



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS



Dissertação de Mestrado

Luis Felipe dos Santos Lara

AGLOMERANTE DE BAIXO CARBONO A PARTIR DA CINZA DE CAVACO DE
EUCALIPTO E SÍLICA ATIVA

Belo Horizonte

Abril de 2016

Luis Felipe dos Santos Lara

Aglomerante de baixo carbono a partir da cinza de cavaco de eucalipto e sílica ativa

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Augusto Cesar da Silva Bezerra

Belo Horizonte

Abril de 2016

Lara, Luis Felipe dos Santos
L318a Aglomerante de baixo carbono a partir da cinza de cavaco de eucalipto e sílica ativa / Luis Felipe dos Santos Lara. - 2016.
167 f. : il.; tabs. ; grafs ; fotos. –

Orientador: Augusto Cesar da Silva Bezerra.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2016.

Bibliografia.

1. Material cerâmico. 2. Créditos de carbono. 3. Cimento Portland.
4. Resíduos industriais. I. Bezerra, Augusto Cesar da Silva. II. Título.

CDD: 620.14



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

“Aglomerante de baixo carbono a partir da cinza de cavaco de eucalipto e sílica ativa”

Luis Felipe dos Santos Lana

Dissertação submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais.

Aprovada em 27 de abril de 2016

Aprovada com modificações sugeridas pela banca em 27 de abril de 2016

*Aprovada com ressalvas em 27 de abril de 2016

Reprovado (a).

ORIENTADOR

Prof. Dr. Augusto César da Silva Bezerra

Prof.ª. Dr.ª. Elaine Carballo Siqueira Corrêa

Prof.ª. Dr.ª. Maria Tereza Paulino Aguiar

Prof. Dr. Domingos Sávio Resende

* Caso o(a) candidato (a) seja aprovado com ressalvas, favor relatar as modificações necessárias e indicar um membro responsável pela verificação das correções.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por propiciar e abençoar cada dia dedicado para execução desse trabalho.

Agradeço de forma especial ao meu orientador Prof. Dr. Augusto Cesar da Silva Bezerra pela dedicação, empenho, disponibilidade, competência e amizade, a qual eu valorizo com muito orgulho;

Aos meus amados pais, Joaquim e Vânia por todo o apoio e amor que foram a mim dedicados através de muito esforço, conselhos, orações, ajudas e lições de vida;

Agradeço à minha amada noiva Edna por contribuir de forma indireta, porém decisiva para a conclusão desse projeto;

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG pela dedicação e ensinamentos;

Às professoras Dra. Elaine Carballo Siqueira Corrêa, Dra. Roberta Viana Ferreira e M.Sc. Aline Silva Magalhães pela atenção, carinho, disponibilidade e ensinamentos;

Ao técnico de laboratório de caracterização, Bruno Cordeiro Silva, pela paciência, disponibilidade e empenho na realização dos ensaios de caracterização;

À equipe do laboratório de mecânica dos pavimentos e materiais, do Departamento de Engenharia de Transportes do CEFET-MG;

À companheira de laboratório Daniela Casagrande pelo apoio e conselhos imprescindíveis para a conclusão deste projeto;

Às agências de fomento, CNPQ e FAPEMIG, pela disponibilização de bolsas para as alunas de iniciação científica Ana Luiza de Figueiredo Maia e Laura Luíza de Melo Saporì Oliveira que apoiaram o desenvolvimento da pesquisa;

À ANEEL e à CEMIG pela disponibilização de equipamentos para uso, em especial a equipe do Projeto de Pesquisa e Desenvolvimento P&D ANEEL - CEMIG GT 331 - Desenvolvimento de concretos sustentáveis com uso de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar;

À empresa Nestlé, em especial à unidade na cidade Ibiá/MG, pelo fornecimento das amostras de cinzas e ao apoio para que fosse possível o desenvolvimento desta pesquisa;

À empresa Tecnosil Indústria e Comércio de Materiais de Construção Ltda pela doação e fornecimento de Sílica ativa.

RESUMO

A cinza de cavaco de eucalipto (CCE) é um dos principais resíduos provenientes das termelétricas e um dos mais volumosos resíduos sólidos produzidos pelas indústrias nacionais. Essas indústrias produzem anualmente milhões de toneladas de CCE a partir do processo de geração de energia. De acordo com a Indústria Brasileira de Árvores (2016), o consumo brasileiro de eucalipto em 2013, como lenha industrial, foi de 41.832.528 m³ gerando cerca de 4.183.528 m³ de cinzas. Como contribuição ao desenvolvimento sustentável, o objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de um aglomerante alternativo a partir de resíduos da indústria, a CCE e a fuligem de filtro de forno de produção de ferro silício - Sílica ativa (SA). As cinzas utilizadas foram beneficiadas por meio da moagem no moinho de bolas planetário de alto desempenho. A CCE e SA foram caracterizadas por análise visual, microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de raios X dispersivo em energia, espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva, difração de raios X, análise térmica diferencial e termogravimétrica, perda ao fogo, granulometria por difração de laser e análise de área superficial. Foram confeccionadas pastas e argamassas com diferentes proporções de CCE (40, 50 e 60%), SA (60, 50 e 40%) e soluções alcalinas de hidróxido de sódio com concentrações de 0, 5, 10 e 15 mol/L. As pastas e argamassas foram caracterizadas microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, área superficial, porosidade e resistência à compressão. Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas das pastas e argamassas soluções alcalinas de hidróxido de sódio com concentrações de 0, 5 e 10 mol/L foram satisfatórios. Os resultados de resistência à compressão corroboraram com os resultados de microscopia eletrônica de varredura, área superficial e porosidade. Foi apresentado o potencial do aglomerante desenvolvido em reduzir as emissões de CO₂ na atmosfera quando comparado com concretos de cimento Portland convencionais.

Palavras-chave: aglomerante alternativo, resíduos industriais e agroindustriais, emissões de CO₂.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção mundial anual dos diversos tipos de materiais	20
Figura 2 - Produção mundial de Cimento Portland (%), ano 2014.	21
Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura das pastas com cinzas com elevados teores de cálcio com diferentes teores do ativador alcalinor (8, 10, 12, 15 e 18 mol/L respectivamente).....	39
Figura 4 - Micrografia da cinza volante	41
Figura 5 - Micrografia eletrônica de varredura das estruturas encontradas nos geopolímeros.....	42
Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura encontrada nos geopolímeros	44
Figura 7 - Micrografia eletrônica de varredura das zeolitas naturais	45
Figura 8 - Micrografia eletrônica de varredura das pastas com zeolita	45
Figura 9 - Cubos de Zeolita gerados a partir da geopolimerização do metacaulim....	46
Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura das pastas geopoliméricas.....	47
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura da pasta de cinzas de madeira e cinzas volantes ativadas alcalinamente	50
Figura 12 - Micrografia da pasta de resíduo de cerâmica de barro vermelho	51
Figura 13 - Micrografia eletrônica de varredura das estruturas de C-S-H com diferentes relações de CaO / SiO ₂	52
Figura 14 - Fluxograma das atividades	55
Figura 15 - Preparação da cinza de cavaco de eucalipto.....	56
Figura 16 - Ponto de coleta da CCE.....	57

Figura 17 - Moinho planetário.....	61
Figura 18 - Recipientes de moagem	62
Figura 19 - Microscópio Eletrônico de Varredura - Hitashi	63
Figura 20 - Microscópio Eletrônico de Varredura - Shimadzu	64
Figura 21 - Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva	65
Figura 22 - Difractometro de raios X	66
Figura 23 - Analisador térmico diferencial e termogravimétrico.....	67
Figura 24 - Forno mufla utilizada para o ensaio de perda ao fogo	68
Figura 25 - Granulometro por difração de raio laser.....	69
Figura 26 - Analisador de área superficial específica por adsorção gasosa.....	70
Figura 27 - Célula com bulbo	70
Figura 28 - Moldes dos corpos-de-prova.....	71
Figura 29 - Comparação entre uma pastilha sem o tratamento e outra com o tratamento superficial	75
Figura 30 - Preparação das amostras para o ensaio de difração de raios X.....	76
Figura 31 - Amostras para o ensaio de difração de raios X	77
Figura 32 - Processo de separação das amostras	78
Figura 33 - Equipamento utilizados no ensaio de massa específica absorção e índices de vazios	80
Figura 34 - Estrutura montada para execução do ensaio de massa específica, absorção e índices de vazios	81
Figura 35 - Equipamento universal de ensaios	82

Figura 36 - Capeador metálico	82
Figura 37 - Cinza de cavaco de eucalipto in natura	84
Figura 38 - Cinza de cavaco de eucalipto moída	85
Figura 39 - Sílica ativa.....	86
Figura 40 - Imagem da cinza de cavaco de eucalipto in natura	87
Figura 41 - Imagem da cinza de cavaco de eucalipto in natura	88
Figura 42 - Imagem da cinza de cavaco de eucalipto moída	90
Figura 43 - Imagem da cinza de cavaco de eucalipto moída	90
Figura 44 - Imagem da cinza de cavaco de eucalipto moída	91
Figura 45 - Imagem da cinza de cavaco de eucalipto moída	91
Figura 46 - Imagem da sílica ativa	92
Figura 47 - Imagem da sílica ativa	93
Figura 48 - Imagem da sílica ativa	94
Figura 49 - Difratoograma da cinza de cavaco de eucalipto	97
Figura 50 - Difratoograma da sílica ativa.....	98
Figura 51 - Análise térmica diferencial e termogravimétrica.....	100
Figura 52 - Corpos de prova das doze proporções de pastas.....	103
Figura 53 - Corpos de de prova separados por concentração da solução alcalina (0, 5, 10 e 15mol/L)	104
Figura 54 - Corpos de prova após 24h moldados com solução 15 mol/L.....	105
Figura 55 - Imagens da pasta 60CCE40SA 0 mol/L polida	106

Figura 56 - Imagens da pasta 50CCE50SA 0 mol/L polida	107
Figura 57 - Imagens da pasta 40CCE60SA 0 mol/L polida	108
Figura 58 - Imagens da pasta 60CCE40SA 5 mol/L polida	109
Figura 59 - Imagens da pasta 50CCE50SA 5 mol/L polida	110
Figura 60 - Imagem da pasta 50CCE50SA 5 mol/L polida (3.000x)	111
Figura 61 - Imagem da pasta 50CCE50SA 5 mol/L polida (5.000x)	111
Figura 62 - Imagens da pasta 40CCE60SA 5 mol/L polida	112
Figura 63 - Imagem da pasta 40CCE60SA 5 mol/L polida (5.000x)	113
Figura 64 - Imagem da pasta 40CCE60SA 5 mol/L polida (5.000x)	114
Figura 65 - Imagens da pasta 60CCE40SA 10 mol/L polida	115
Figura 66 - Imagens da pasta 50CCE50SA 10 mol/L polida	116
Figura 67 - Imagens da pasta 40CCE60SA 10 mol/L polida	117
Figura 68 - Imagens da pasta 60CCE40SA 15 mol/L polida	118
Figura 69 - Imagens da pasta 50CCE50SA 15 mol/L polida	119
Figura 70 - Imagens da pasta 50CCE50SA 15 mol/L polida (5.000x)	120
Figura 71 - Imagens da pasta 40CCE60SA 15 mol/L polida	121
Figura 72 - Imagens da pasta 60CCE40SA 0 mol/L fraturada	122
Figura 73 - Imagens da pasta 50CCE50SA 0 mol/L fraturada	123
Figura 74 - Imagens da pasta 40CCE60SA 0 mol/L fraturada	124
Figura 75 - Imagens da pasta 60CCE40SA 5 mol/L fraturada	125
Figura 76 - Imagens da pasta 50CCE50SA 5 mol/L fraturada	126

Figura 77 - Imagens da pasta 40CCE60SA 5 mol/L fraturada	127
Figura 78 - Imagens da pasta 60CCE40SA 10 mol/L fraturada	128
Figura 79 - Imagens da pasta 50CCE50SA 10 mol/L fraturada	129
Figura 80 - Imagens da pasta 40CCE60SA 10 mol/L fraturada	130
Figura 81 - Imagens da pasta 60CCE40SA 15 mol/L fraturada	131
Figura 82 - Imagens da pasta 50CCE50SA 15 mol/L fraturada	132
Figura 83 - Imagens da pasta 40CCE60SA 15 mol/L fraturada	133
Figura 84 - Difratoograma da pasta 60CCE40SA 0 mol/L.....	134
Figura 85 - Difratoograma da pasta 50CCE50SA 0 mol/L.....	135
Figura 86 - Difratoograma da pasta 40CCE60SA 0 mol/L.....	136
Figura 87 - Difratoograma da pasta 60CCE40SA 5 mol/L.....	137
Figura 88 - Difratoograma da pasta 50CCE50SA 5 mol/L.....	138
Figura 89 - Difratoograma da pasta 40CCE60SA 5 mol/L.....	138
Figura 90 - Difratoograma da pasta 60CCE40SA 10 mol/L.....	139
Figura 91 - Difratoograma da pasta 50CCE50SA 10 mol/L.....	140
Figura 92 - Difratoograma da pasta 40CCE60SA 10 mol/L.....	141
Figura 93 - Difratoograma da pasta 60CCE40SA 15 mol/L.....	141
Figura 94 - Difratoograma da pasta 50CCE50SA 15 mol/L.....	142
Figura 95 - Difratoograma da pasta 40CCE60SA 15 mol/L.....	143
Figura 96 - Difratoogramas das 12 proporções de pasta	144
Figura 97 - Volume de poros das pastas.....	145

Figura 98 - Largura média dos poros das pastas	146
Figura 99 - Área superficial das pastas	146
Figura 100 - Resistência à compressão das pastas aos 28 dias.....	147
Figura 101 - Corpos de provas cilíndricos	148
Figura 102 - Destaque dos corpos de prova cilíndricos	149
Figura 103 - Absorção de água	151
Figura 104 - Índices de vazios.....	151
Figura 105 - Massa específica da amostra seca	152
Figura 106 - Massa específica real	152
Figura 107 - Resistência à compressão	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição mineralógica do clínquer	31
Tabela 2 - Adições minerais	33
Tabela 3 - Relações das doze formulações de geopolímeros	40
Tabela 4 - Composição química na forma de óxidos das cinzas volantes e escórias de alto forno	43
Tabela 5 - Insumos utilizados	56
Tabela 6 - Características físicas da sílica ativa	58
Tabela 7 - Propriedades físicas e químicas do NaOH	58
Tabela 8 - Propriedades do Superplastificante MC- POWERFLOW 1180	59
Tabela 9 - Proporções de materiais para as pastas	73
Tabela 10 - Proporções de materiais das argamassas	74
Tabela 11 - Composição química das partículas A, B, C e D da cinza de cavaco de eucalipto in natura	89
Tabela 12 - Composição química partículas E, F e G da cinza de cavaco de eucalipto moída	92
Tabela 13 - Composição da sílica ativa	94
Tabela 14 - Composição química CCE e SA	95
Tabela 15 - Resumo do refinamento Rietveld para a cinza de cavaco de eucalipto ..	97
Tabela 16 - Fases identificadas pelo refinamento Rietveld na difração de raios X de cinza de cavaco de eucalipto	98

