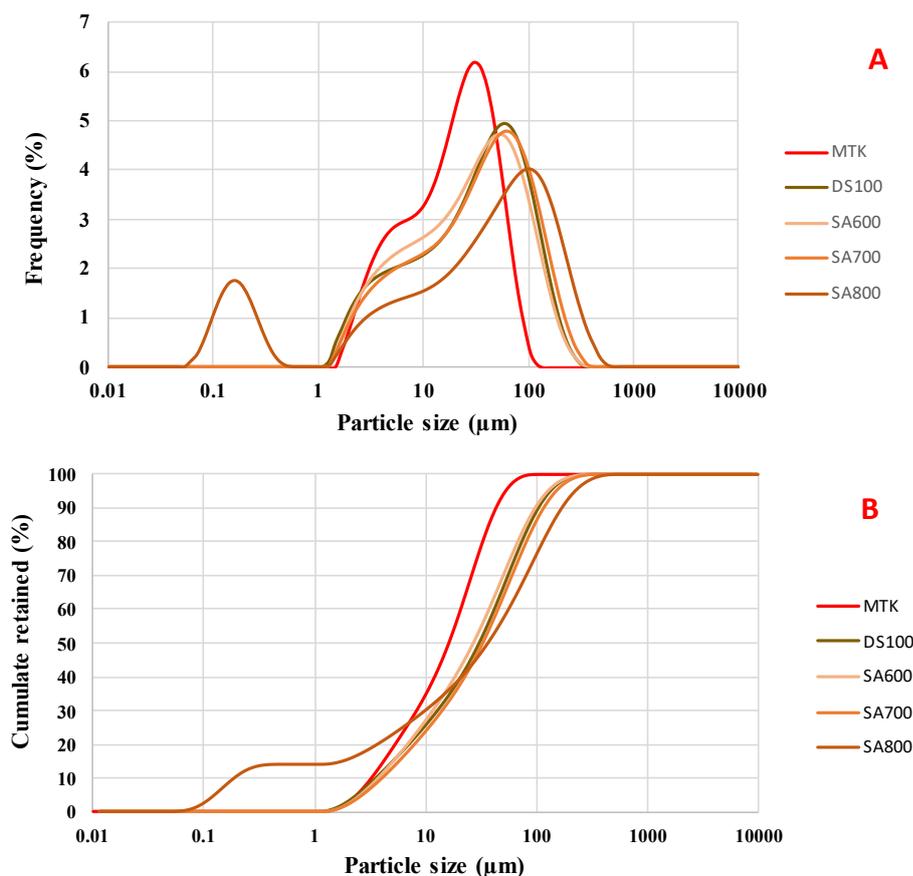


Figure 3 – Discrete (A) and accumulated (B) particle size distributions of the materials used in the experimental program

4.1.3 X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TG)

Through XRD, it was possible to identify the mineralogical phases of the anhydrous materials (Figure 3). The dried raw sludge (DS100) presented a remarkable amount of kaolinite ($(\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4)$), which is a mineral commonly found in clays and provides a good indication that the sludge can change into a pozzolan after calcination, owing to the transformation of kaolinite into amorphous material. The lattice parameters of this kaolinite were calculated by Rietveld refinement using G-SAS 2 v. 5072, with $a = 5.2077 \text{ \AA}$; $b = 8.9537 \text{ \AA}$; $c = 7.4147 \text{ \AA}$ and the angles $\alpha = 93.028^\circ$, $\beta = 104.15^\circ$ and $\gamma = 89.317^\circ$.

After calcination, the phases found were: quartz (SiO_2), which was also found in DS 100, grossite (Gr) (CaAl_4O_7), hematite (Fe_2O_3), mullite (M) ($\text{Al}_{4.52}\text{Si}_{1.48}\text{O}_{9.74}$), muscovite (m) ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), and gupeite (G) (Fe_3Si). Mullite can be formed due to the calcination of kaolinite (CASTELEIN et al., 2001).

Regarding the presence of kaolinite, another test where its formation can be observed is through thermogravimetry (Figure 4). A peak of mass loss is observed at

45 °C due to the exit of moisture and another at 480 °C because of the release of kaolinite hydroxyls, transforming it into amorphous material.

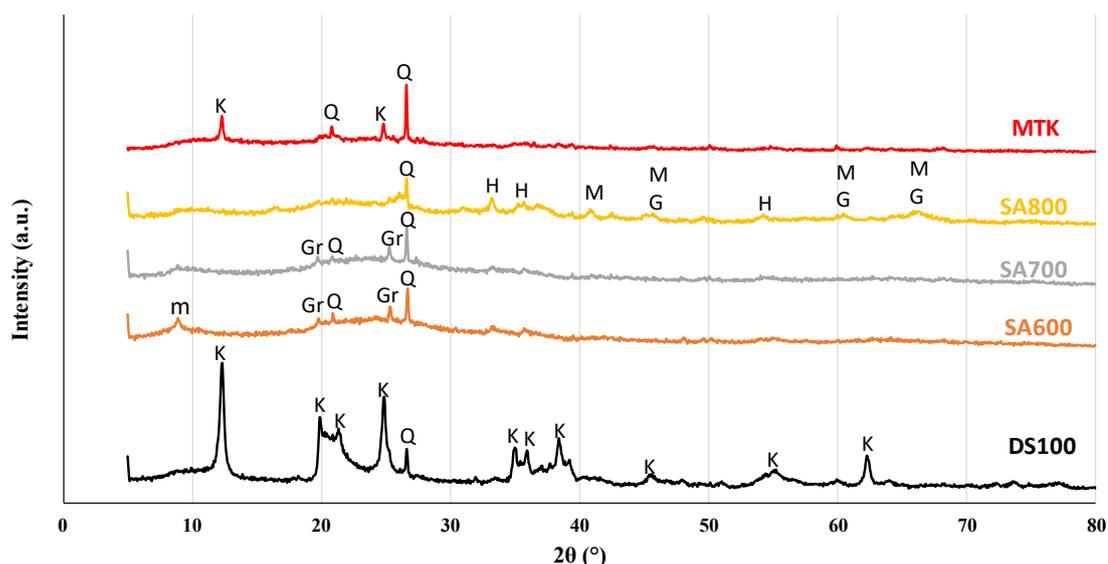


Figure 4 – Diffractograms for DS100, SA600, SA700, SA800, and MTK showing the presence of kaolinite (K), quartz (Q), grossite (Gr), hematite (H), and two types of muscovite (M and m).

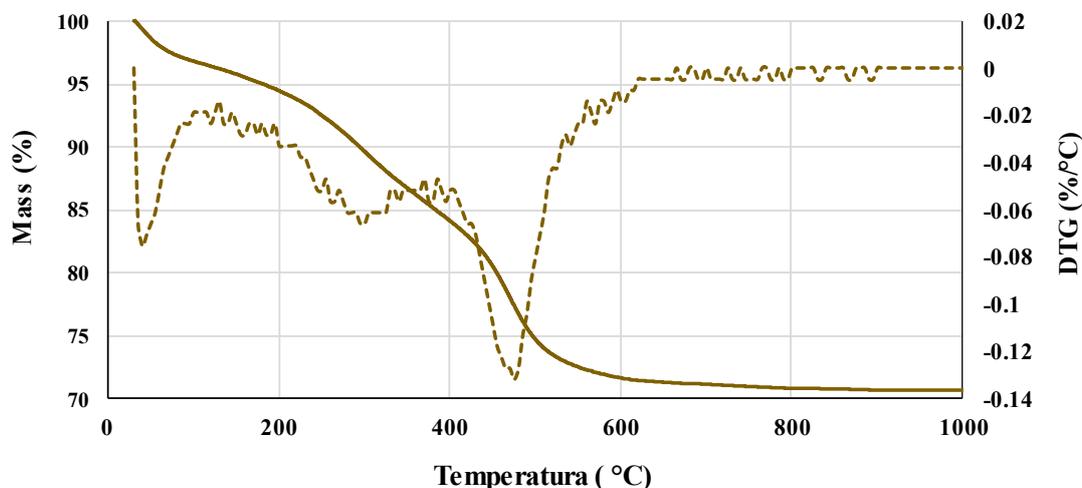


Figure 5 – Thermogravimetric analysis of DS100.