Tabela 17 - Comparativo da granulometria variando o tempo de moagem e diâmetros das esferas	101
Tabela 18 - Diâmetros equivalentes da sílica ativa	102
Tabela 19 - Absorção por imersão, índices de vazios e massa específica	150
Tabela 20 - Quantidades das dosagens.....	154
Tabela 21 - Projeção de dosagens de microconcretos	155
Tabela 22 - Emissões de CO ₂ para os microconcretos	156

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom
%	Por cento
°	Grau
°/min	Grau por minuto
°C	Graus Celsius
cm ³	Centímetro cúbico
dm ³	Decímetro cúbico
g	Gramma
g/cm ³	Gramma por centímetro cúbico
g/l	Gramma por litro
h	Hora
Kg	Quilograma
Kg/m ³	Quilograma por metro cúbico
kHz	Quilohertz
kV	Quilovolt
mol/L	Mol por litro
m ² /kg	Metro quadrado por quilograma
mA	Miliampère

ml/min	Mililitros por minuto
mm	Milímetros
MPa	Megapascal
MPa/s	Megapascal por segundo
Ph	Potencial hidrogeniônico
U\$\$	Dólar
θ	Ângulo teta
μm	Micrometro

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al_2O_3	Óxido de alumínio
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer Emmett Teller
C2S	Belita (Silicato dicálcico)
C3A	Aluminato tricálcico
C3S	Alita (Silicato tricálcico)
C4AF	Ferro-aluminato tetracálcico
Ca_2SiO_4	Silicato dicálcico
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Aluminato tricálcico
Ca_3SiO_5	Silicato tricálcico
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	Ferro-aluminato tetracálcico
CaO	Óxido de cálcio
CCE	Cinza de cavaco de eucalipto
CEFET-MG	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
CH_4	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono

COPASA	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
CPIII	Cimento Portland de Alto Forno
Cu	Cobre
DET	Departamento de Engenharia de Transportes
DRX	Difração de raios X
DTA TGA	Análise térmica diferencial e termogravimétrica
EDS	Espectroscopia de raios X dispersivo em energia
EDX	Espectrometria de fluorescência de raios X
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma Brasileira
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
SA	Sílica ativa
SiO	Monóxido de silício
SiO ₂	Dióxido de silício
SO ₂	Dióxido de enxofre
ZrO ₂	Óxido de Zircônio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
2	OBJETIVOS.....	24
2.1	Objetivo geral.....	24
2.2	Objetivos específicos.....	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1	Biomassa como fonte de energia.....	25
3.2	Aglomerantes.....	27
3.2.1	Adições minerais: conceito e importância.....	31
3.3	Novos materiais aglomerantes.....	35
3.3.1	Geopolímeros.....	37
3.3.2	Compósitos ativados alcalinamente.....	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
4.1	Materiais utilizados.....	56
4.1.1	Cinza de cavaco de eucalipto.....	56
4.1.2	Sílica ativa.....	57
4.1.3	Hidróxido de sódio.....	58
4.1.4	Aditivo superplastificante.....	59
4.1.5	Areia normal.....	59

4.1.6	Água	59
4.2	Métodos	60
4.2.1	Moagem da cinza de cavaco de eucalipto	60
4.2.2	Caracterização da cinza de cavaco de eucalipto e sílica ativa	62
4.2.3	Dosagem	71
4.2.4	Caracterização dos compósitos	74
4.3	Projeção da redução de emissões de CO ₂	83
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	84
5.1	Caracterização da cinza de cavaco de eucalipto e da sílica ativa	84
5.1.1	Caracterização visual das cinzas.....	84
5.1.2	Caracterização visual da sílica ativa	85
5.1.3	Análise microscópica e de composição química.....	86
5.1.4	Análise química por espectrometria de fluorescência de raios X.....	94
5.1.5	Análise das fases e cristalinidade por difração de raios X	95
5.1.6	Análise térmica diferencial e termogravimétrica.....	98
5.1.7	Perda ao fogo	100
5.1.8	Análise granulométrica	101
5.1.9	Área superficial da cinza de cavaco de eucalipto e da sílica ativa.....	102
5.2	Caracterização das pastas.....	103
5.2.1	Análise visual	103
5.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	105

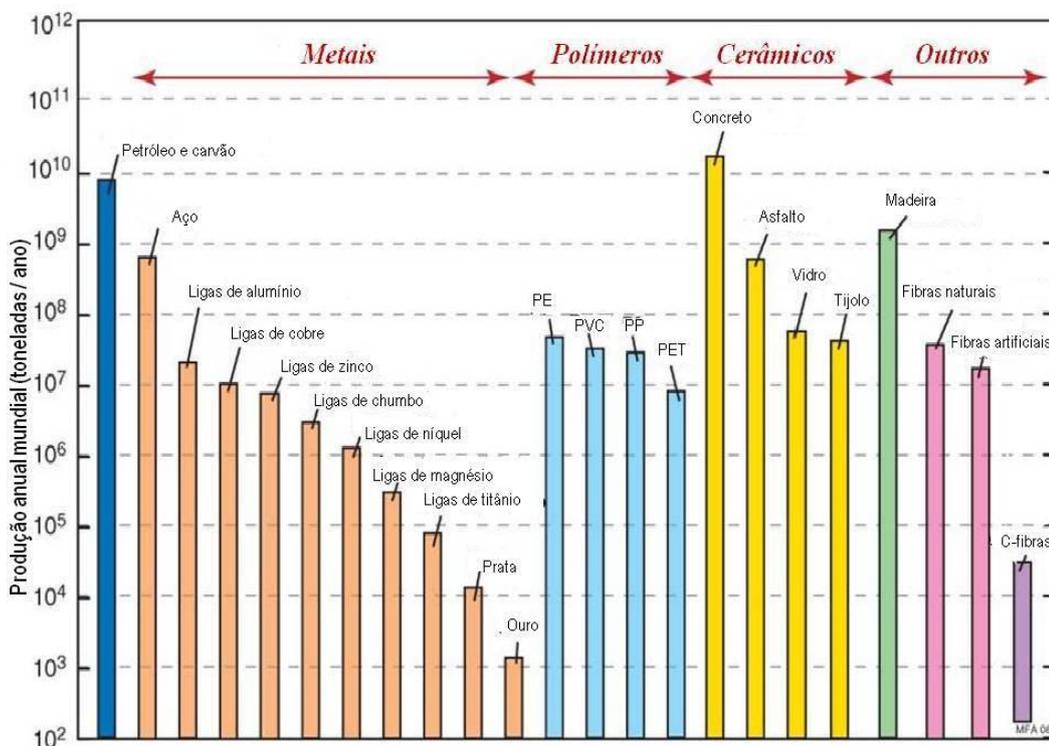
5.2.3	Difração de raios X	134
5.2.4	Análise da área superficial e porosidade	145
5.2.5	Resistência à compressão	147
5.3	Caracterização das Argamassas	148
5.3.1	Análise visual	148
5.3.2	Massa específica/Absorção/Índices de vazios	149
5.3.3	Resistência à compressão	152
5.4	Projeção da redução de emissões de CO ₂	154
6	CONCLUSÕES.....	157
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland é o material mais utilizado na construção civil, devido a sua larga aplicação em diversas fases da construção. Suas excelentes propriedades mecânicas, baixo custo, facilidade de execução e adaptação aos mais diversos projetos arquitetônicos o tornam o aglomerante hidráulico mais utilizado em todo o mundo (METHA e MONTEIRO, 2014).

A produção de concreto de cimento Portland supera a produção de todos os tipos de metais, polímeros e outros, sendo considerado o material de maior produção no Planeta (ASHBY, 2012). Na Figura 1 é apresentado um gráfico comparativo da produção mundial anual dos Metais, Polímeros, Cerâmicos e outros.

Figura 1 - Produção mundial anual dos diversos tipos de materiais

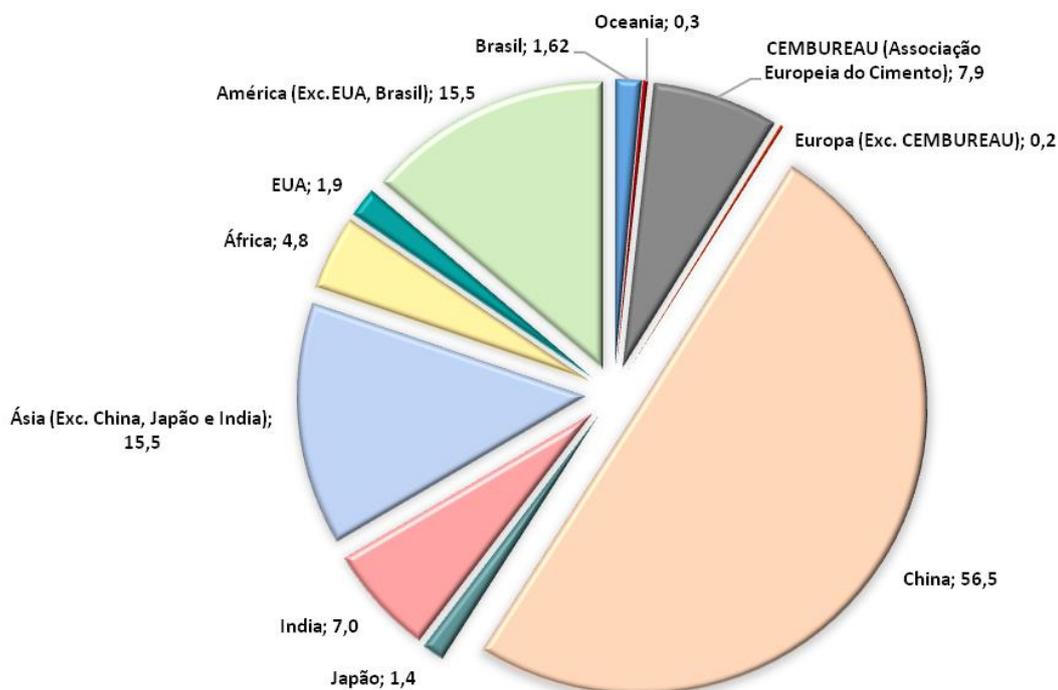


Fonte: Adaptado Ashby, 2012

Segundo a Associação Europeia do Cimento (CEMBUREAU, 2016), em 2014, a produção mundial foi cerca de 4,3 bilhões de toneladas. A distribuição da produção

do cimento Portland é apresentada na Figura 2. A China no referido ano foi o maior produtor de cimento, sendo responsável por 56,5% da produção mundial de cimento.

Figura 2 - Produção mundial de Cimento Portland (%), ano 2014.



Fonte: Adaptado Cembureau, 2015

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2016) o consumo Brasileiro no ano de 2015 totalizou 64,9 milhões de toneladas. Nos últimos anos, com o aumento da produção de cimento, os impactos ambientais causados pela indústria cimenteira foram maximizados, ocasionados pela emissão direta de CO₂ durante o processo produtivo, ou indiretamente pelo consumo de energia elétrica e outros insumos necessários para sua produção (ALANAZI *et al.*, 2016).

De acordo com Imbabi *et al.* (2012), a indústria cimenteira mundial é responsável pela emissão de cerca de uma tonelada de dióxido de carbono (CO₂) por tonelada de clínquer produzido, além de outros gases intensificadores do efeito estufa, como CO, CH₄, NO₂ e SO₂, em proporções menores. Estima-se que cerca de 5% a 8% de todo CO₂ emitido no mundo são provenientes da produção de cimento Portland, portando a indústria do cimento se encontra sob pressão para reduzir o consumo

energético, as emissões de gases poluentes e buscar alternativas para minimizar esses impactos (JUENGER *et al.*, 2011).

Uma forma de minimizar os impactos da produção de cimento é reduzir o consumo de clínquer por tonelada de cimento produzido. Usualmente a produção de cimento leva adições. As normas brasileiras permitem adições de até 70%, como é o caso do cimento Portland de alto forno com base na norma NBR 5735 (ABNT, 1991). As adições de cimento são classificadas basicamente como: escória de alto forno, pozolanas e material carbonático.

De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2015), o material pozolânico é definido como: silicosos ou silicoaluminosos que possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante. No entanto, quando separados finamente e misturados à água, reagem com hidróxido de cálcio formando assim compostos ligantes.

A adição de pozolana em compósitos cimentícios tem como objetivo substituir parcialmente o cimento buscando melhorias nas propriedades e um menor custo final do concreto. Entre o uso de pozolanas, estão sendo desenvolvidos diversos estudos com uma grande variedade de cinzas. Estudos com cinzas de casca de arroz utilizadas como pozolanas datam da década de 70 (COOK *et al.*, 1977); (METHA, 1977); (DESAI *et al.*, 1978).

Os estudos do potencial para utilização da cinza do bagaço de cana de açúcar como adição em compósitos cimentícios iniciaram na primeira década do século 20 (PAYÁ *et al.*, 2002);(CORDEIRO *et al.*, 2009);(CASTALDELLI *et al.*, 2013);(JIMÉNEZ-QUERO *et al.*, 2013). Mais recentemente iniciaram-se estudos para a utilização de cinza de cavaco de eucalipto como adição em compósitos cimentícios (VIEIRA *et al.*, 2010; RESENDE *et al.*, 2013).

Atualmente, toneladas de cinzas de eucalipto são geradas por diversas indústrias de grande porte por meio da queima do eucalipto na forma lenha, resíduos (cascas e aparas) ou processados (cavaco). Como se trata de uma fonte de energia renovável, a tendência é que o consumo da madeira de eucalipto aumente substancialmente nos próximos anos gerando enormes quantidades de cinzas. Grande parte de cinzas produzidas na geração de energia em caldeiras têm como destinação final os aterros

sanitários, onde seu despejo, além de ocupar grandes espaços, é uma destinação sem valor agregado (MOREIRA, 2011).

Em contramão ao uso do cimento Portland, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas sobre materiais aglomerantes alternativos. Juenger *et al.* (2011) estudou o avanço de materiais aglomerantes alternativos tais como o cimento de aluminato de cálcio, cimento de sulfoaluminato de cálcio, aglomerantes ativado alcalinamente e cimentos supersulfatados. Van Deventer *et al.*, (2010) estudou os impactos acarretados pela adoção dos aglomerantes ativado alcalinamente e defende que os compostos ativado alcalinamente são uma tecnologia que proporciona uma melhoria no desempenho da construção em todo o mundo e em breve irá substituir a indústria do cimento.

Neste trabalho foi estudado o desenvolvimento de um aglomerante com baixa emissão de carbono a partir da cinza de cavaco de eucalipto (CCE) residual de caldeira de termelétrica e a foligem de filtros de forno para produção de ferro silício, chamada comercialmente de sílica ativa (SA). A utilização da cinza de cavaco de eucalipto em concretos, argamassas e pastas ainda necessita de estudo, sendo impulsionado pelo aumento da oferta de CCE residual que até o presente momento ainda não possui uma aplicação nobre. A utilização desse novo aglomerante pode acarretar em melhorias nas propriedades físicas e químicas se comparadas aos aglomerantes existentes, além de reduzir a emissão de gases poluentes, em especial a emissão de CO₂.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver um aglomerante de baixo carbono a partir de cinza de cavaco de eucalipto (CCE) e a foligem proveniente dos filtros das chaminés da produção de ferrosilício, chamada comercialmente de Sílica ativa (SA).

2.2 Objetivos específicos

O presente trabalho teve como objetivos específicos:

- a) caracterizar a cinza de cavaco de eucalipto e a sílica ativa;
- b) caracterizar os aglomerantes compostos por diferentes proporções de CCE e sílica ativa;
- c) avaliar a influência da dosagem do ativador alcalino, hidróxido de sódio (NaOH), nas propriedades do compósito produzido;
- d) avaliar redução de emissões de CO₂ ocasionadas pela substituição do cimento Portland pelo aglomerante composto por diferentes proporções de CCE e sílica ativa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomassa como fonte de energia

A produção de energia elétrica ou calorífica, a partir da biomassa, se dá essencialmente pelo aproveitamento de resíduos proveniente de cultivo ou de processos industriais. A geração de energia elétrica a partir da biomassa acontece através das usinas termelétricas, já o uso industrial da biomassa como fonte de calor acontece predominantemente nas siderúrgicas a partir do carvão vegetal (MASERA *et al.* 2006).

O uso da madeira para a geração de energia apresenta algumas vantagens e desvantagens, quando relacionadas a combustíveis à base de petróleo. Entre as vantagens, salientam-se o baixo custo de aquisição, a não emissão de dióxido de enxofre, menor agressividade das cinzas ao meio ambiente comparadas às provenientes de combustíveis fósseis, a menor corrosão de equipamentos (caldeiras e fornos), o menor risco ambiental por se tratar de recurso renovável, as emissões não contribuem para o efeito estufa e a possibilidade de aproveitamento dos resíduos do processo de fabricação (serragem, cavacos e pedaços de madeira). Como desvantagens podem ser citados: o menor poder calorífico, maior possibilidade de geração de material particulado para a atmosfera e as dificuldades no estoque e armazenamento (NISHIGUCHI *et al.*, 2016).

O Brasil possui no total 4.419 empreendimentos geradores de energia elétrica em operação, tais como hidrelétrica, eólica, solar fotovoltaica, termonuclear e termelétrica. As termelétricas correspondem a 27,94% do potencial de geração de energia elétrica nacional, ficando atrás apenas das hidrelétricas que correspondem a 61,39% (ANEEL, 2016).

A substituição de combustíveis fósseis por fontes alternativas de energia tem se apresentado como uma forma promissora de reduzir as emissões de GEE (gases

geradores do efeito estufa) oriundas de atividades antrópicas. Outra maneira de reduzir a concentração de GEE na atmosfera é o sequestro e armazenamento de carbono na biomassa florestal, por meio da recomposição e plantio de florestas. Entre as fontes renováveis de energia estão as biomassas, nas formas sólidas e líquidas, os biogases, a energia hidrelétrica, eólica e solar (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2015).

Dentre as fontes de biomassa utilizadas, a madeira se destaca pelo seu potencial de uso na sua forma in natura (lenha), ou líquida (óleos condensados da pirólise), ou no aproveitamento de resíduos da atividade florestal (restos de poda, galhos) ou industrial (resíduos de serrarias, laminadoras, indústrias moveleiras), sendo uma fonte de energia renovável disponível e largamente utilizada no mundo, principalmente em países em desenvolvimento (MASERA *et al.*, 2006). Outra vantagem da madeira como fonte energética é a possibilidade de exploração e plantio na maior parte dos países, a qual se difere das outras fontes de energia, tal como os combustíveis fósseis (MOREIRA, 2011).

A biomassa de origem florestal utilizada para a energia contribui duplamente para a redução da concentração de GEE, devido ao crescimento da árvore, devido à absorção e armazenamento de carbono pela fotossíntese e pela redução da emissão de carbono na substituição aos combustíveis fósseis (MASERA *et al.*, 2006). As cinzas de biomassa ocupam um lugar em destaque dentre os resíduos do processo de geração de energia e de uso industrial, devido ao grande volume gerado que acarreta em problemas de armazenamento e impacto ambiental (CINCOTTO, 1988). A necessidade de encontrar uma aplicação nobre para o passivo ambiental gerado pelas cinzas tem despertado na comunidade acadêmica uma gama de pesquisas significativas.

Uma das possibilidades é o uso das cinzas com material cimentício suplementar. A reatividade da cinza e sua aplicação estão relacionadas à sua composição química e suas propriedades e correlacionam com o produto que gerou a cinza e do processo de queima. As cinzas com alto teor de sílica amorfa podem ser aplicadas como adições minerais junto ao cimento Portland. Sendo um fator relevante referente às adições minerais deve ser a sua formação predominantemente amorfa o que lhe

proporciona alta reatividade e poder de reagir em meio aquoso com o hidróxido de cálcio resultando no endurecimento, podem ser utilizados como adição mineral (JOHN *et al.*, 2003).

Um outro grupo de cinzas são as com alto teor de cálcio, tendo essa cinza o seu uso como pozolana comprometido. Resende (2013) estudou o efeito da incorporação de cinzas de cavaco de eucalipto (CCE) como material cimentício suplementar. Concluiu através de ensaios que a CCE não apresenta atividade pozolânica, mas apresentava reatividade e um efeito de preenchimento dos poros podendo ser considerada um material cimentante. Em seus estudos, Resende (2013), apresentou que a CCE estudada tinha elevado teor de cálcio e baixo teor de silício.

3.2 Aglomerantes

A NBR 11172 (ABNT, 1990) define aglomerante mineral como produto com constituintes minerais que, para sua aplicação, se apresenta sob forma pulverulenta e que na presença de água forma uma pasta com propriedades aglutinantes. Aglomerantes de origem mineral quimicamente ativo podem ser subdivididos em duas categorias: aglomerante hidráulico e aglomerante aéreo.

Aglomerante hidráulico é aquele cuja pasta apresenta a propriedade de endurecer apenas pela reação com a água e que, após seu endurecimento, resiste satisfatoriamente quando submetida à ação da água. Já os aglomerantes aéreos são aqueles cuja pasta apresenta propriedade de endurecer por reações de hidratação ou pela ação química do anidrido carbônico (CO₂) presente na atmosfera e que, após seu endurecimento, não resiste satisfatoriamente quando submetida à ação da água. Como exemplo de aglomerante aéreo pode-se citar o gesso e a cal aérea. Já como exemplo de aglomerantes hidráulicos pode-se citar a cal hidráulica e o cimento Portland, segundo a NBR 5732 (ABNT, 1991).

O gesso para a construção civil é definido pela NBR 13207 (ABNT, 1994) como material moído em forma de pó, obtido da calcinação da gipsita, constituído predominantemente do sulfato de cálcio, podendo conter aditivos controladores de

tempo de pega. Bauer (1997) define o gesso como sendo uma substância normalmente vendida na forma de pó branco, produzida a partir do mineral gipsita, composto basicamente por sulfato de cálcio hidratado. Quando a gipsita é moída e calcinada, ela perde água, formando o gesso.

Segundo Petrucci (1997) algumas propriedades específicas do gesso garantem um excelente desempenho quando esse material é utilizado como aglomerante:

- Elevada plasticidade
- Pega e endurecimento rápido
- Finura equivalente ao cimento
- Pequeno poder de retração
- Estabilidade volumétrica

A propriedade de absorver e liberar umidade confere aos revestimentos em gesso uma elevada capacidade de promover, no ambiente, um adequado equilíbrio higroscópico, além de funcionar como inibidor de propagação de chamas, liberando moléculas de água quando em contato com o fogo. Por outro lado, devido a solubilidade do gesso e seus derivados (1,8g/l), a utilização destes materiais fica restrita a ambientes interiores aonde não haja contato direto com água. Também apresenta alto poder de oxidação quando em contato com componentes ferrosos (BAUER, 1992).

Até há cerca de 200 anos, o ligante mais usado nas construções era a cal. Hoje ainda é utilizada, por exemplo, na fabricação de blocos silico-calcários, misturadas com o gesso, pozolanas e cimento (PETRUCCI, 1997). Segundo Coutinho (1988) a cal aérea pode ser classificada quanto ao teor de impurezas, como, cais gordas e magras. As cais aéreas gordas derivam de calcários quase puros com teores de carbonatos não inferiores a 99% e são brancas. As cais aéreas magras derivam de calcários com teores de argila e de outras impurezas compreendidos entre 1 e 5% e apresentam um aspecto acinzentado.

Por outro lado segundo Bauer (1992), a cal hidráulica se difere da cal aérea quanto ao teor de impurezas. Para ser considerada cal hidráulica deve conter de 8 a 20% de argila e tratada termicamente a cerca de 1000°C.

A NBR 11172 (ABNT, 1990) define a cal hidráulica como material com forma de pó seco, obtida pela calcinação a uma temperatura próxima à da fusão do calcário com impurezas sílico-aluminosas, formando silicatos, aluminatos e ferritas de cálcio, que lhe conferem certo grau de hidraulicidade. Coutinho (1988) propõe que o endurecimento da cal compreende duas reações. Na primeira reação dá-se a hidratação dos silicatos e aluminatos de cálcio, na água. Na segunda reação dá-se a recarbonatação da cal, só ao ar e em presença do dióxido de carbono. De acordo com Coutinho (1988) utilizam-se a cal hidráulica em aplicações idênticas às do cimento, que não exijam resistências mecânicas elevadas como sejam em argamassas pobres. Porém deve-se observar que a existência de CaO pode ser um problema, pois ao extinguir-se dá origem a expansões.

Segundo Metha e Monteiro (2014), o cimento Portland pode ser definido como um cimento hidráulico produzido pela pulverização de clínqueres constituídos essencialmente por silicatos de cálcios hidráulicos cristalinos e uma pequena quantidade de uma ou mais formas de sulfato de cálcio e até 5% de calcário como adição na moagem. Bauer (1997) define o cimento Portland como sendo o produto obtido pela pulverização de clínquer constituído essencialmente de silicatos hidráulicos de cálcio, com uma certa proporção de sulfato de cálcio natural, contendo, eventualmente adições de certas substâncias que modificam suas propriedades ou facilitam seu emprego.

A NBR 5732 (ABNT, 1991) define o cimento Portland comum como um aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Durante a moagem é permitido adicionar a essa mistura materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto-forno e ou materiais carbonaticos.

Os silicatos de cálcio são constituintes primários do cimento Portland, a matéria-prima para a produção de cimento deve conter cálcio e sílica em formas e proporções adequadas. São fontes naturais de carbonato de cálcio: o calcário, o giz

e o calcário argiloso. Argilas são fontes preferenciais de sílica adicional na mistura de matéria-prima para a produção de silicatos de cálcio, pois a sílica quartzítica é de difícil moagem. Os minerais argilosos contêm alumina (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3) e álcalis (METHA e MONTEIRO, 2014).

A presença de íons de alumínio, ferro e magnésio, além dos álcalis na mistura da matéria-prima, tem um efeito mineralizante na formação de silicatos de cálcio, isto é, facilitam a formação de silicatos de cálcio a temperaturas consideravelmente mais baixas do que seria possível de outra forma. Assim, quando nas matérias-primas principais não estão presentes quantidades suficientes de minerais de ferro e alumina, esses são incorporados à mistura intencionalmente por meio de adições de materiais secundários, como bauxita e minério de ferro (PETRUCCI, 1997).

Como resultado, além dos compostos de silicato de cálcio, o clínquer de cimento Portland também contém aluminatos e ferroaluminatos de cálcio. Para facilitar a formação dos compostos desejados para o clínquer de cimento Portland, é necessário homogeneizar a farinha antes do tratamento térmico. Esse é o motivo de os materiais serem submetidos a uma série de operações de britagem, moagem e mistura. A partir das análises química dos materiais obtidos, suas proporções individuais são determinadas pela composição desejadas no composto do clínquer; as matérias primas fracionadas normalmente são moídas em moinhos de bola ou de rolo até a obtenção de partículas menores que 75 microns (BAUER, 1997).