4.1.4. Scanning electronic microscopy (SEM)

SEM analysis was employed to verify whether any ceramization process occurred in SA800. Besides new phases appearing in XRD, it was noticed during the grinding that SA800 presents a superior resistance to wear than SA700 and SA600. This resulted in a sample with lower fineness than the other samples. Figure 6 shows that SA800 is composed of coarse particles that come from some agglomeration process. Aiming to understand the chemical composition of those particles, an EDS analysis was carried out on points 1 to 5. The results are shown in Figure 7 confirm

that these particles have Al, Si, and Fe in their chemical composition, with concentrations varying between 16 and 21% for Al, 13 and 19% for Si, and 8 and 22% for Fe. The production of Si-Fe-Al alloys by sintering was mentioned by Novak et al. (NOVÁK et al., 2013), who used a temperature of 950°C. Also, Al-Si spinels phases and mullite may form from kaolinite-rich clays after calcination (CASTELEIN et al., 2001; PTÁČEK et al., 2010). Although the temperature used for SA800 was 800°C, it might have varied slightly, promoting the beginning of a sintering process.

Besides these particles, a Fe-rich particle (Fe content = 83.43%) is shown in Figure 8. This particle comes from the high Fe content in the water from the source. As the sintering occurred only partially, iron particles continued to appear in their elemental form. This suggests that 800°C may be the threshold temperature for calcination of sludge with pozzolan, as higher temperatures can lead to a complete sintering process. In another study with sewage treatment plant sludge ash (BASTO; SAVASTANO JUNIOR; MELO NETO, 2019), it is shown that at temperatures above 800°C, the pozzolanicity of the ash dramatically decreases.

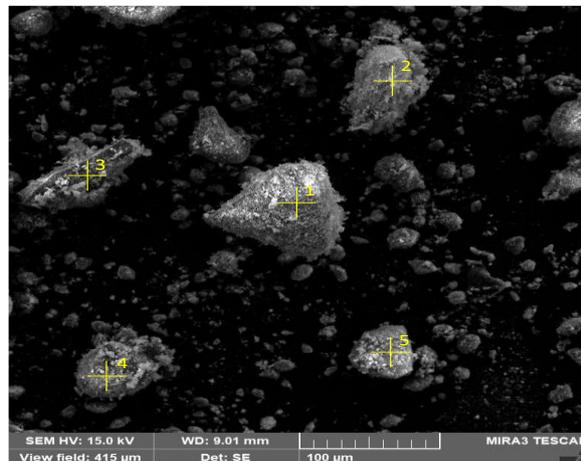


Figure 6 - Scanning microscopy analysis on SA800

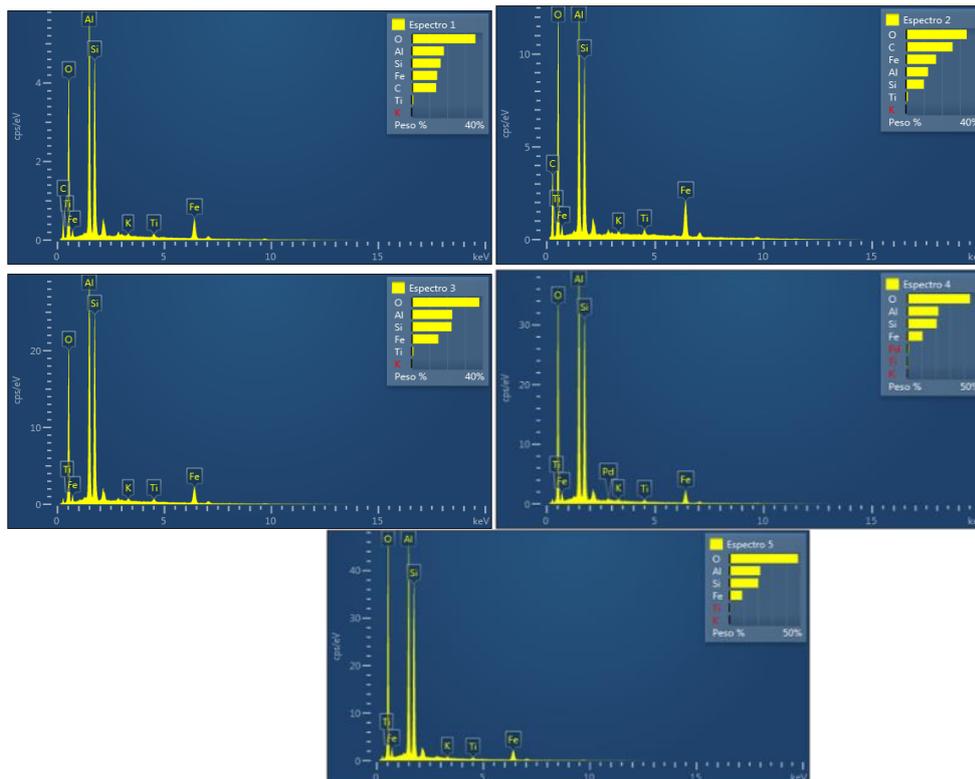


Figure 7 – Chemical analysis by EDS at points 1 to 5 defined in Figure 6.

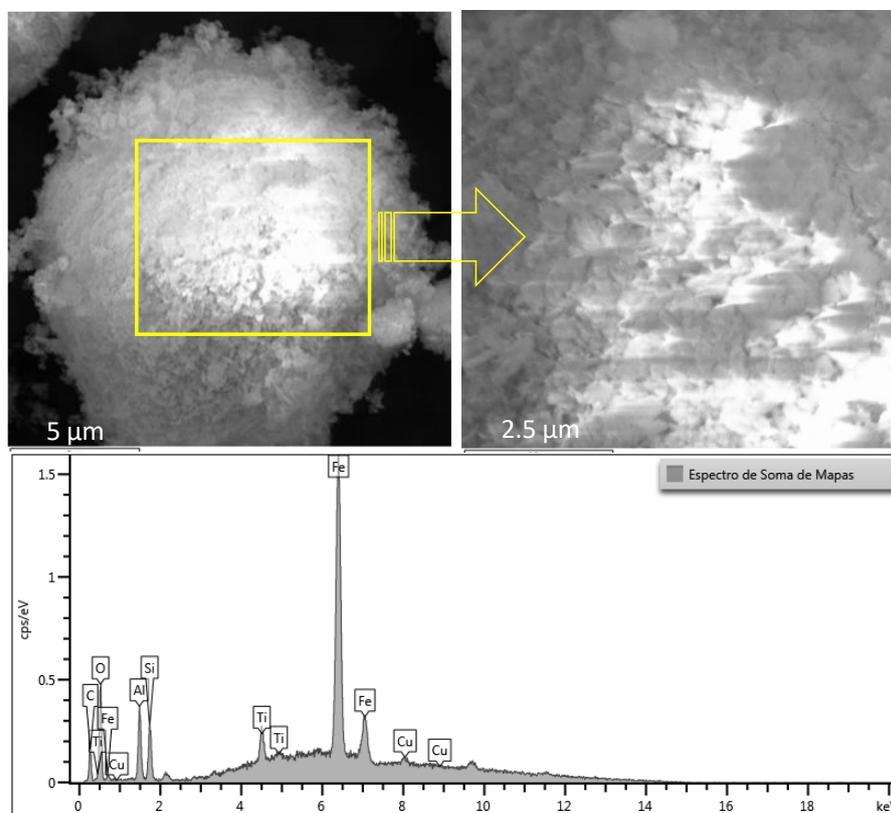


Figure 8 – SEM and EDS analysis in a particle from SA800 with high Fe content.

4.2 Compressive strength tests

Compressive strength tests were conducted in mortars prepared with hydrated lime and pozzolan (adapted NBR 5751) and cement and pozzolan (NBR 5752). In adapted NBR 5752, the samples need to achieve at least 6 MPa to be considered pozzolan (ABNT NBR 12653:2015). Figure 9 shows that the water treatment sludge ash samples met this requirement. Compressive strength means were 12.74, 15.88, and 14.40 MPa for SA600, SA700, and SA800, respectively. The mortar with DS100 presented 1.12 MPa due to the high organic matter and lack of amorphous material to react with calcium hydroxide. The mortar with metakaolin (MK) showed a higher compressive strength mean (19.64 MPa). This was an expected result because this sample of metakaolin is highly reactive.