O clínquer é produzido por calcinação a 1450°C de uma mistura finamente moída e homogeneizada de calcário e argila numa relação de cerca de 80% de calcário e 20% de argila para formar silicatos de cálcio, aluminatos e ferroaluminato tetracálcico. A operação final do processo de fabricação do cimento Portland consiste na pulverização do clínquer em partículas de diâmetro médio entre 10 e 15 microns. A operação é realizada em moinhos de bolas, chamados de moinho de acabamento. Cerca de 5% de gipsita ou sulfato de cálcio é normalmente moído com clínquer a fim de controlar as reações iniciais de pega e endurecimento (METHA e MONTEIRO, 2014). A composição mineralógica do clínquer de cimento Portland esta apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição mineralógica do clínquer

Constituinte	Notação cimentícia	Fórmula bruta	% em massa das diferentes fases no clínquer
Silicato tricálcico (alita)	C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	60-65
Silicato bicálcico (belita)	C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	10-20
Aluminato tricálcico	C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	8-12
Ferroaluminato Tetracálcico	C ₄ AF	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	8-10

Fonte: Adaptado Metha e Monteiro (2014)

Conforme Metha e Monteiro (2014) dois mecanismos de hidratação são propostos para o cimento Portland. A hidratação por dissolução-precipitação e a hidratação no estado sólido. A hidratação por dissolução-precipitação envolve a dissolução de compostos anidros em seus constituintes iônicos, a formação de hidratos em solução e posteriormente uma eventual precipitação. Assim, o mecanismo de dissolução - precipitação visa a uma completa reorganização dos constituintes dos compostos originais durante a hidratação dos silicatos presentes no cimento. Já na hidratação no estado sólido, as reações acontecem diretamente na sua superfície dos grãos.

3.2.1 Adições minerais: conceito e importância

Segundo Mehta (2014) as adições minerais são geralmente materiais silicosos finamente divididos, normalmente adicionados ao concreto em quantidades variadas, desde 6 até 70% por massa do material cimentício total. Embora as pozolanas naturais em estado bruto ou após a ativação térmica sejam usadas em algumas partes do mundo, devido aos aspectos econômicos e ambientais, muitos subprodutos industriais têm se tornado fonte primária de adições minerais.

Segundo Isaia (2011), as adições minerais podem ser divididas em três categorias, ou seja, materiais cimentícios, materiais pozolânicos e materiais não reativos. A escória de alto-forno pertence à categoria de materiais cimentícios, já o metacaulim e a sílica ativa são pozolânicos. Na categoria de materiais não reativos podemos dar como exemplo o filler calcário. Assim, os materiais cimentantes e pozolânicos, interagem química e fisicamente com os produtos da hidratação do cimento Portland, modificando a microestrutura da pasta.

Mehta e Monteiro (2014) define como materiais pozolânicos, aqueles silicosos ou silico-aluminosos que possuem pouca ou nenhuma propriedade cimentante, mas quando finamente dividido e na presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades cimentantes. O material pozolânico pode ser caracterizado como artificial ou natural. De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2015), pozolana natural é aquela de origem vulcânica ou de origem sedimentar com atividade pozolânica. Já a pozolana artificial é definida como um material proveniente do tratamento térmico ou subproduto industrial também com atividade pozolânica.

Além da caracterização de sua origem, o material pozolânico é dividido em três classes, N, C e E, de acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2015). A classe N corresponde às pozolanas naturais e artificiais como materiais vulcânicos de caráter ácido, silicosos, argilas calcinadas e terras diatomáceas. A classe C é composta por cinzas da queima de carvão mineral proveniente de termelétricas, e a classe E refere-se às pozolanas que apresentam características diferentes das demais classes.

Atualmente, grande parte das adições minerais é composta por resíduos provenientes de siderúrgicas, usinas termelétricas e indústrias, como as escórias de alto-forno, a sílica de fumo e as cinzas volantes, os quais têm substituído de forma crescente as pozolanas naturais e argilas calcinadas. Conforme sua ação físico-química no concreto, as adições minerais podem ser classificadas em três grupos distintos: cimentantes, pozolânicas e fillers. A Tabela 2 mostra essa classificação, de acordo com Mehta e Monteiro (2014).

Essas adições são utilizadas em substituição parcial do cimento Portland, objetivando desse modo reduzir custos, melhorar a trabalhabilidade e coesão do concreto fresco, aumentar a resistência mecânica do concreto endurecido, tais como compressão, cisalhamento e tração; aumentar a resistência à abrasão, e resistividade elétrica e contribuir com a redução de emissão de dióxido de carbono na atmosfera. É significativa também, em concretos com adições minerais, a redução da porosidade e absorção, qualidades essa que determinam maior durabilidade do concreto.

Tabela 2 - Adições minerais

Classificação	Composição química e mineralógica	Características da partícula
Cimentantes e pozolânicas		
Escória granulada de alto-forno	Na maior parte silicato vítreo contendo principalmente cálcio, magnésio, alumínio e sílica. Componentes do grupo melita podem estar presentes em pequenas quantidades.	O material não processado é da dimensão da areia e contém 10 a 15% de umidade. Antes de ser usado é seco e triturado em partículas menores que 45µm.
Cinzas volantes com alto teor de cálcio (cimentantes e pozolânicas)	Na maior parte silicato vítreo contendo cálcio, magnésio, alumínio e álcalis. A pequena quantidade de matéria cristalina presente geralmente consiste de quartzo e C ₃ A.	O pó corresponde a 10-15% das partículas maiores de 45µm. a maioria das partículas são esferas sólidas com diâmetro menor que 20 µm.
Pozolanas altamente reativas		
Sílica ativa	Consiste essencialmente de sílica pura na forma não cristalina	Pó extremamente fino consistindo em esferas sólidas de 0,1 µm de diâmetro.
Cinza de casca de arroz	Consiste essencialmente de sílica pura na forma não cristalina	As partículas normalmente são menores que 45 µm, mas são altamente celulares.
Pozolanas comuns		
Cinza volante com baixo teor de cálcio	Na maior parte silicato vítreo contendo alumínio, ferro e álcalis. A pequena quantidade de matéria cristalina presente consiste geralmente de quartzo, mulita, silmanita, hematita e magnetita	Pó corresponde a 15-30% de partículas maiores do que 45µm. a maioria das partículas são esferas sólidas com diâmetro médio de 20 µm.
Materiais naturais	Usualmente solo vulcânico. Além de vidro de aluminossilicato, as pozolanas naturais contem quartzo, feldspato e mica	As partículas são moídas a menos de 45 µm e têm textura áspera.
Metaculim	Argila caulínica calcinada em 650-800°C para aumentar a atividade pozolânica	É produzida pela calcinação de uma argila caulínica altamente pura, com subsequente moagem do produto.
Pozolanas pouco reativas		
Escórias de alto forno resfriada lentamente, Cinzas de forno, Escória de caldeira, casca de arroz queimada em campo.	Consistem essencialmente de materiais de silicato cristalino e apenas uma quantidade pequena de matéria não cristalina	Os matérias devem ser pulverizados em partículas de dimensões muito finas para desenvolver alguma atividade pozolânica. As partículas são de textura áspera.

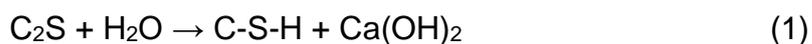
Fonte: Adaptado Metha e Monteiro (2014)

3.2.1.1 Sílica ativa

A sílica ativa ou micro sílica é um subproduto da indução de fornos a arco nas indústrias de silício metálico e ligas ferro-silício. Nesse processo, o silício é produzido em grandes fornos elétricos de fusão tipo arco-voltaico, onde o quartzo é reduzido pelo carbono em altas temperaturas. Como resultado tem-se a produção de monóxido de silício gasoso (SiO), que se oxida e condensa na zona de baixa temperatura de forno em partículas minúsculas de dióxido de silício (SiO₂) (HOT *et al.*, 2015).

Essas partículas apresentam uma coloração que pode variar de um cinza claro ao escuro, devido aos teores de carbono incombusto. O material removido pela filtragem dos gases expelidos em filtros mangas possui diâmetro médio da ordem de 0,1µm e a superfície específica da sílica ativa é, em média, 20.000m²/kg, enquanto a do cimento varia de 350 a 600m²/kg. Comparadas ao cimento Portland comum, amostras de sílica ativa mostram distribuições de tamanhos de partículas que são cem vezes mais finas (RAKHIMOVA *et al.*, 2012).

A sílica ativa reage com o hidróxido de cálcio livre da pasta de cimento, formando compostos mais estáveis quimicamente, aumentando a resistência mecânica do concreto. Esse processo pode ser representado pelas equações 1, 2 e 3, conforme apresentado por Metha e Monteiro (2014).



Segundo Malhotra (2002) a sílica ativa é considerada uma pozolana muito reativa e possui uma alta capacidade de incorporar íons, principalmente álcalis. A sílica ativa age ativamente no concreto através do “efeito filler”, distribuindo o produto de hidratação de modo mais homogêneo, no espaço disponível, aumentando a coesão, promovendo a comatação dos vazios, reduzindo a exsudação e a segregação. Através dessas duas ações, química e física, a sílica ativa proporciona um grande refinamento na zona de transição da pasta de cimento hidratado com o agregado. O

material é altamente pozolânico, mas é de difícil manuseio e aumenta consideravelmente a necessidade de água no concreto, a menos que um alto índice de aditivos redutores de água seja usado. A sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pastas é normatizada pela NBR 13956 (ABNT, 2012).

3.3 Novos materiais aglomerantes

São conhecidas obras da antiguidade clássica, como por exemplo, o Coliseu de Roma, o Panteão Romano ou as Termas de Caracala, onde foram utilizados materiais pétreos artificialmente aglomerados (concreto e argamassas) que patenteiam um comportamento notável, não só mecânico, como muito principalmente, em termos de durabilidade e da resistência às ações de meteorização (ABCP, 2016).

O uso do Cimento Portland apresenta alguns entraves. Em termos de poluição devido à alta emissão de CO₂ aliada a alta demanda energética referente ao processo produtivo, como também do ponto de vista do seu comportamento mecânico e desempenho face às condições químicas e físicas do meio envolvente. Os concretos de cimento Portland são susceptíveis de carbonatação que proporciona a redução do Ph que desencadeia à despassivação das armaduras, reação álcali-agregados, lenta, mas fortemente expansivas, de ataques químicos em ambientes ácidos, de reações expansivas com os sulfatos e apresentam ainda um desempenho limitado a altas temperaturas, pois a partir de 400°C começam a perder a água de constituição, acabando por desintegrar (RIPPER *et al.*, 2001).

Segundo alguns autores Juenger *et al.* (2011) e, em futuro breve vai ter de verificar-se, não só devido a questões de ordem ambiental, mas também de poupança energética, uma alteração radical na produção do cimento Portland, reforçando a utilização de adições do tipo cinza volantes, escórias, cinzas de casca de arroz, dentre outras.

Junto ao interesse em buscar um aglomerante de baixa emissão de CO₂ é interessante aplicar a reutilização de resíduos industriais. O cimento Portland já acomoda uma ampla variedade de materiais de resíduos utilizados como cimentação suplementar, incluído cinzas volantes, escória de alto forno e sílica ativa. No entanto, estes só podem ser utilizados para substituir uma porção de cimento Portland na ordem de 10 a 70% como é o caso do cimento Portland de alto forno (CPHII).

Existe uma atenção especial para o desenvolvimento de aglomerantes feitos inteiramente através de materiais residuais. Motivação adicional para explorar alternativas ao cimento Portland pode ser devido a sua ressalva à aplicação e exposição a ambientes agressivos ligados a um possível processo de degradação prematura. Por exemplo, em aplicações de rápida reparação, que exigem ganhos de resistência mecânica imediatos. Da mesma forma, condições ambientais com altas concentrações de sulfatos de elevada acidez e gás carbônico. Nesses casos há uma demanda por materiais alternativos ao cimento Portland. Devido a isso, novos aglomerantes estão sendo desenvolvidos com a promessa de reduzir o impacto ambiental da construção, buscando usar materiais residuais e ou melhorar as propriedades dos aglomerantes já existentes (VAN DEVENTER *et al.*, 2010).

Existe um enorme potencial que parece traçar no horizonte para materiais obtidos por geopolimerização ou por ativação alcalina, que permitem a incorporação de um leque vasto de matéria-prima na fabricação de concretos e argamassas, com particular enfoque para a utilização de resíduos industriais ou resultantes de processos de queima e incineração, bem como restos de pedreiras, demolição e rejeitos de mineração (DUXSON *et al.*, 2007).

Esse trabalho é pioneiro no estudo da utilização do resíduo CCE e a SA como componentes de um novo material aglomerante sem utilização do cimento Portland. Pretende-se assim contribuir com a comunidade acadêmica fornecendo dados técnicos que viabilizem futuras pesquisas e possibilitem a utilização desse novo aglomerante de baixo carbono. Acredita-se que o desenvolvimento do aglomerante de baixo carbono, objeto deste trabalho, usará conceitos importantes tanto para materiais obtidos por geopolimerização quanto para materiais obtidos por ativação

alcalina, mas não se adequará plenamente em nenhum dos conceitos. Nos subitens a seguir será apresentada uma breve revisão sobre geopolímeros e compósitos ativados alcalinamente.

3.3.1 Geopolímeros

Estudos sobre geopolímeros e materiais geopoliméricos iniciaram nos anos 80 e 90 com o pesquisador Francês Joseph Davidovits. De acordo com Davidovits (1998), o geopolímero é constituído por um sistema de dois componentes inorgânicos, sendo esses:

- um componente reativo que contém SiO_2 e Al_2O_3 na quantidade suficiente e na forma amorfa que apresenta alta reatividade.
- uma solução alcalina que contenha água, hidróxidos alcalinos, silicatos, aluminatos, carbonatos e sulfatos ou suas combinações.

De acordo com Van Deventer *et al.* (2010), o geopolímero é uma alternativa para os cimentos tradicionais sendo que emite cerca de 80% a menos CO_2 e pode ser gerado a partir de matérias primas de resíduos industriais, tais como cinzas volantes, argilas calcinadas dentre outros. Impulsionado pela demanda por um produto sustentável em um momento de crescente conscientização e arrocho das políticas públicas relacionadas a poluição ambiental relacionadas as alterações climáticas a adoção desse produto se torna peça chave a curto prazo.

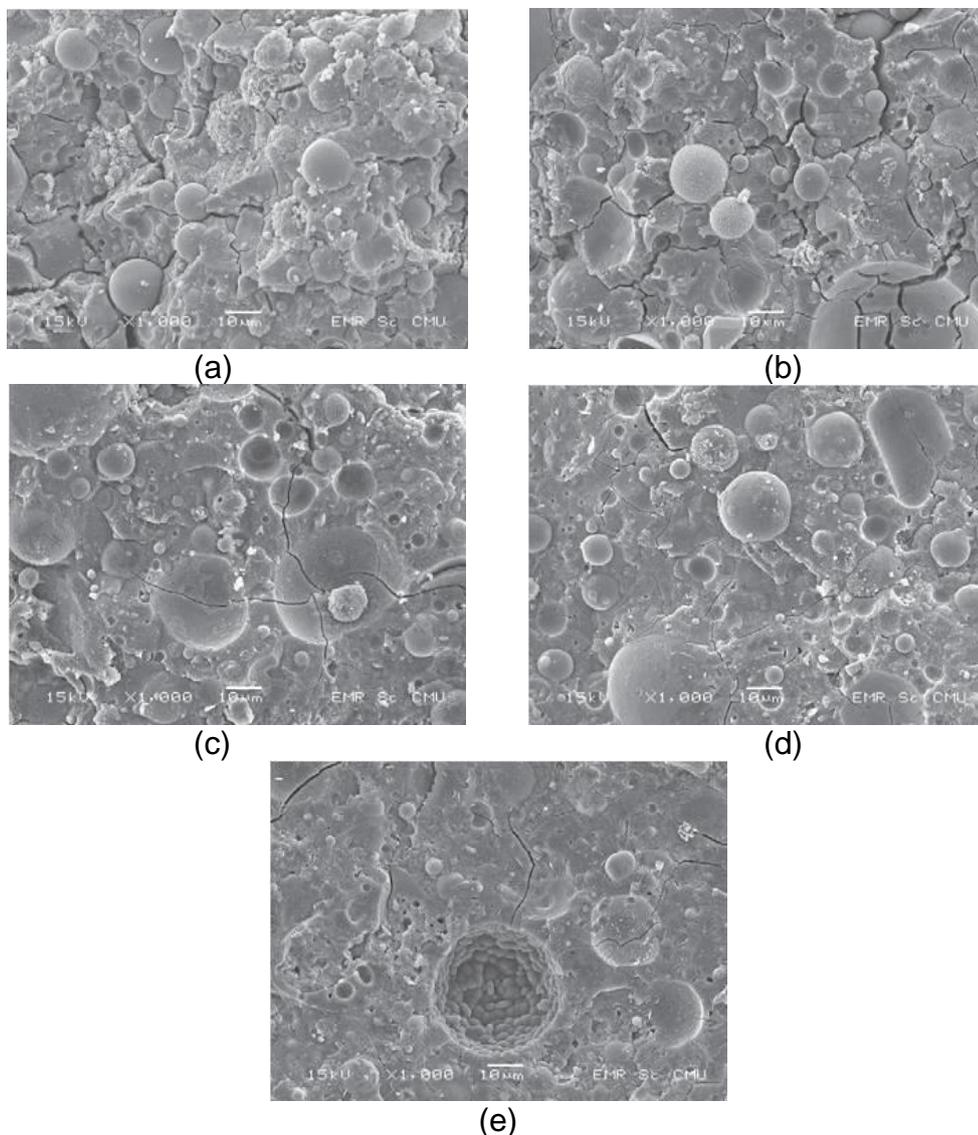
Segundo Davidovits (1991), geopolímeros são um subconjunto adicional dos polímeros inorgânicos em que a fase de ligação predominante é de aluminossilicato e é altamente coordenada. De acordo com Provis *et al.* (2005) para se formar um geopolímero o teor de cálcio disponível nos constituintes é baixo, para permitir a formação de uma rede de pseudos zeolitas, em vez de as cadeias de silicatos de cálcio. O ativador será geralmente um hidróxido ou silicato de um metal alcalino.

Alanazi *et al.* (2016) estudou as propriedades mecânicas da argamassa geopolimérica à base de metacaulim aplicados a pavimentos com cura à temperatura ambiente. Avaliou a durabilidade da argamassa em meio a uma solução

de ácido clorídrico com objetivo de simular uma situação real de esgotos e ambientes industriais. Também avaliou a força de ligação entre a argamassa geopolimérica e a argamassa convencional de cimento Portland. Como ativador alcalino os pesquisadores utilizaram uma solução de silicato de sódio e hidróxido de sódio. Os resultados mecânicos apresentaram um ganho de resistência significativo nas primeiras 24h, chegando aos 3 dias à uma resistência de 80% da resistência final. Porém, os resultados de adesão indicaram a perda de resistência na ligação da argamassa polimérica com a argamassa convencional a medida que a argamassa de cimento deteriora.

Sakonwan *et al.* (2014) estudou as propriedades físicas e elétricas dos compósitos gerados a partir da geopolimerização das cinzas volantes com elevado teor de cálcio provenientes da usina Mae Moh, situada na Tailândia. O tamanho médio das partículas de cinzas utilizadas foram de 23,5 μm e sua composição química na forma de óxido eram de 35,21% SiO_2 , 16,57% Al_2O_3 , 25,52% CaO , 13,66% Fe_2O_3 , 2,73% Na_2O e 6,31% de outros. O silicato de sódio com 32,39% de SiO_2 , 13,44% de Na_2O e 54,17% de H_2O , em peso, e soluções de NaOH foram utilizados como ativadores alcalinos. Foram utilizadas concentrações de NaOH de 8, 10, 12, 15 e 18 mol/L e na Figura 3 são apresentadas micrografias dessas pastas respectivamente. Sakonwan *et al.* conclui que o aumento da concentração do ativador alcalino proporcionou a geração de uma matriz mais densa e resistente devido a capacidade de dissolver as partículas de cinzas volantes que resultaram em uma melhor geopolimerização. As pastas com uma baixa quantidade de ativador alcalino apresentaram menor reatividade, apresentando partículas de cinzas que não reagiram conforme podem ser observadas na Figura 3.

Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura das pastas com cinzas com elevados teores de cálcio com diferentes teores do ativador alcalinor (8, 10, 12, 15 e 18 mol/L respectivamente)



Fonte: Sakonwan *et al.* (2014)

(a) pasta com solução de NaOH com concentração de 8 mol/L e (b) concentração de NaOH de 10 mol/L e (c) concentração de NaOH de 12 mol/L e (d) concentração de NaOH de 15 mol/L e (e) concentração de NaOH de 18 mol/L.

Os resultados de Sakonwan *et al.* (2014) mostraram que a concentração de NaOH teve influência significativa nas propriedades físicas e elétricas. As pastas com concentrações elevadas de NaOH mostrou um endurecimento e um ganho de resistência nas primeiras idades maior devido ao grau de geopolimerização. A

constante dielétrica e a condutividade também aumentaram com o aumento da concentração de NaOH.

Irfan *et al.* (2015) investigou estruturas geopoliméricas formados a partir de cinzas volantes ativadas com de hidróxido de sódio (NaOH). Analisou os efeitos da relação Na / Al e relação água / sólidos quanto a microestrutura e na força de adesão. A composição química da cinza em estudo na forma de óxido é composta por: SiO₂ (43,3%), Al₂O₃ (20,6%), Fe₂O₃ (12,5%), e CaO (11,1%). Doze diferentes formulações de geopolimeros foram produzidos variando a relação molar Na/Al (0,6-1,2) e a relação água sólido (0,3-0,36). Na Tabela 3 são apresentadas as relações utilizadas nas doze formulações denominadas AD 01-AD 12.

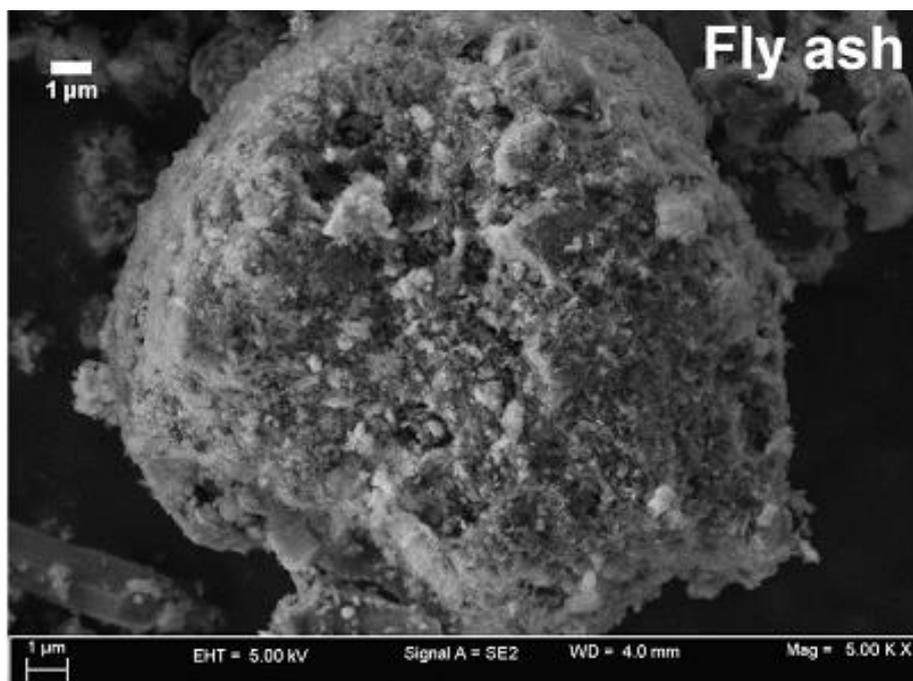
Tabela 3 - Relações das doze formulações de geopolimeros

Relação	AD 01	AD 02	AD 03	AD 04	AD 05	AD 06	AD 07	AD 08	AD 09	AD 10	AD 11	AD 12
Si/Al	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78
Na/Al	0,6	0,6	0,6	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2
Água/Sólido	0,3	0,33	0,36	0,3	0,33	0,36	0,3	0,33	0,36	0,3	0,33	0,36

Fonte: Irfan *et al.* (2015)

A microestrutura das cinzas utilizadas foi considerada porosa e composta por esferas de diferentes tamanhos conforme apresentado na Figura 4, o que segundo o autor favorecia o processo de geopolimerização.

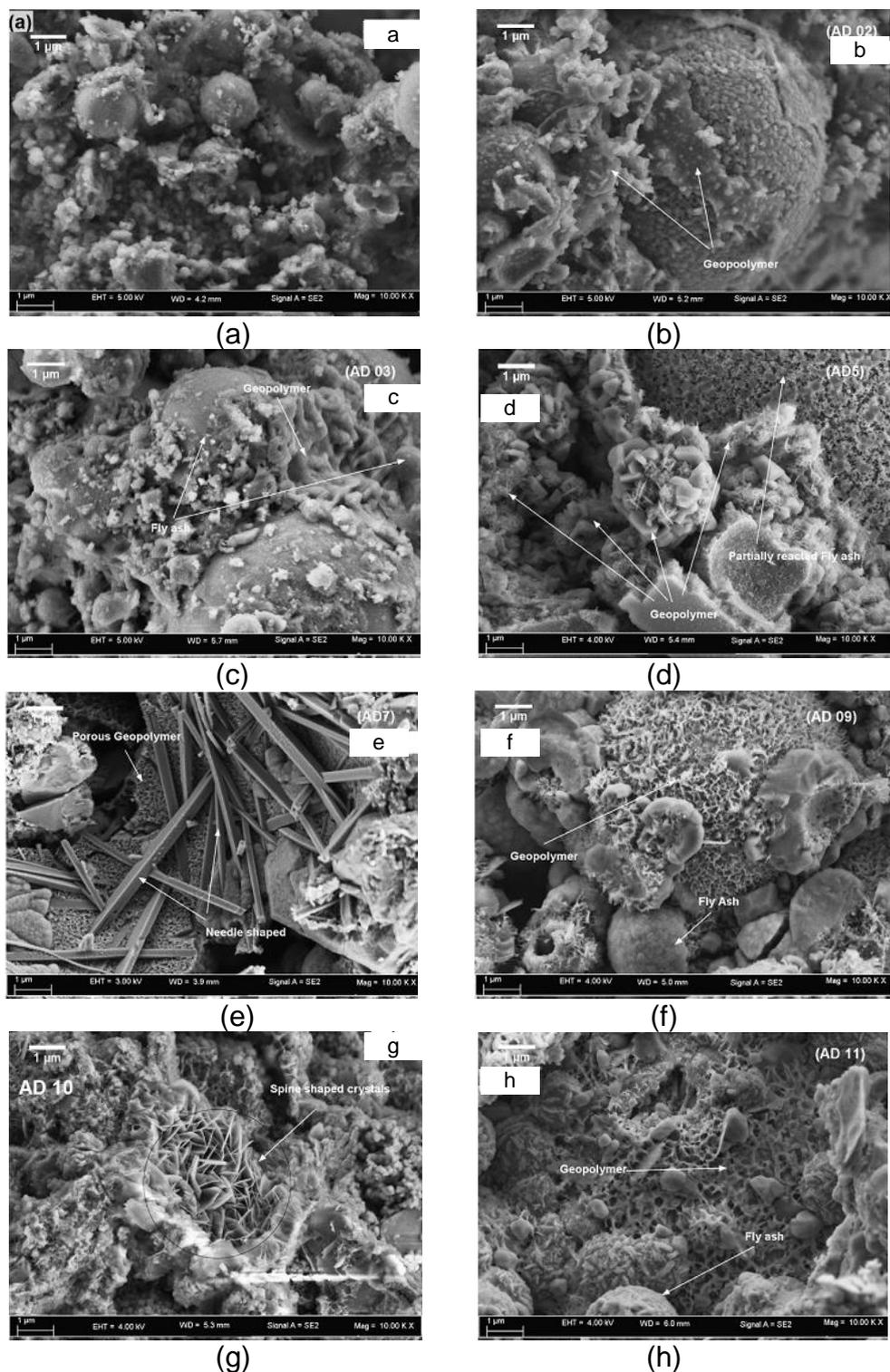
Figura 4 - Micrografia da cinza volante



Fonte: Irfan *et al.* (2015)

As imagens da microscopia eletrônica de varredura dos geopolímeros são mostradas na Figura 5. Nesse estudo foram encontrados diferentes tipos de morfologia, observou-se a presença de estruturas porosas, grãos de cinzas parcialmente reagidos e cristais na forma de escamas e agulhas. Observou-se de forma geral a presença de mesoporos na microestrutura do geopolímero estudado, com tamanho de poros entre 50-100nm.

Figura 5 - Micrografia eletrônica de varredura das estruturas encontradas nos geopolimeros



Fonte: Irfan *et al.* (2015)

(a) morfologia do geopolimero e (b) detalhe da formação geopolimérica e (c) cinzas volantes não reagidas e formações geopoliméricas e (d) formações geopoliméricas e grão de cinzas volantes grandes não reagidos e (e) estruturas na forma de agulhas e (f) cinzas volantes não reagidas e (g) estruturas na forma de escamas e (h) detalhe da formação geopolimérica.