Although the mortars with sludge ash presented lower compressive strengths than MK, it does not diminish its potential as high strength pozzolan. Generally, commercial pozzolans show values slightly lower or higher than 6 MPa, excepting the pozzolans sold as “ultra-high” strength pozzolans. In comparison, two samples of commercial pozzolans used in pozzolanic Portland cement, CM I (basalt pozzolanic) and CM II (mullite-based powder), showed means of 4.78 and 3.75 MPa, respectively. Thus, the sludge ashes showed means significantly greater than those commercial pozzolans. In comparison to sugarcane bagasse ashes, at similar conditions ($w/b = 0.65$), the higher compressive strengths were 7.36 MPa for non-calcined ash (SBA I) and 13.80 for calcined ash (SBAII) (TORRES et al., 2020). Thus, the values of sludge ashes are closer to MK and SBA II than commercial pozzolans, confirming its potential as a high-strength pozzolan.

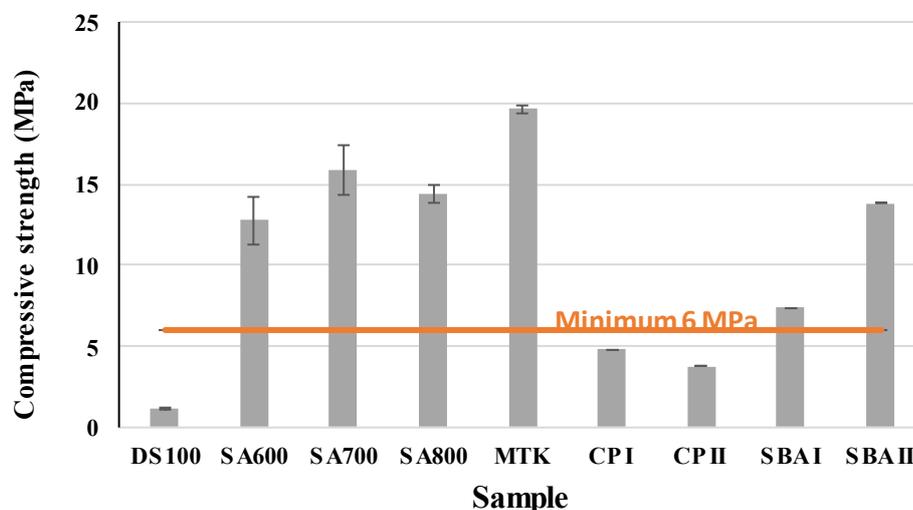


Figure 9 – Compressive strength results for mortars with hydrated lime and pozzolan.

There was a similar behavior in pozzolanic activity mortar testing with Portland cement compared to mortars with calcium hydroxide. The compressive strength of the reference mortar (without inserting a pozzolanic material) was 30.38 MPa. This reference value is used to calculate the pozzolanic activity index (PAI), which must be 90% of this reference value for the tested material to be considered a pozzolanic material for use in Portland cement (ABNT NBR 12653:2015). MK showed a higher compressive strength (40.83) which represents a PAI of 134%. Concerning the samples with WTSA, the PAIs were 89.63, 112.94, and 108.35% for SA600, SA700, and SA800, respectively. Although the compressive strength of SA600 did not surpass 90% of the reference mixture, it is worth stating that the Brazilian standard is more rigorous than other standards, such as ASTM C618 – 19.

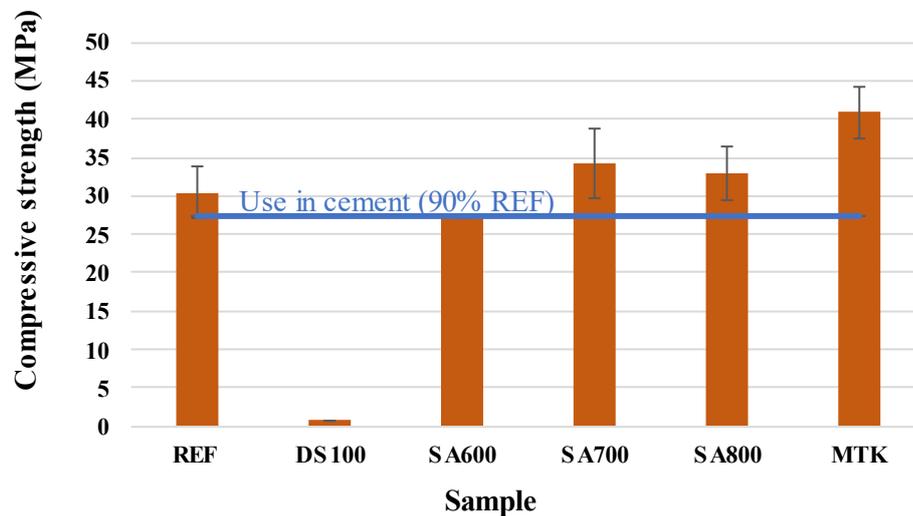


Figure 10 – Compressive strength for mortars with 75% cement and 25% pozzolan by mass.

A linear equation can demonstrate the relationship between the NBR 5751 and NBR 5752 results. Figure 11 shows that MTK, SA600, and SA700 met the requirements of both standards and can therefore be used as pozzolans. Although SA600 did not meet the requirement of NBR 5752, it does not hinder its use as a pozzolan. The only sample that cannot be used as pozzolan is DS100 due to its high organic matter and low reactivity.

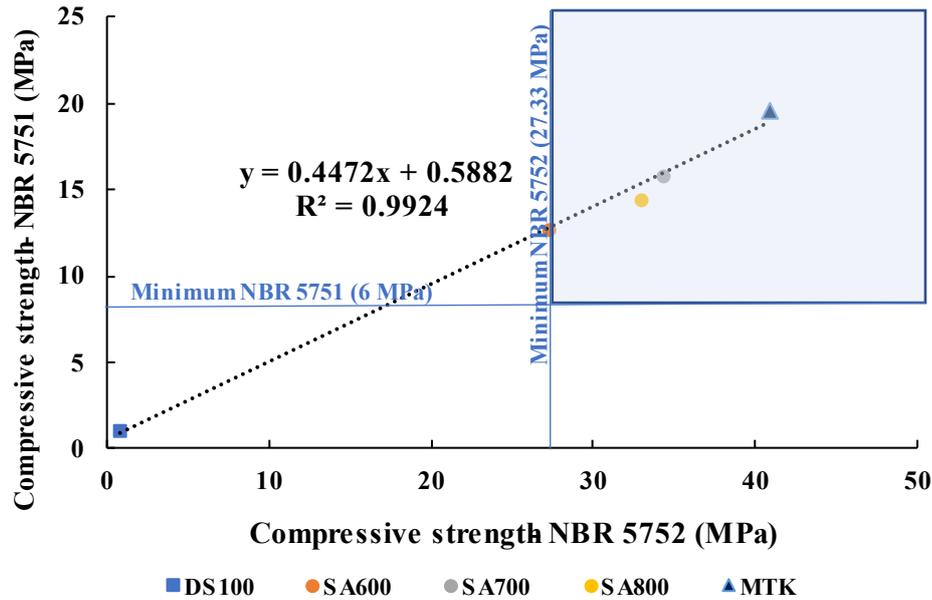


Figure 11 – Correlation between compressive strengths of mortars on NBR 5751 and NBR 5752.

4.3 Tests on pastes

4.3.1 X-ray diffraction

Analyzing the hydration products of the pastes with calcium hydroxide and pozzolan (Figure 12), it is noticed the presence of gismondine ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), strätlingite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), and hydrotalcite ($(\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.33})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$). The other phases (quartz, kaolinite, and calcium hydroxide) are from anhydrous materials. Strätlingite is the main hydration product because its structure is associated with C-A-S-H gel also present in pozzolanic reaction in cement pastes. The X-ray diffraction allows a better comprehension of the pozzolanic activity based on the peak intensities of calcium hydroxide of a paste with pure calcium hydroxide (CH). As the pozzolanic reaction occurs, the peaks of CH decrease and the reactivity of the pozzolan can be estimated. The results of RDPI and calcium hydroxide consumption are displayed in Table 4.