Ma *et al.* (2016) investigou a transição de géis geopoliméricos amorfos em estruturas mais ordenadas avaliando a resistência à compressão e a microestrutura. Para esse trabalho o pesquisador utilizou como material fonte de alumínio e silício as cinzas volantes e a fim de corrigir os teores dos componentes necessários utilizou a escória de alto forno granulada. Adotou-se uma mistura de 80% de cinzas volantes e 20% de escória. Na Tabela 4 é apresentada a composição química na forma de óxido da cinza volante e da escória de alto forno. Utilizaram-se como ativador alcalino duas soluções, sendo uma de hidróxido de sódio e outra silicato de sódio na concentração de 12 mol/L.

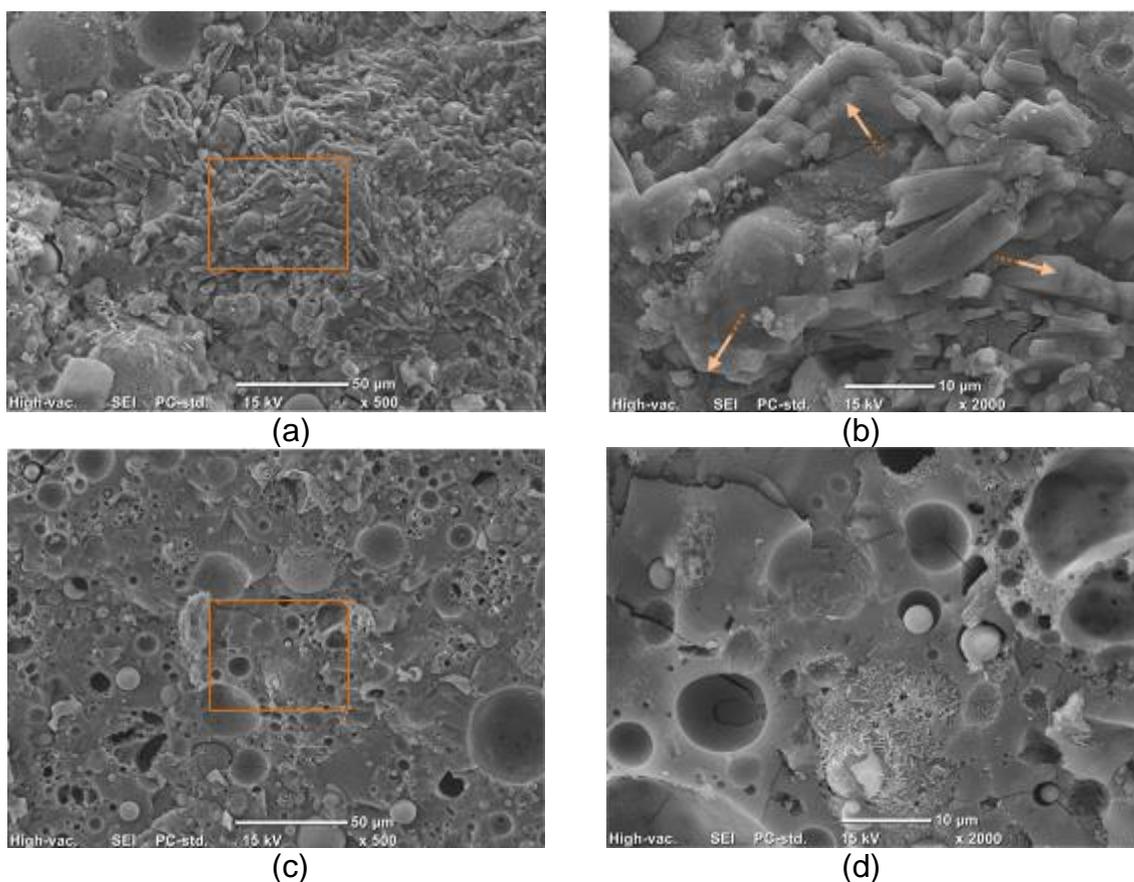
Tabela 4 - Composição química na forma de óxidos das cinzas volantes e escórias de alto forno

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂
Cinza volante	54,4	32,1	1,06	0,75	7,49	0,22	0,14	0,09	0,04	2,14
Escória de alto forno	33,4	14,4	43,02	6,1	0,7	0,34	0,23	0	0,6	0,6

Fonte: Ma *et al.* (2016)

Na Figura 6 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura da pasta geopolimérica estudada por Ma *et al.* (2016). Na Figura 6 (a, b) o autor observou a transição de géis amorfos em prismas retangulares fundidos e a partir da análise por difração de raios X pode concluir que são estruturas de cristais de analcima. Nas Figura 6 (c, d) foi observada a presença de poros e partículas que não reagiram.

Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura encontrada nos geopolímeros

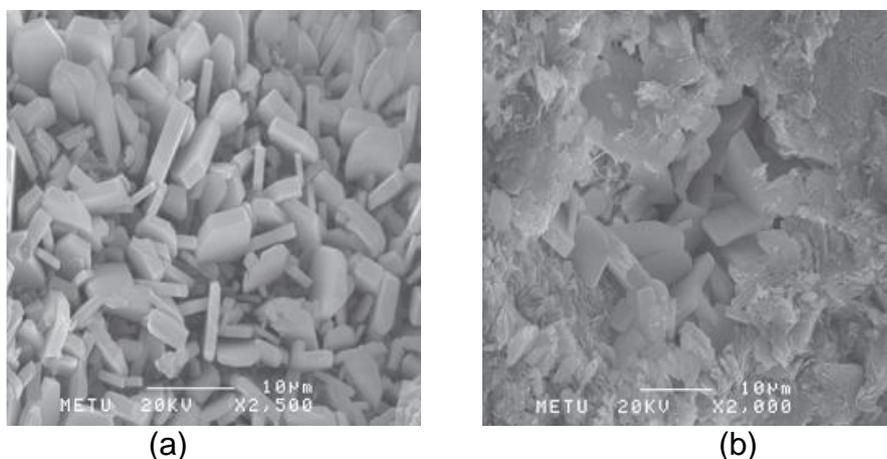


Fonte: Ma *et al.* (2016)

(a) transição de um gel amorfo em prismas retangulares e (b) transição de um gel amorfo em prismas retangulares e (c) superfície porosa e (d) superfície porosa.

Uzal *et al.* (2011) estudou as propriedades e microestrutura de cimentos compostos que contêm grande quantidade de zeólitas naturais na forma do mineral clinoptilolita. Foram feitas misturas contendo 55%, em peso, de um material contendo principalmente o mineral clinoptilolita. O pesquisador concluiu que as pastas de cimentos com adição de zeólitas naturais apresentam menores proporções de poros maiores que 50nm, quando comparados com as pastas de cimentos comuns e obteve resistência à compressão similar para as duas pastas. Na Figura 7 é apresentada a micrografia eletrônica de varredura das zeólitas naturais.

Figura 7 - Micrografia eletrônica de varredura das zeolitas naturais

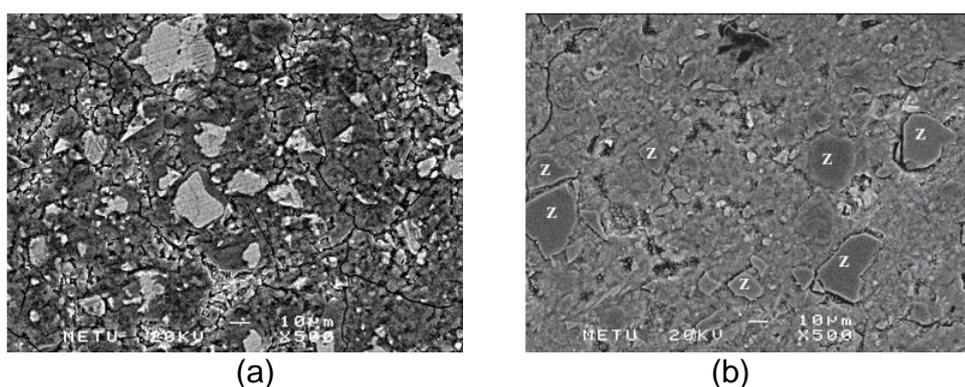


(a) Fonte: Uzal *et al.* (2011)

(a) zeolita natural na forma do mineral clinoptilolita (b) zeolita natural na forma do mineral clinoptilolita.

O autor conclui que cimento compostos que contém grandes quantidades de zeolitas naturais apresentaram inicio e fim de pega mais rápido do que o cimento Portland, esse fato pode estar relacionado à alta demanda de água com a adição das zeolitas. Na Figura 8 podem ser observada imagem de microscopias da pasta de cimento com zeolita, que apresentam cristais de zeolita aderidos à matriz geopolimérica.

Figura 8 - Micrografia eletrônica de varredura das pastas com zeolita



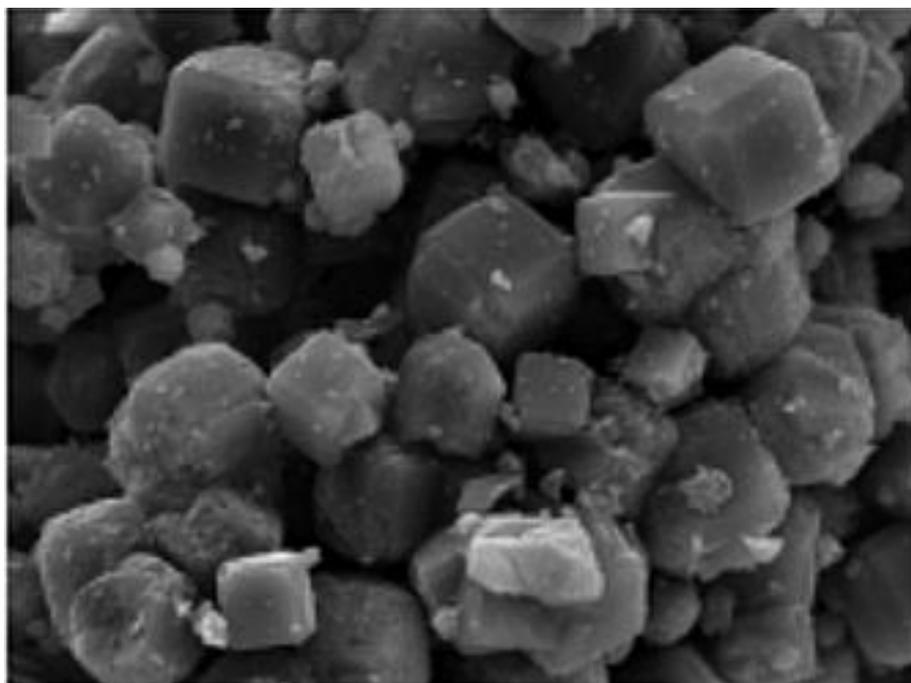
(a) Fonte: Uzal *et al.* (2011)

(a) pasta de cimento com zeolita aos 28 dias e (b) análise da composição química da pasta aos 28 dias, sinalizando a presença de zeolitas.

Silva *et al.* (2015) estudou a síntese da zeolita com elevado grau de ordem estrutural a partir de um rejeito de metacaulim, sendo esse composto basicamente por

caulinita. Na Figura 9 apresentam imagens das estruturas cúbicas encontradas de aproximadamente $5\mu\text{m}$ e ainda pode-se observar cristais sextavados típicos desses tipos de estrutura.

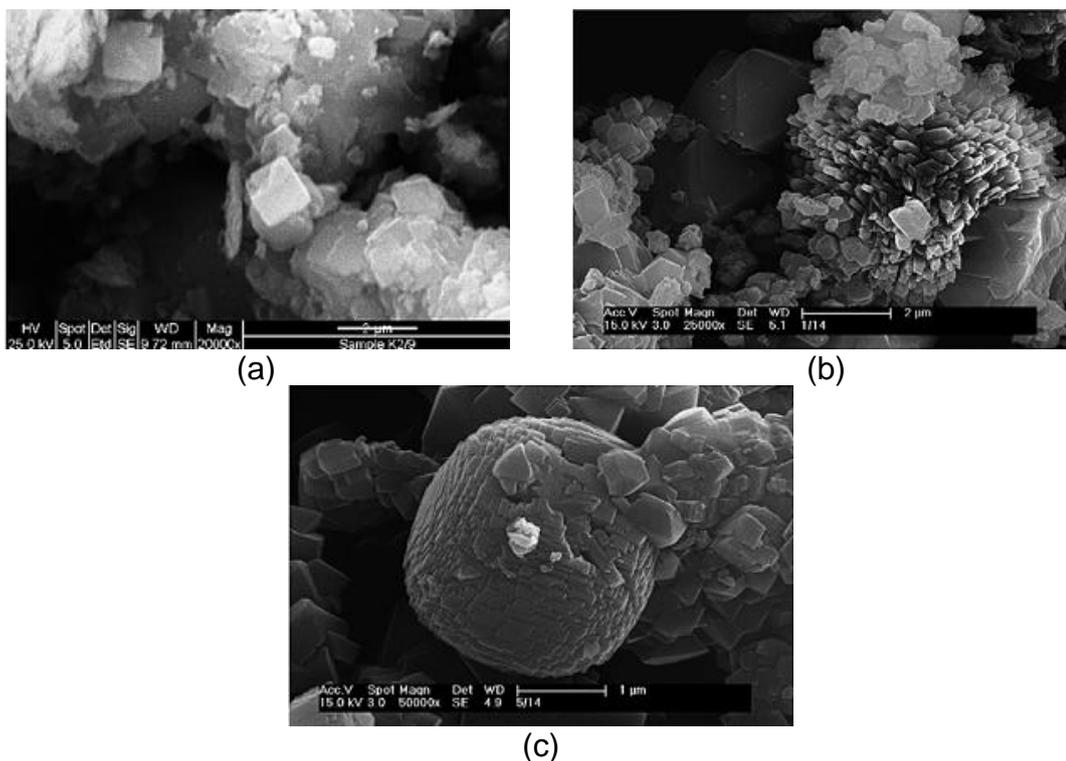
Figura 9 - Cubos de Zeolita gerados a partir da geopolimerização do metacaulim



Fonte: Silva *et al.*(2015)

Lapides *et al.* (2007) estudou as reações de geopolimerização utilizando metacaulim e sílica ativa em diferentes proporções e também observou a formação de estruturas cúbicas apresentadas na Figura 10.

Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura das pastas geopoliméricas



Fonte: Lapides *et al.* (2007)

(a) formação de zeolita e (b) formação de zeolita na forma de escamas e (c) formação de zeolitas sobre o grão de sílica ativa.