As shown in Table 4, the calcined samples and metakaolin presented CH consumption over 60% due to the pozzolanic reaction. Because of its low reactivity, the peak intensity of CH was greater than the intensity value discounted by the mass ratio of calcium hydroxide and pozzolan in the paste. The calculated value of consumption was negative, which would be impossible. In this way, negative values were computed as zero. It should be mentioned that the peak intensity depends on several factors; one of them is the intensity. Therefore, errors can occur, such as the occurrence of negative values. Even so, the fact that DS100 had a null or minimal

value for CH consumption corroborates the results of compressive strength with both hydrated lime and cement.

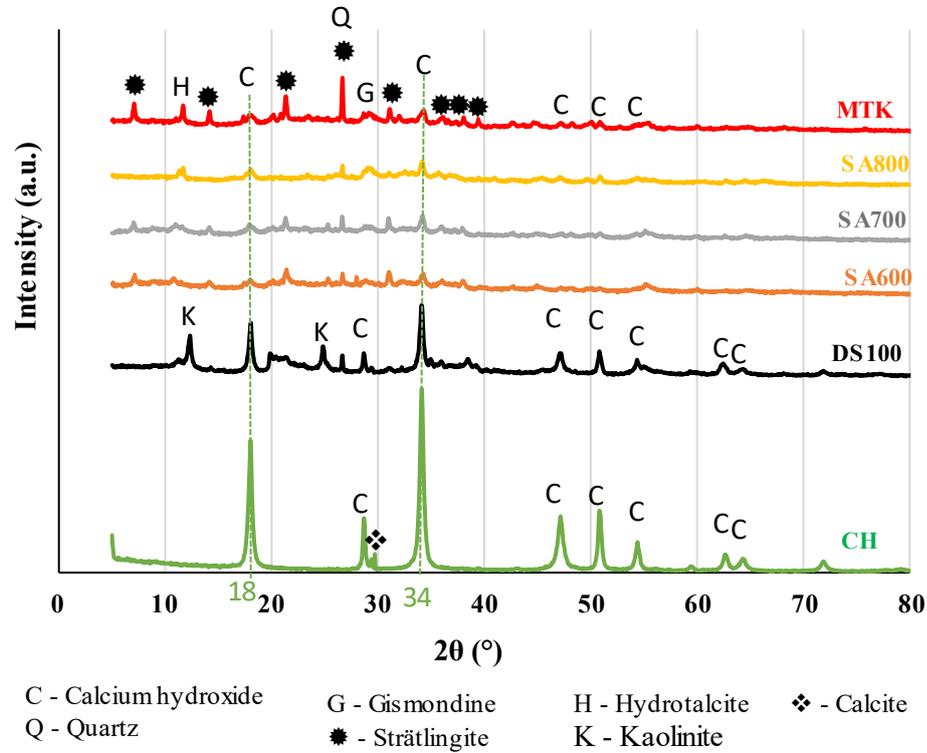


Figure 12 – Diffractograms of pastes with calcium hydroxide and the samples CH, DS100, SA600, SA700, SA800, and MTK.

Table 4 - Values of calcium hydroxide peak intensities, RDPI, and calcium hydroxide consumption at 18 and 34° for samples DS100, SA600, SA700, and MTK.

Sample	Peak intensity		RDPI		CH consumption (%)	
	18°	34°	18°	34°	18°	34°
DS100	1775.44	2405.80	61.45	63.20	0.00	0.00
SA600	254.92	434.88	94.46	93.35	81.09	77.27
SA700	288.17	554.02	93.74	91.52	78.45	70.82
SA800	355.12	586.36	92.29	91.03	73.17	68.79
MTK	288.50	443.63	93.73	93.21	79.05	77.31

Alternatively, the other samples presented remarkable values of CH consumption. However, SA600 showed the greater CH consumption, while it was the sample with lower pozzolanic activity on compressive strength tests. A reasonable explanation for this fact is related to its fineness. The mortars were made with sand, which absorbs part of the mixing water and helps to reduce the consistency of the mixture. Since SA600 was the thinnest sample and the water/binder ratio was maintained for all mixtures, the consistency of the mortars was slightly impaired. As a result, the other samples had adequate compaction, which directly interferes with the resistance. This problem does not occur regarding the pastes because sand is not used, and instead of a planetary mixer, a mixer with a speed of 700 rpm was used. In

comparison to another study (TORRES et al., 2020) in which the same diffractometer was used, the values of RDPI reached 91.06% at 18° and 89.21% at 34° for the sugarcane bagasse ash with the maximum values of PAI on NBR 5751 and 5752, respectively: 13.80 and 109.94%.

4.3.2 Thermogravimetric analysis

Another technique used to measure the CH consumption was through thermogravimetric analysis. As shown in Figure 13, the mass loss due to the dehydration of calcium hydroxide was measured between 370 and 500°C. Figure 13 also shows the DTG curves for pozzolan-CH pastes, indicating the peaks due to the dehydration of C-A-S-H, mainly in the form of strätlingite. Also, there are carbonates from CH and pozzolan, but no remarkable content was noticed to evidence carbonation in the pastes.

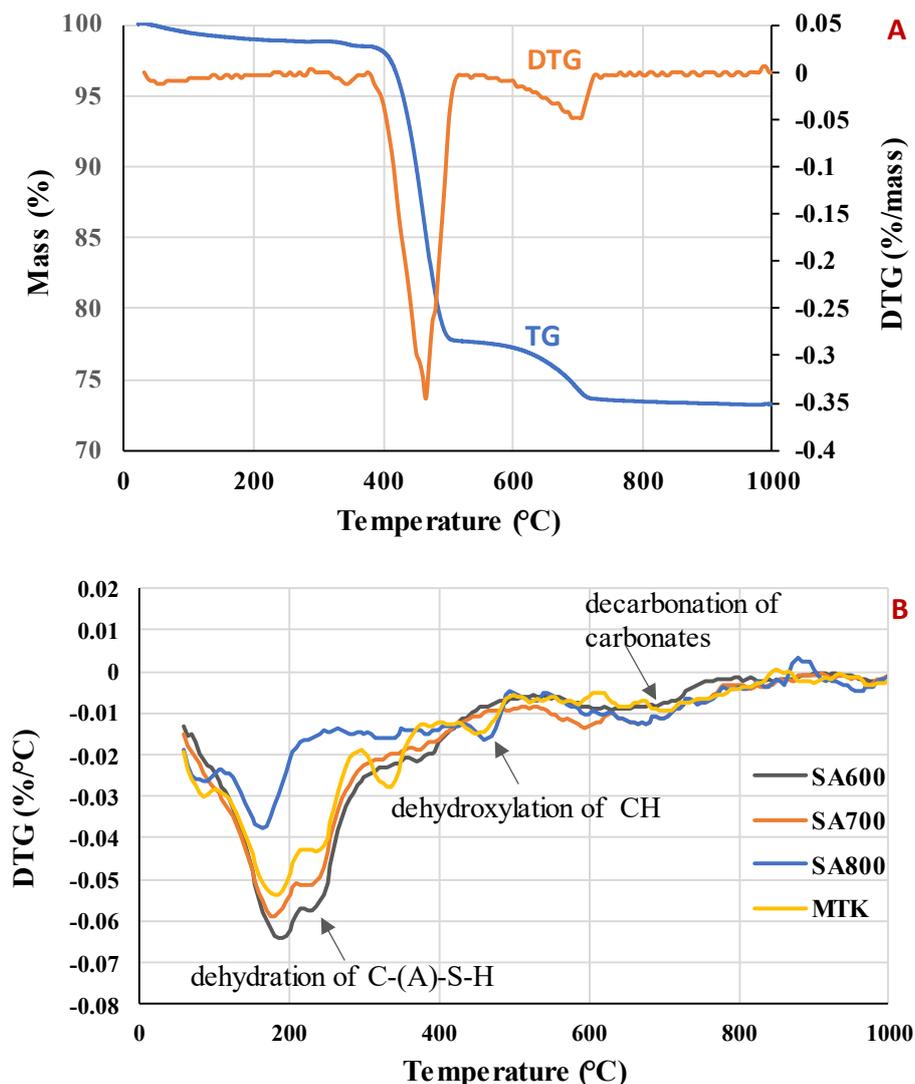


Figure 13 – TG and DTG curves for calcium hydroxide paste (A) and DTG curves for CH-pozzolan pastes.

Table 5 shows the data calculated from the mass losses regarding the quantitative analysis. The results were consistent with those presented in XRD. Again, SA600 presented the highest value of CH consumption, followed by the pastes with MTK, SA700, and SA800. Plus, the values of CH consumption varied between 73 and 77% and were close to that presented in XRD.

Table 5 - Mass loss, CH measured, and CH consumption for pozzolan-CH pastes

Sample	Mass loss between 370 and 500°C (%)	CH measured (mg)	CH consumed (%)
SA600	1.366	5.62	77.21
SA700	1.522	6.26	74.41
SA800	1.552	6.38	73.63
MTK	1.475	6.07	75.91

4.3.3 FT-IR

The curves of FTIR are displayed in Figure 14. In the dried sludge (DS100), bands near 3600-3800 cm^{-1} correspond to the hydroxyls of the kaolinite (JEAN AIMÉ et al., 2021). It is noticeable that these bands are misconfigured due to the dehydroxylation during calcination. Another important set of bands can be found between 800 and 1200 cm^{-1} . It occurs due to Si-O and Si-O-Si stretching at 1116 and 1010 cm^{-1} , respectively, and the banding vibration at 915 cm^{-1} representing Al-OH ligations. The effect of calcination on these bands is the change of the crystalline structure of kaolinite into amorphous. Thus, a stretching vibration appears between 980 and 1300, replacing the defined bands. It is observed that this halo decreases as the calcination temperature increases.

In the pastes with calcium hydroxide and pozzolan, the halos between 1300 and 980 cm^{-1} tend to disappear as the pozzolanic reaction occurs. Simultaneously, slight bands may appear at approximately 980 cm^{-1} due to the Si-O bonds in C-(A)-S-H gel (PUERTAS et al., 2011). Also, a slight halo between 3700 and 3300 appears because of OH and capillary water contained in C-A-S-H (HORGNIES; CHEN; BOUILLON, 2013). Regarding calcium hydroxide, its main vibration is found at 3643 cm^{-1} owing to OH ligations, which disappear with the consumption of CH by the pozzolanic reaction.

As can be noticed in Figure 14, the main vibration of OH from $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3643 cm^{-1}) occurs in the same wavelength of kaolinite's hydroxyl, making a quantitative analysis difficult. Furthermore, in pastes with calcined sludge, this vibration

does not appear. For these reasons, no quantitative analysis of CH consumption was carried out for the pastes.

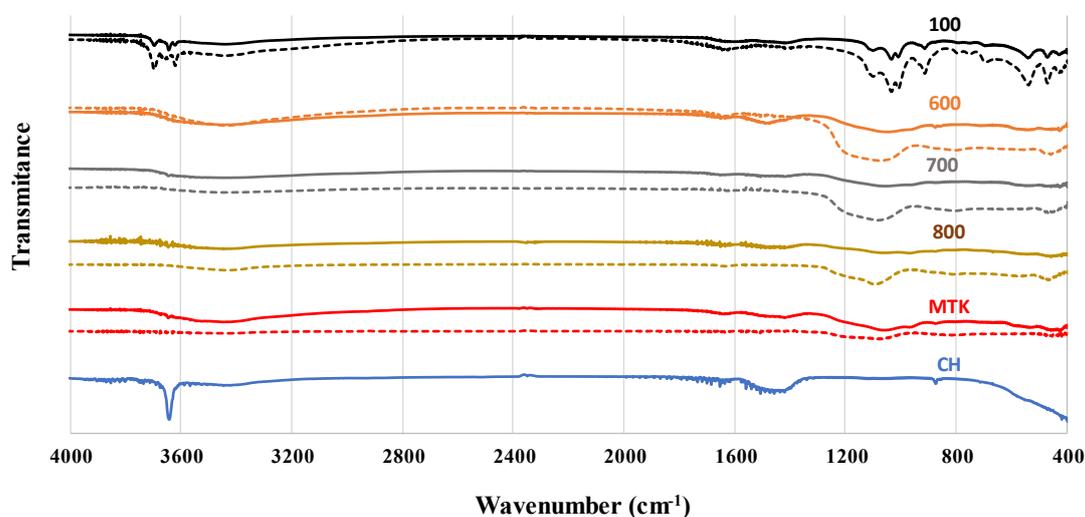


Figure 14 – FTIR curves for CH-pozzolan pastes (continuous lines) and anhydrous materials (dashed lines)

4.4 Electrical conductivity

Figure 15 shows an increase of the loss of conductivity (%LC) throughout time. Unlike the other methods, greater CH consumption was noticed for DS100. However, this consumption may not be attributed to pozzolanic reaction. Due to its high content of organic matter, the carbon particles in the DS 100 may have combined with CH and then precipitated. This phenomenon is found in water treatment plants when lime is used as a flocculant agent (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

Regarding the calcined samples and metakaolin, it is noticed that metakaolin presented an LC lower than SA600 and SA700, but in XRD and TG, only SA600 was higher. The low loss of conductivity of metakaolin was also verified in another study (BASTO; SAVASTANO JUNIOR; MELO NETO, 2019). Nevertheless, when only the samples of calcined sludge are analyzed, the same trend observed in TG and XRD occurs here. Both at 100 and 1000 seconds, SA600 presented superior values than SA700 and SA800 (Table 6).

Comparing the values of LC and variation of electrical conductivity (Δ) at 100 s, Basto et al. (BASTO; SAVASTANO JUNIOR; MELO NETO, 2019) found the ranges of 42 – 11% for LC and 2.47 – 0.68 mS/s for Δ_{100} . The ranges obtained here were superior, which can be explained by the superior pozzolanic activity of the water treatment sludge ashes. However, at 1000s, the values found in the same paper

achieved 5.11% for LC and 88.3 mS/s for Δ_{1000} , which did not occur for the sludge ashes.

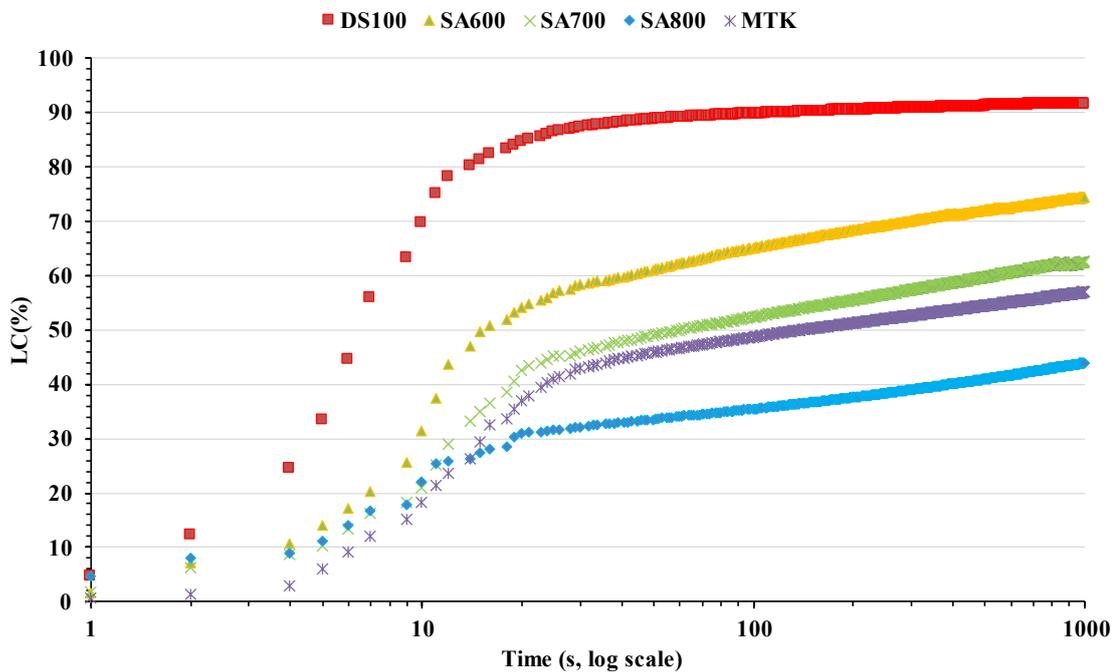


Figure 15 – Loss of electrical conductivity (LC) in calcium hydroxide solutions for DS100, SA600, SA700, SA800, and MTK.

Table 6 - Values of loss of electrical conductivity (%LC) and variation of electrical conductivity (Δ) in calcium hydroxide solution for samples DS100, SA600, SA700, SA800, and MTK.