3.3.2 Compósitos ativados alcalinamente

As soluções ativadoras são constituídas de metal alcalino ou alcalino-terroso e classificados quanto a sua natureza (sais, hidróxidos, silicatos, aluminatos, aluminosilicatos, sulfatos). O mecanismo da ativação alcalina é composto das reações de destruição-condensação, que incluem a quebra das ligações da matéria-prima (unidades estruturais de estabilidade fraca), interação com as estruturas de coagulação e a criação de estruturas condensadas. Os produtos dessa reação (o principal deles é o gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H)) dependem também do ativador e da matéria-prima e do sistema (GLUKHOVSKY, 1980).

Segundo Torgal *et al.* (2008) o exato mecanismo da reação dos aglomerantes ativados alcalinamente ainda não está completamente entendido, embora isto dependa das características químicas e físicas da matéria-prima e dos ativadores

alcalinos. Apesar disto, muitos autores concordam que o processo consiste em um modelo de três passos: dissolução, orientação e endurecimento.

Chang (2003) demonstra que a concentração de ativadores alcalinos altera o tempo de reação, tanto inicial quanto final. Os compostos químicos normalmente utilizados na fabricação de argamassas e concretos álcali-ativados podem ser classificados em ativação por álcalis, ativação por sulfatos alcalinos e ativação mista.

No processo de ativação alcalina os componentes químicos dos reagentes e do ativador alcalino são de fundamental importância, além de outras variáveis que influenciam a reação. Dentre essas variáveis, a finura dos reagentes, o grau de cristalinidade, a razão molar entre os reagentes principais e o pH da solução alcalina (DONGXU *et al.*, 2002).

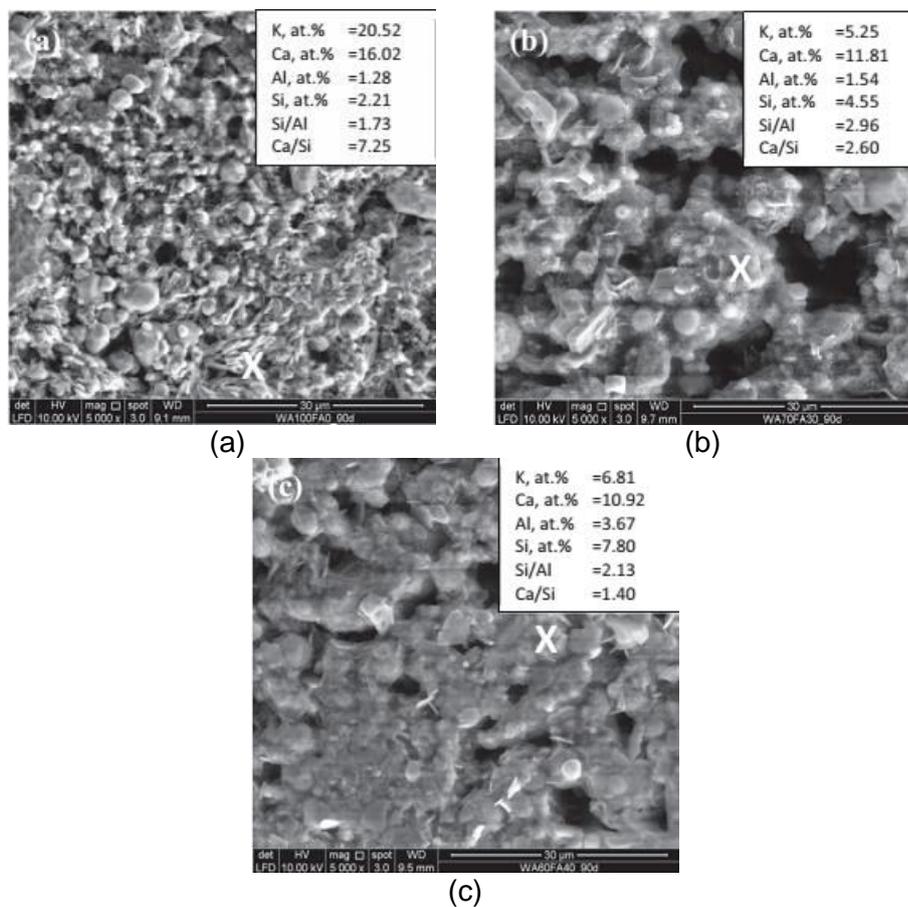
Um material com elevada porcentagem de óxido de cálcio ativado com soluções alcalinas de baixa ou média concentração (ou através de uma ativação cálcica), originam produtos de reação do tipo silicato de cálcio hidratado C-S-H. Assim o mecanismo de ativação alcalina visa a uma completa reorganização dos constituintes dos compostos originais durante a hidratação dos compósitos (TORRALBA *et al.*, 2008).

Cheah *et al.* (2015) estudou o comportamento mecânico e a microestrutura de compósitos a partir da hibridação de cinzas de madeira e cinzas volantes ativadas alcalinamente curada à temperatura ambiente. Os principais constituintes químicos das cinzas de madeira eram cálcio, potássio e magnésio que representavam respectivamente 61%, 12%, 8,7% da composição total. Já as cinzas volantes apresentaram como principais constituintes o silício, alumínio, ferro e cálcio que representavam respectivamente 43,2%, 17,6%, 13,7% e 11,3%. Foram moldados quatro diferentes proporções de cinzas de madeira e cinzas volantes, 100:0, 70:30, 60:40, 50:50. Foram observadas a formação de fases cristalinas de Arcanite (K_2SO_4), Calcita ($CaCO_3$), Hidrotalcita ($Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3(3H_2O)$), Quartzo (SiO_2), Hidroxiapatita ($Ca_4(PO_4)_3OH$), Merwinite ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$), Merwinite ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$), Portlandita ($Ca(OH)_2$), Periclase (MgO) e Tobermonita ($CaOSiO_2H_2O$) a partir da análise de difração por raios X. O melhor resultado de resistência à compressão da pasta foi de 18 MPa aos 28 dias de cura. Na Figura 11 pode-se observar a partir da

microscopia eletrônica de varredura com ampliações de 5000x e a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) a formação de uma rede geopolimérica altamente interligada, isso pode ser observado em todas as proporções. Nota-se também que a matriz é rica em potássio e cálcio e com relações de Si/Al e Ca/Si variadas.

Reig *et al.* (2013) avaliou as propriedades e microestrutura da pasta de resíduo de cerâmica de barro vermelho ativada alcalinamente. De acordo com o pesquisador a cerâmica vermelha constitui atualmente uma fração significativa dentre os resíduos gerados pela construção civil no mundo e em especial na Espanha. Os principais componentes químicos encontrados na composição do resíduo foram SiO₂ (49,9%), Al₂O₃ (16,6%), Fe₂O₃ (6,5%), CaO (9,7%), MgO (5,5%) Para esse trabalho o pesquisador produziu pastas e argamassas ativadas alcalinamente utilizando uma solução de hidróxido de sódio e silicato de sódio com concentrações de 2,5; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 e 10,0 mol/L,. A partir de ensaios de resistência mecânica obteve resultados de resistência à compressão da argamassa de 29,7 MPa aos 3 dias de cura até 50,2 MPa aos 7 dias de cura. Na Figura 12 é apresentado micrografias da superfície fraturada das pastas em estudo, sendo observada pelo autor a formação de diferentes morfologias. Observou-se uma microestrutura heterogênea contendo resíduos de cerâmica que não reagiram completamente, cristais na forma de agulhas. Reig *et al.* (2013) acredita que as partículas menores foram completamente dissolvidas pela solução alcalina e conclui que a alta concentração do íon Na⁺ corrobora para a produção de carbonato de sódio por carbonatação atmosférica.

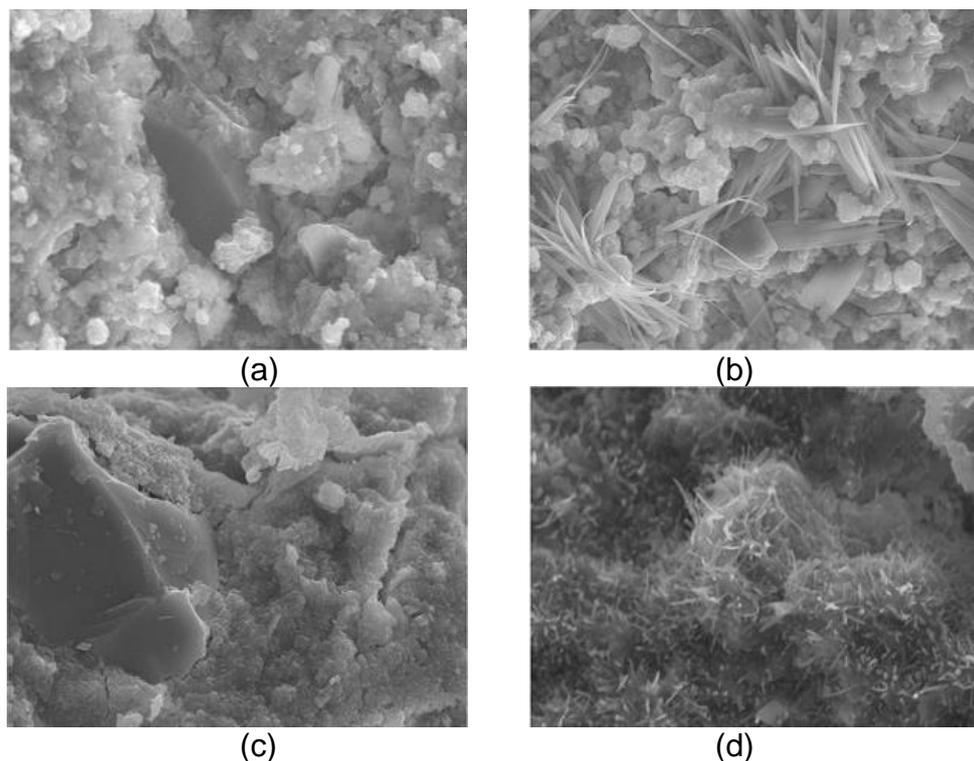
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura da pasta de cinzas de madeira e cinzas volantes ativadas alcalinamente



Fonte: Cheah *et al.* (2015).

(a) detalhe da composição química da matriz rica em K (b) f detalhe da composição química da matriz rica em Ca (c) detalhe da composição química da matriz rica em Ca.

Figura 12 - Micrografia da pasta de resíduo de cerâmica de barro vermelho

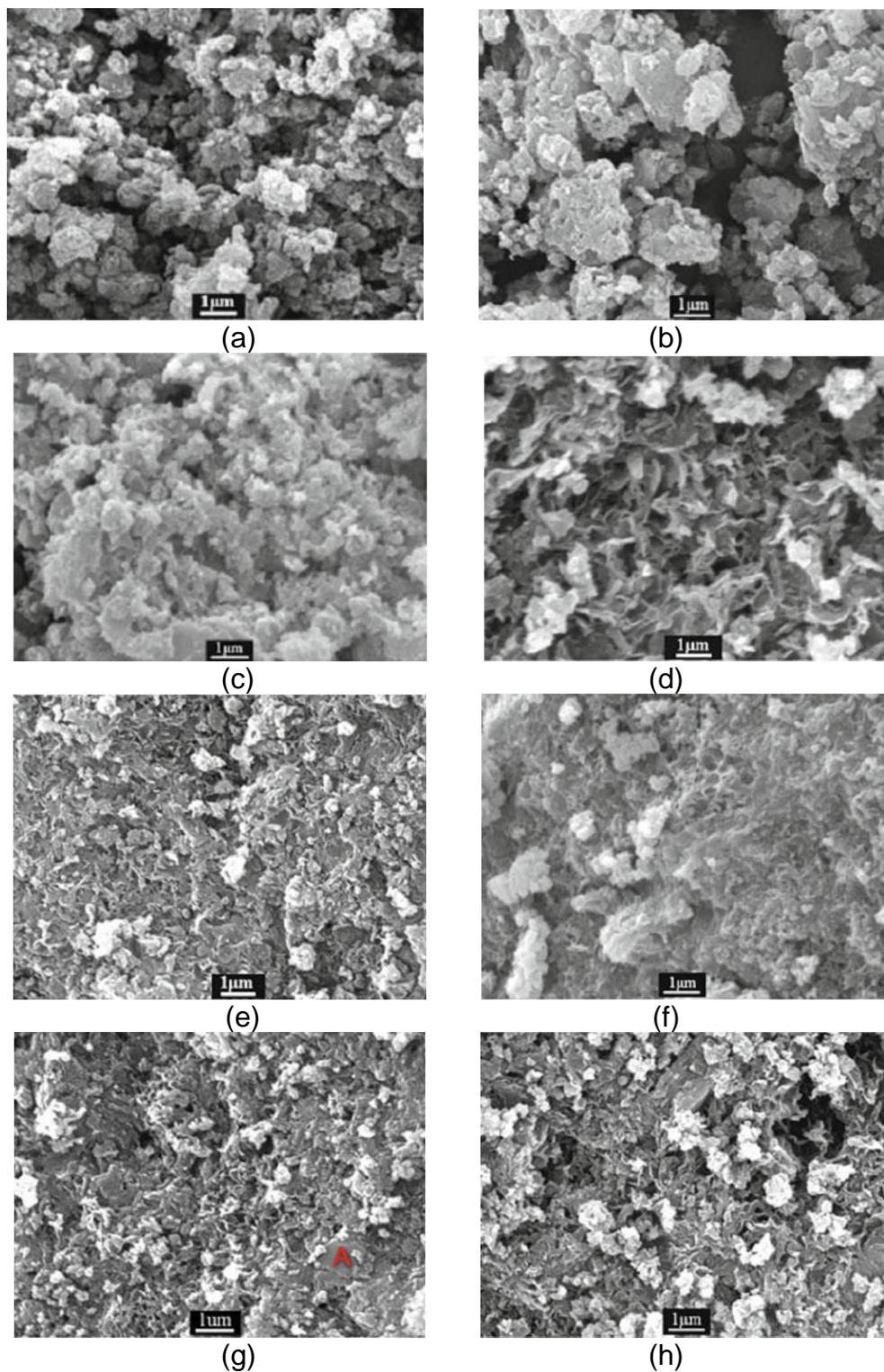


Fonte: Reig *et al.* (2013)

(a) superfície heterogênea e (b) detalhe da formação de estruturas na forma de agulhas (c) detalhe de constituintes não reagidos e (d) detalhe da formação de estruturas desorganizadas e pontiagudas.