Time (s)	DS100	SA600	SA700	SA800	MTK
100 (%LC)	89.82	65.09	52.41	35.51	48.67
1000 (%LC)	91.69	74.45	62.51	43.97	57.03
100 (Δ)	4.75	3.48	2.50	1.87	1.89
1000 (Δ)	4.85	3.98	2.98	2.32	2.21

4.5 Correlations among techniques

Table 7 presents the correlation matrix among the calcined samples and metakaolin results. Excluding compressive strength tests, all correlation coefficients were higher than 0.50, which can be considered strong correlations. The lower coefficients were found between CH consumption at 34° and electrical conductivity. However, this did not happen when the CH peak in XRD was 18°, with R values superior to 0.90. It is important to raise this discussion because this type of analysis is often conducted focusing on the highest peak, which is 34°.

When we consider the results of compression tests, R values were either low or negative, showing no significant correlation between the results in pastes and mortars. As exposed previously, the fineness directly influenced the consistency of the mortars, and then the pozzolanic reaction was affected.

Table 7 - Correlation matrix between the results of pozzolanic activity among.

	CH consumption - 18° (XRD)	CH consumption - 34° (XRD)	CH consumption (TG)	LC100 (elec. condu.)	LC1000 (elec. cond.)	PAI - NBR 5751	PAI - NBR 5752
CH consumption - 18° (XRD)	1.00						
CH consumption - 34° (XRD)	0.83	1.00					
CH consumption (TG)	0.88	0.94	1.00				
LC100 (elec. condu.)	0.94	0.71	0.86	1.00			
LC1000 (elec. cond.)	0.94	0.67	0.83	1.00	1.00		
PAI -NBR 5751	0.05	0.24	-0.09	-0.28	-0.30	1.00	
PAI - NBR 5752	-0.15	0.06	-0.27	-0.46	-0.47	0.98	1.00

5. CONCLUSIONS

From the results, the following conclusions are drawn:

- The characterization of the samples showed that the calcined sludge presented suitable properties to use the material as pozzolan. The high kaolinite content was a strong indicative that the sludge could turn into a pozzolan after calcination. However, a little sintering was detected at 800°C, suggesting that it is the threshold temperature for producing pozzolan.
- In compressive strength tests (NBR 5751 and 5752), metakaolin presents the higher values of compressive strength, followed by SA700, SA800, and SA600. However, compressive strength tests are strongly affected by the consistency of the mortars, so its potential to quantify the pozzolanic reaction chemically is limited;
- In FTIR, it was possible to observe the absence of vibration due to the hydroxyl from Ca(OH)₂. However, it was not possible to perform a quantitative analysis. A quantitative analysis was possible in all other methods, presenting some divergences;
- When chemical and mineralogical tests are performed in pastes, the pozzolanic potential of SA600 is clear. All tests on pastes and the electrical conductivity showed that SA600 was the sample with the greatest values of CH consumption. Even so, all samples except for DS100 presented the potential to be used as a high-strength pozzolan. The results also show that XRD and TG tests on pastes with pure calcium hydroxide are adequate to compare pozzolanic activity between pozzolans.

- Toward electrical conductivity, this test was also adequate when pozzolans with low organic matter content. However, in samples with high organic matter content, there might be a chemical interaction between calcium hydroxide and organic matter, leading to misleading results. Also, different pozzolans may interact differently with calcium hydroxide, so it is appropriate to compare only pozzolans with the same type; Lastly, this study showed that the calcined samples could be employed as high-strength pozzolans. Also, this research presented the importance of investigating the pozzolanic activity allying standardized and microstructural/chemical tests.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES), Foundation for the Support of Science and Technology of the State of Pernambuco (FACEPE), National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for the financial assistance. We also thank the Sanitation Company of the State of Pernambuco (COMPESA) for providing the residual sludge and strategic information to make the research viable.

5 CONCLUSÕES

Nesta dissertação, a atividade pozolânica de cinzas provenientes do lodo da estação de tratamento de água Botafogo foi analisada. Além de uma completa caracterização dos materiais no estado anidro, foram conduzidos ensaios de compressão normalizados e ensaios não normalizados utilizando métodos químicos/microestruturais.

A composição química obtida por fluorescência de raios-X mostrou que a soma dos óxidos $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ foi superior a 70% para todas as amostras calcinadas. A caracterização por meio de difração de raios-X e termogravimetria mostrou que a alta presença de caulinita no lodo seco foi um fator importante na viabilização do material como pozolana, pois em seguida viria a se tornar material amorfo com a presença de óxidos como SiO_2 e Al_2O_3 . Além disso, a microscopia eletrônica de varredura foi importante para mostrar que um processo de sinterização já se iniciou com a calcinação a 800°C , dando início à cristalização e diminuição da quantidade de material reativo disponível para a reação pozolânica. Os ensaios de finura mostraram que a temperatura de calcinação influenciou a resistência à moagem do material, uma vez que a amostra CLETA600 apresentou maior finura, seguida pela CLETA700 e CLETA800.

Em relação aos ensaios de compressão, observou-se que as pozolanas atingiram satisfatoriamente os requisitos da norma. Os resultados da atividade pozolânica com cal hidratada (NBR 5751) foram de 12,74, 15,88 e 14,40 MPa para as amostras CLETA600, CLETA700 e CLETA800, respectivamente, ultrapassando o mínimo de 6 MPa solicitado pela NBR 12653. No entanto, devido à fixação da reação água/ligante, a consistência acabou sendo afetada e pode ter influenciado o resultado da amostra que se mostrou mais fina, a CLETA600. Neste cenário, as amostras que apresentou maior resistência à compressão foi a CLETA700, que aliou uma finura menor e que demandou menor quantidade de água a uma quantidade adequada de material reativo ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) e que foi capaz de participar das reações pozolânicas. Na NBR 5752, seguindo a mesma ordem obtida na NBR 5751, os índices de atividade pozolânica (IAP) foram 89,63%, 112,94% e 108,35%, com as amostras CLETA700 e CLETA800 com IAP > 90%, conforme exigido pela NBR 12653.

Nos ensaios de microestrutura com pastas cal hidratada, observou-se, no entanto, que a amostra CLETA600 apresentou o maior consumo de hidróxido de

cálcio, inclusive em comparação com o metacaulim de alta reatividade. Isso ocorreu, pois, a finura da amostra, neste caso, não influenciou na consistência da pasta, uma vez que as condições de mistura foram diferentes. Foram observadas as formações de aluminossilicatos hidratados que comumente são formados durante a reação pozolânica, como a strätlingita. Na termogravimetria, ficou comprovada a formação de C-S-H uma vez que o pico da desidratação entre 100 e 200°C, seguido pelo pico de fases aluminossilicatos. No ensaio de condutividade elétrica, onde não existe influência da finura do material sobre a consistência, também apresentou um maior consumo por parte da CLETA600, excluindo a amostra de lodo seca (LETA) que apresentou maior perda de condutividade devido ao alto teor de matéria orgânica.

Ao final, os resultados dos ensaios em pasta e condutividade elétrica apresentaram altos índices de correlação entre si ($R > 0,50$), mas não apresentaram com os ensaios de compressão. Quando a consistência influenciou na moldagem da mistura, a finura da amostra CLETA600 foi a responsável pela consistência prejudicada. No entanto, em métodos onde a consistência não influencia o resultado de atividade pozolânica, a CLETA600 apresenta os maiores valores de consumo de hidróxido de cálcio. Portanto, diferentes técnicas para avaliação da pozolanicidade devem ser utilizadas associadamente para uma melhor compreensão da atividade pozolânica de uma adição mineral, especialmente se esta possuir alta reatividade.

Pode-se concluir também que é seguro utilizar a cinza do lodo de ETA como adição pozolânica em concretos com fins estruturais. Ainda assim, é necessária a realização de ensaios no concreto em relação à durabilidade do material frente aos diversos ambientes degradantes, como carbonatação, penetração de íons cloreto, resistência a sulfatos, reação álcali-agregado entre outras. Recomenda-se também que o intervalo de temperatura entre 600 e 800°C seja utilizado para estes testes.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Characterization of Water Treatment Plant's Sludge and its Safe Disposal Options. **Procedia Environmental Sciences**, [S. l.], v. 35, p. 950–955, 2016. DOI: 10.1016/j.proenv.2016.07.088. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.088>.
- ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. (Orgs.). (2001) **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG; Curitiba: Companhia de Saneamento do Paraná. v. 6.
- ANDREW, Robbie M. Global CO₂ emissions from cement production. **Earth System and Science Data**, [S. l.], p. 195–217, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação. São Paulo, 2004
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653, Pozzolanic materials - Requirements**. Rio de Janeiro: ABNT, , 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos — Requisitos. Rio de Janeiro, 2014. 10 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16372**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). 1 ed. Rio de Janeiro, 2015. 15 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. 1 ed. Rio de Janeiro, 2017. 8 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5751**: Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. 3 ed. Rio de Janeiro, 2015. 8 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5752**: Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. 3 ed. Rio de Janeiro, 2014. 8 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 2019. 18 p.
- AVET, François; SNELLINGS, Ruben; ALUJAS DIAZ, Adrian; BEN HAHA, Mohsen; SCRIVENER, Karen. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 85, p. 1–11, 2016. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.02.015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015>.
- BASTO, Priscilla; SAVASTANO JUNIOR, Holmer; MELO NETO, Antonio Acacio. Characterization and pozzolanic properties of sewage sludge ashes (SSA) by

electrical conductivity. **Cement and Concrete Composites**, [S. l.], v. 104, n. September, p. 103410, 2019. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2019.103410. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103410>.

BERENQUER, R.; LIMA, N.; PINTO, L.; MONTEIRO, E.; POVOAS, Y.; OLIVEIRA, R.; LIMA, N. B. D. Cement-based materials: Pozzolanic activities of mineral additions are compromised by the presence of reactive oxides. **Journal of Building Engineering**, [S. l.], v. 41, p. 102358, 2021. DOI: 10.1016/J.JOBE.2021.102358. Acesso em: 13 jan. 2022.

BOHÓRQUEZ GONZÁLEZ, Kevin; PACHECO, Emmanuel; GUZMÁN, Andrés; AVILA PEREIRA, Yoleimy; CANO CUADRO, Heidis; VALENCIA, Javier A. F. Use of sludge ash from drinking water treatment plant in hydraulic mortars. **Materials Today Communications**, [S. l.], v. 23, p. 100930, 2020. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.100930. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S235249281931102X>. Acesso em: 21 jun. 2021.

CASTELEIN, O.; SOULESTIN, B.; BONNET, J. P.; BLANCHART, P. The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. **Ceramics International**, [S. l.], v. 27, n. 5, p. 517–522, 2001. DOI: 10.1016/S0272-8842(00)00110-3. Acesso em: 20 jan. 2022.

CUSIDÓ, Joan A.; CREMADES, Lázaro V. Environmental effects of using clay bricks produced with sewage sludge: Leachability and toxicity studies. **Waste Management**, [S. l.], v. 32, n. 6, p. 1202–1208, 2012. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.12.024.

DE CARVALHO GOMES, Samuel; ZHOU, John L.; LI, Wengui; LONG, Guangcheng. Progress in manufacture and properties of construction materials incorporating water treatment sludge: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, [S. l.], v. 145, n. March, p. 148–159, 2019. DOI: 10.1016/j.resconrec.2019.02.032. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.032>.

DE OLIVEIRA ANDRADE, Jairo José; WENZEL, Matheus Chiaradia; DA ROCHA, Gabriela Holsbach; DA SILVA, Sérgio Roberto. Performance of rendering mortars containing sludge from water treatment plants as fine recycled aggregate. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 192, p. 159–168, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.04.246. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652618312885>.

DONATELLO, Shane; CHEESEMAN, Christopher R. Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review. **Waste Management**, [S. l.], v. 33, n. 11, p. 2328–2340, 2013. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.05.024.

FILHO, Juarez Hoppe; GOBBI, Andressa; PEREIRA, Eduardo; QUARCIONI, Valdecir Angelo; DE MEDEIROS, Marcelo Henrique Farias. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S. l.], v. 22, n. 3, 2017. DOI: 10.1590/S1517-707620170003.0206. Disponível em: <http://www.scielo.br/j/rmat/a/sYkhMxmJKjxHQB5FfvdxJLk/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 10 jan. 2022.

FRANCO DE CARVALHO, José Maria; MELO, Tainá Varela De; FONTES, Wanna Carvalho; BATISTA, Júnio Oliveira dos Santos; BRIGOLINI, Guilherme Jorge; PEIXOTO, Ricardo André Fiorotti. More eco-efficient concrete: An approach on optimization in the production and use of waste-based supplementary cementing materials. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 206, p. 397–409, 2019. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.02.054. Acesso em: 21 jun. 2021.

GASTALDINI, A. L. G.; HENGGEN, M. F.; GASTALDINI, M. C. C.; DO AMARAL, F. D.; ANTOLINI, M. B.; COLETTI, T. The use of water treatment plant sludge ash as a mineral addition. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 94, p. 513–520, 2015. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.038. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061815300866>. Acesso em: 10 nov. 2021.

GODOY, Luis Gabriel Graupner De; ROHDEN, Abrahão Bernardo; GARCEZ, Mônica Regina; COSTA, Eugênio Bastos Da; DA DALT, Silvana; ANDRADE, Jairo José de Oliveira. Valorization of water treatment sludge waste by application as supplementary cementitious material. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 223, p. 939–950, 2019. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.333. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.333>.

GONÇALVES, F. et al. Incremento de lodo de ETA em barreiras impermeabilizantes de aterro sanitário. **Revista DAE**, v. 65, n. 205, p. 5-14, jan./abr. 2017.

GUPTA, Sanchit; CHAUDHARY, Sandeep. State of the art review on Supplementary Cementitious Materials in India – I: An overview of legal perspective, governing organizations, and development patterns. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 261, p. 121203, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121203. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121203>.

HAGEMANN, S. E.; GASTALDINI, A. L. G.; COCCO, M.; JAHN, S. L.; TERRA, L. M. Synergic effects of the substitution of Portland cement for water treatment plant sludge ash and ground limestone: Technical and economic evaluation. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 214, p. 916–926, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.12.324. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.324>.

HALLIDAY, Judith E.; JONES, M. Rod; DYER, Thomas D.; RAVINDRA K. DHIR. Potential use of UK sewage sludge ash in cement-based concrete. **Proceedings of Institution of Civil Engineers: Waste and Resource Management**, [S. l.], v. 165, n. 2, p. 57–66, 2012. DOI: 10.1680/warm.10.00039.

HORGNIES, M.; CHEN, J. J.; BOUILLON, C. Overview about the use of fourier transform infrared spectroscopy to study cementitious materials. *In*: WIT TRANSACTIONS ON ENGINEERING SCIENCES 2013, **Anais [...]**: WITPress, 2013. p. 251–262. DOI: 10.2495/MC130221.

HUANG, Chung Ho; WANG, Shun Yuan. Application of water treatment sludge in the manufacturing of lightweight aggregate. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 43, p. 174–183, 2013. DOI: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.02.016. Acesso em: 10 nov. 2021.

ITICESCU, Catalina; GEORGESCU, Lucian P.; MURARIU, Gabriel; CIRCIUMARU, Adrian; TIMOFTI, Mihaela. The characteristics of sewage sludge used on agricultural

lands. **Proceedings**, [S. l.], v. 2022, p. 20004, 2018. DOI: 10.1063/1.5060681. Acesso em: 25 jan. 2022.

JEAN AIMÉ, Mbey; SABOUANG CYRILL JOËL, Ngally; THOMAS BEAUREGARD, Makon; SANDOTIN LASSINA, Coulibaly; SAKÉO, Kong. The thermal dehydroxylation of kaolinite using thermogravimetric analysis and Controlled rate thermal analysis. **JOURNAL OF THE CAMEROON ACADEMY OF SCIENCES**, [S. l.], v. 16, n. 3, 2021. DOI: 10.4314/jcas.v16i4.

JUENGER, Maria C. G.; SNELLINGS, Ruben; BERNAL, Susan A. Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 122, n. May, p. 257–273, 2019. DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.05.008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.008>.

KATAYAMA, Victor Takazi; MONTES, Caroline Palacio; FERRAZ, Thadeu Hiroshi; MORITA, Dione Mari. Quantificação da produção de lodo de estações de tratamento de água de ciclo completo: Uma análise crítica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S. l.], v. 20, n. 4, p. 559–569, 2015. DOI: 10.1590/S1413-41522015020040105046.

KIM, Hwan Gi; BAE, Ju-Seong; LEE, Young-Dong. Development of Red Bricks with Ash from the Incineration of Paper Mill Wastewater Treatment Sludge. **Environmental Engineering Research**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 25–29, 1996. a. . Acesso em: 25 jan. 2022.

KIM, Hwan Gi; BAE, Ju-Seong; LEE, Young-Dong. Development of Red Bricks with Ash from the Incineration of Paper Mill Wastewater Treatment Sludge. **Environmental Engineering Research**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 25–29, 1996. b. . Acesso em: 25 jan. 2022.

KURNIAWAN, Tonni Agustiono; LO, Wai Hung; CHAN, Gilbert Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 129, n. 1–3, p. 80–100, 2006. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2005.08.010. Acesso em: 19 jan. 2022.

Lei N° 9.605, de 12 de fevereiro de 1998: **Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências**. Brasília, Presidência da República - Casa Civil, 1998. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9605.htm>. Acesso em: 29 jan. 2022.

Lei N° 9.433, de 8 de janeiro de 1997: **Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos** Brasília, Presidência da República - Casa Civil, 1997. Disponível em: < https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9433.htm >. Acesso em: 29 jan. 2022.

LIN, Kae Long; CHIANG, Kung Yuh; LIN, Deng Fong. Effect of heating temperature on the sintering characteristics of sewage sludge ash. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 128, n. 2–3, p. 175–181, 2006. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.07.051.

LIU, Yue; ZHUGE, Yan; CHOW, Christopher W. K.; KEEGAN, Alexandra; PHAM, Phuong Ngoc; LI, Danda; OH, Jeong A.; SIDDIQUE, Rafat. The potential use of drinking water sludge ash as supplementary cementitious material in the manufacture

of concrete blocks. **Resources, Conservation and Recycling**, [S. l.], v. 168, p. 105291, 2021. DOI: 10.1016/J.RESCONREC.2020.105291. Acesso em: 10 nov. 2021.

LOTTHENBACH, Barbara; SCRIVENER, Karen; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.12.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>.

LUXÁN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 19, n. 1, p. 63–68, 1989. DOI: 10.1016/0008-8846(89)90066-5. Acesso em: 13 jan. 2022.

MAGEED, A. A.; RIZK, Sh A.; ABU-ALI, M. H. **UTILIZATION OF WATER TREATMENT PLANTS SLUDGE ASH IN BRICK MAKING** *Journal of Engineering Sciences*. [s.l: s.n.].

MEDEIROS, Marcelo Henrique Farias; HOPPE FILHO, Juarez; GOBBI, Andressa; PEREIRA, Eduardo. Pozolanas de elevada reatividade: uma avaliação crítica do ensaio de Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cal usando Difração de Raios X. **Ambiente Construído**, [S. l.], v. 15, n. 3, p. 19–29, 2015. DOI: 10.1590/S1678-86212015000300023. Disponível em: <http://www.scielo.br/j/ac/a/69zfpMMCG3MQgsggm7G5rc/?lang=pt>. Acesso em: 9 jan. 2022.

NOVÁK, P.; KNOTEK, V.; ŠERÁK, J.; MICHALCOVÁ, A.; VOJTĚCH, D. Synthesis of Fe-Al-Si intermediary phases by reactive sintering. **Powder Metallurgy**, [S. l.], v. 54, n. 2, p. 167–171, 2013. DOI: 10.1179/174329009X449314. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=yjom20>. Acesso em: 20 jan. 2022.

PAN, Shih Cheng; TSENG, Dyi Hwa; LEE, Chih Chiang; LEE, Chau. Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 33, n. 11, p. 1749–1754, 2003. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00165-0.

PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PERIS-MORA, E.; AMAHJOUR, F. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 31, n. 1, p. 41–49, 2001. a. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00434-8.

PAYÁ, J.; BORRACHERO, M. V.; MONZÓ, J.; PERIS-MORA, E.; AMAHJOUR, F. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 31, n. 1, p. 41–49, 2001. b. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00434-8. Acesso em: 13 jan. 2022.

PINHEIRO, Bruno Carlos Alves; ESTEVÃO, Gustavo Matias; SOUZA, Débora Pinto. Lodo proveniente da estação de tratamento de água do município de Leopoldina, MG, para aproveitamento na indústria de cerâmica vermelha. Parte I: caracterização do lodo. **Materia (Rio de J.)**, [S. l.], v. 19, n. 3, p. 204–211, 2014.

PTÁČEK, Petr; ŠOUKAL, František; OPRAVIL, Tomáš; NOSKOVÁ, Magdaléna; HAVLICA, Jaromír; BRANDŠTETR, Jiř. The kinetics of Al–Si spinel phase

crystallization from calcined kaolin. **Journal of Solid State Chemistry**, [S. l.], v. 183, n. 11, p. 2565–2569, 2010. DOI: 10.1016/J.JSSC.2010.08.030. Acesso em: 20 jan. 2022.

PUERTAS, F.; PALACIOS, M.; MANZANO, H.; DOLADO, J. S.; RICO, A.; RODRÍGUEZ, J. A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements. **Journal of the European Ceramic Society**, [S. l.], v. 31, n. 12, p. 2043–2056, 2011. DOI: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2011.04.036. Acesso em: 4 jan. 2022.

RAASK, E.; BHASKAR, M. C. Pozzolanic activity of pulverized fuel ash. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 363–375, 1975. DOI: 10.1016/0008-8846(75)90091-5. Acesso em: 13 jan. 2022.

ROJAS-RAMÍREZ, R. A.; MACIEL, M. H.; ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G.; COELHO, A. C. V. Impacto do uso de resíduo de vermiculita no estado endurecido de argamassas. **Cerâmica**, [S. l.], v. 65, n. 373, p. 107–116, 2019. DOI: 10.1590/0366-69132019653732510. Disponível em: <http://www.scielo.br/j/ce/a/c6H4YRffszDBRc4hsQSBzPK/?lang=pt>. Acesso em: 26 jan. 2022.

SANTOS, Géssica Z. B.; MELO FILHO, João A.; PINHEIRO, Mauricio; MANZATO, Lizandro. Synthesis of water treatment sludge ash-based geopolymers in an Amazonian context. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 249, n. August, p. 109328, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109328. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109328>.

SINHA, Sanjeev Kumar; SINHA, Kumar; PANDEY, Samir Kr; TIWARI, Anup. A Study on the Waste Water Treatment Technology for Steel Industry: Recycle And Reuse. **American Journal of Engineering Research (AJER)**, [S. l.], v. 03, p. 309–315, 2014. Disponível em: www.ajer.org.

SNELLINGS, Ruben; LI, Xuerun; AVET, François; SCRIVENER, Karen. Rapid, Robust, and Relevant (R3) reactivity test for supplementary cementitious materials. **ACI Materials Journal**, [S. l.], v. 116, n. 4, p. 155–162, 2019. DOI: 10.14359/51716719.

SOARES, L. V. ACHON, C. L. MEGDA, C. R. Impactos ambientais provocados pelo lançamento in natura de lodos provenientes de estações de tratamento de água, **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em resíduos e desenvolvimento sustentável**, Florianópolis-SC, 2004.

Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. [S. l.], [s.d.]. DOI: 10.1520/C0618-19. Disponível em: www.astm.org,

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1998. v. 1 DOI: 10.1016/s0958-9465(98)00023-7.

TORRES, Sara Martins; LIMA, Victor Estolano De; BASTO, Priscilla De Azevedo; JÚNIOR, Nilvan T. De Araújo; NETO, Antonio A. De Melo. Assessing the pozzolanic activity of sugarcane bagasse ash using X-ray diffraction. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 264, p. 120684, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120684. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120684>.

TSENG, Dyi-Hwa; PAN, Shih Cheng. Enhancement of pozzolanic activity and morphology of sewage sludge ash by calcination. **Journal of the Chinese Institute of Environment Engineering**, 2000.

WOLFF, Eliane; SCHWABE, Wilfrid Keller; CONCEIÇÃO, Samuel Vieira. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 96, p. 282–289, 2015. DOI: 10.1016/J.JCLEPRO.2014.06.018. Acesso em: 25 jan. 2022.