Como citado anteriormente, o aglomerante em estudo não apresenta plenamente as características de um geopolímero e nem de compostos ativados alcalinamente encontrados na literatura. Dessa forma o estudo desenvolvido por Yongjia *et al.* (2014), que avalia silicatos hidratados de cálcio se mostrou importante. O pesquisador investigou o efeito da proporção de cálcio e silício na microestrutura de silicatos de cálcio sintetizados pela reação da sílica ativa e óxido de cálcio à temperatura ambiente. De acordo Yongjia *et al.* as estruturas de silicatos de cálcio hidratadas apresentam composições variadas sendo a razão CaO/SiO_2 um importante parâmetro que afeta a composição e a nano e micro estruturas. Foram produzidas pastas com diferentes razões de CaO/SiO_2 (0,6/0,8/1,0/1,3/1,5/1,7/2,0/3,0), sendo apresentadas respectivamente na Figura 13 micrografias das estruturas de silicatos de cálcio hidratados gerados a partir dessas proporções. De forma geral Yongjia *et al.* (2014) observou a formação de estruturas reticulares, aglomerações granulares de vários tamanhos que foram caracterizadas pelo autor como diferentes fases de silicatos de cálcio hidratados.

Figura 13 - Micrografia eletrônica de varredura das estruturas de C-S-H com diferentes relações de CaO / SiO₂



Fonte: Yongjia *et al.* (2014)

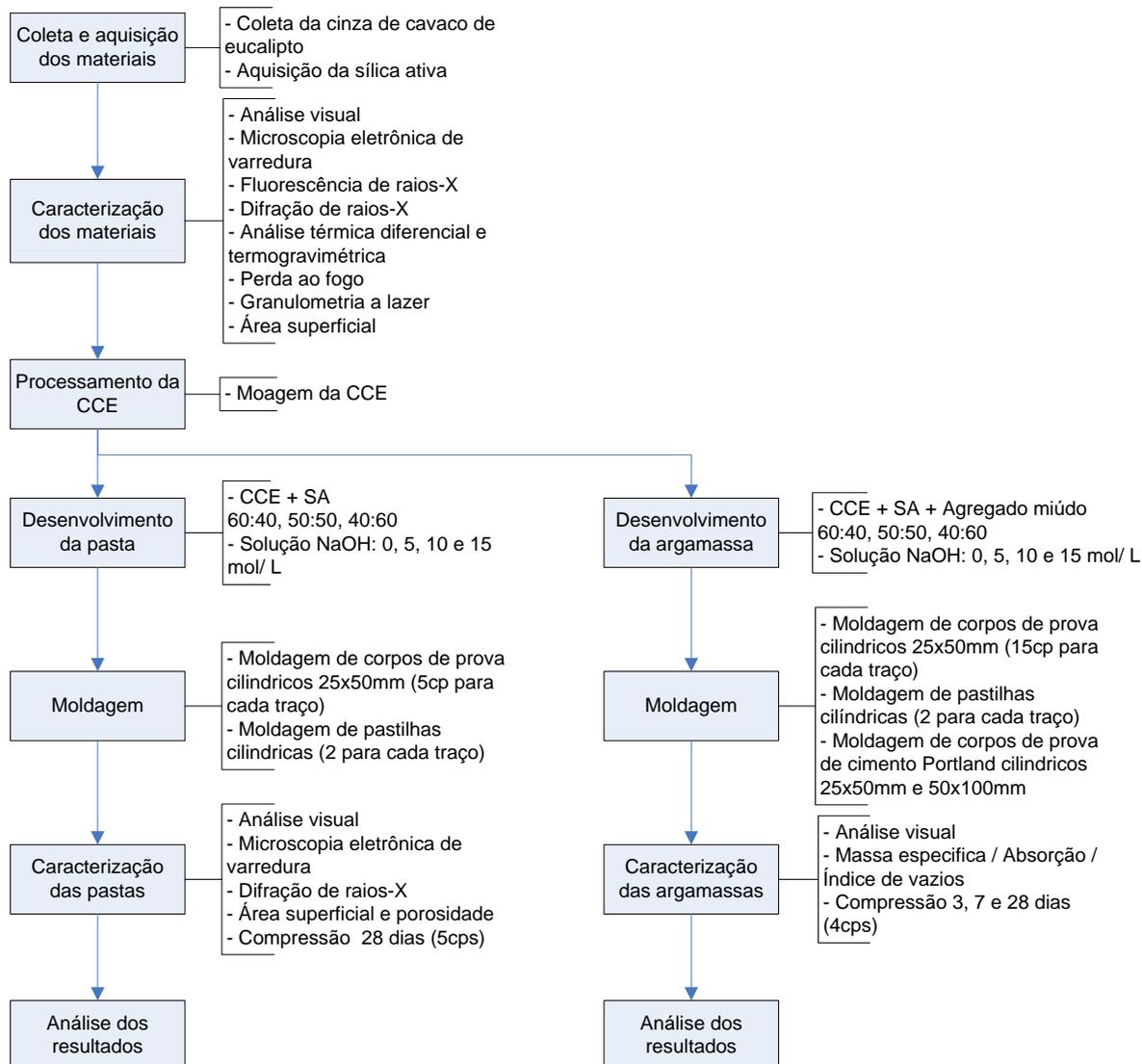
(a) razão de CaO/SiO₂ de 0,6 e (b) razão de CaO/SiO₂ de 0,8 e (c) razão de CaO/SiO₂ de 1,0 e (d) razão de CaO/SiO₂ de 1,3 e (e) razão de CaO/SiO₂ de 1,5 e (f) razão de CaO/SiO₂ de 1,7 (g) razão de CaO/SiO₂ de 2,0 e (h) razão de CaO/SiO₂ de 3,0.

Nesse contexto, não há um consenso no que diz respeito aos produtos formados nas reações de geopolimerização e nas reações de aglomerantes ativados alcalinamente. A comunidade acadêmica ainda discute quais são as melhores proporções dos constituintes, quais tipos e dosagens de ativadores alcalinos, condições de cura no que se refere à idade, umidade e a temperatura. Para tanto o presente trabalho pode ser uma alternativa possível para o desenvolvimento de um novo produto, ainda não estudado pela comunidade científica, podendo contribuir de forma significativa com o desenvolvimento sustentável.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para desenvolver um aglomerante de baixo carbono, os resíduos cinza de cavaco de eucalipto (CCE) e sílica ativa (SA) foram caracterizados fisicamente e quimicamente. Após a caracterização desses materiais, foram realizadas dosagens de pastas contendo diferentes proporções de CCE, SA e solução de hidróxido de sódio. As diferentes proporções de pastas foram caracterizadas a partir da análise visual, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, área superficial e porosidade e resistência à compressão. Foram realizadas dosagens das pastas com agregado miúdo (argamassas) para moldagens de corpos de prova para caracterização. As argamassas foram caracterizadas a partir da análise visual, ensaio de massa específica/ absorção/ índices de vazios e resistência à compressão. Na Figura 14 é apresentado o fluxograma experimental do trabalho.

Figura 14 - Fluxograma das atividades



Fonte: Próprio autor

4.1 Materiais utilizados

Os materiais utilizados nessa pesquisa estão listados na Tabela 5, onde podem ser observados os respectivos fornecedores, bem como a cidade de origem de cada material.

Tabela 5 - Insumos utilizados

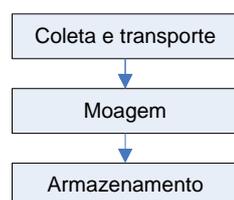
Material	Fornecedor	Origem
Cinzas de cavaco de eucalipto	Nestlé SA	Ibiá - MG
Sílica ativa	Tecnosil	Itupeva - SP
Hidróxido de sódio	Sigma Aldrich	Belo Horizonte - MG
Aditivo superplastificante	MC Bauchemie	Belo Horizonte - MG
Areia	Instituto de Pesquisas Tecnológicas	São Paulo - SP
Água	COPASA-MG	Belo Horizonte - MG

Fonte: Próprio autor

4.1.1 Cinza de cavaco de eucalipto

A utilização da cinza de cavaco de eucalipto (CCE) residual foi precedida de algumas etapas visando à preparação desse material. Essas etapas são ilustradas no fluxograma apresentado na Figura 15.

Figura 15 - Preparação da cinza de cavaco de eucalipto



Fonte: Próprio autor

As amostras de cinzas em estudo foram coletadas na planta industrial de Nestlé S/A, indústria do setor alimentício do município de Ibiá - Minas Gerais, Brasil. A Nestlé utiliza caldeiras com queima de lenha de Eucalipto em todas as suas unidades em

Minas Gerais, interior de São Paulo e demais regiões do Brasil. A caldeira utilizada na empresa emprega filtros tipo manga para recolhimento da CCE.

Os filtros mangas possuem cilindros que permitem a passagem do ar retendo as partículas sólidas. O processo de filtragem é a seco, assim a CCE não entra em contato com a água. Na Figura 16 é possível observar o ponto de coleta da CCE nos recipientes cilíndricos em aço acoplados abaixo da estrutura cônica (funil).

Figura 16 - Ponto de coleta da CCE



Fonte: Próprio autor

Após a coleta, a CCE residual foi condicionada em bobonas plásticas de polietileno impermeáveis a umidade com capacidade de 50 litros cada embalagem. Depois de moída, a CCE foi armazenada em embalagens plásticas impermeáveis a umidade com capacidade de 5 litros.

4.1.2 Sílica ativa

A sílica ativa adotada para o presente estudo é comercializada pela Tecnosil Indústria e Comércio de Materiais de Construção Ltda, com sede em São Roque da

Chave, Itupeva, São Paulo. O lote de fabricação é 0008234980, fabricado no dia 02 de abril de 2015 com validade até 22 de março de 2017. A embalagem da sílica ativa é em sacos de papel com peso líquido de 15 Kg. Na Tabela 6 são apresentadas as características físicas fornecidas pelo fabricante.

Tabela 6 - Características físicas da sílica ativa

Características Físicas	
Massa específica	2.220 Kg/m ³
Teor de SiO ₂	> 90%
Superfície específica (B.E.T)	~19.000 m ² ~/Kg
Formato da partícula	Esférico
Diâmetro médio da partícula	0,20 µm

Fonte: Tecnosil, 2015

4.1.3 Hidróxido de sódio

Adotou-se o ativador alcalino hidróxido de sódio na forma de micropérolas da fabricante SIGMA ALDRICH por ser comercializado no varejo e ter o seu custo baixo. A massa molar fornecida pelo fabricante é 40,0 g/mol e a concentração mínima é de 99,0%. Na Tabela 7 são apresentadas as propriedades físicas e químicas do ativador alcalino adotado.

Tabela 7 - Propriedades físicas e químicas do NaOH

Estado físico	Micropérolas
Cor	Branco
Odor	Inodoro
Ph	14 em 50g/L 20°C
Ponto de fusão	323°C
Densidade relativa	2,13 g/cm ³ a 20°C
Solubilidade em água	1.090 g/L a 20°C

Fonte: Sigma Aldrich, 2015

4.1.4 Aditivo superplastificante

O superplastificante sintético utilizado foi o MC POWERFLOW 1180 da marca MC - Bauchemie Brasil Indústria e Comércio Ltda. Na Tabela 8 são apresentadas as propriedades do superplastificante adotado para essa pesquisa.

Tabela 8 - Propriedades do Superplastificante MC- POWERFLOW 1180

Características	Valor/descrição
Densidade (g/cm ³)	1,09
Dosagem recomendada (%)	0,2 a 5,0
Teor de Cloretos (%)	<0,1
Teor de Álcalis (%)	<1,0
Tipo do Produto	Superplastificante
Estado	Líquido
Cor	Marrom

Fonte: MC - Bauchemie, 2015

4.1.5 Areia normal

O agregado miúdo utilizado nessa pesquisa foi a areia normal adquirida junto ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). A produção de areia normal obedece à norma NBR 7214 (ABNT, 2015). Foram utilizadas as areias classificadas em quatro frações granulométricas, ou seja, material retido entre peneiras de abertura nominal de 2,4 mm e 1,2 mm (grossa); 1,2 mm e 0,6 mm (média grossa); 0,6 mm e 0,3 mm (média fina) e 0,3 mm e 0,15 mm (fina).

4.1.6 Água

A água utilizada foi proveniente do abastecimento local, fornecida pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA). Os experimentos foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia e Transportes do CEFET-MG.

4.2 Métodos

O presente estudo foi dividido em três etapas. Primeiramente, as cinzas foram preparadas, sendo submetidas ao processo de cominuição no moinho de alto desempenho. Posteriormente, foi realizada a caracterização física e química das cinzas e da sílica, em seguida foram moldados os corpos de prova das pastas e das argamassas e realizados os ensaios pertinentes.

4.2.1 Moagem da cinza de cavaco de eucalipto

Em uma tentativa de produzir um aglomerante alternativo com a utilização da cinza de cavaco de eucalipto que apresente resultados mecânicos e propriedades físicas semelhantes ou melhores do que o cimento Portland, foi proposta a técnica de moagem com o objetivo de aumentar o potencial reativo da cinza devido ao aumento da área superficial específica do material de origem. Com a finalidade de se obter uma granulometria adequada, similar aos aglomerantes ou pozolanas ou mesmo de preenchimento (filler), realizou-se um estudo inicial para determinar o tempo de moagem necessário. Para tanto, amostras de CCE residual foram submetidas a diferentes parâmetros de moagem. A CCE foi submetida ao processo de moagem com o tempo de 10 e 20 minutos com esferas de diâmetros 10, 15 e 20 mm na velocidade de 300 rpm a fim de compreender a influência dos parâmetros, tempo de moagem e diâmetro das esferas na granulometria da CCE.

A moagem da cinza foi realizada no laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Tecnologia dos Materiais do Departamento de Engenharia de Transportes (DET) do CEFET-MG, com a utilização de um moinho de esferas planetário de alto desempenho, apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Moinho planetário



Fonte: Próprio autor

O moinho planetário utilizado é da marca FRITSCH modelo Pulverisette 5, composto por quatro recipientes de moagem com capacidade máxima de 2000 ml, sendo 500 ml por recipiente. Basicamente, o método de funcionamento do moinho planetário é o esmagamento pelo impacto de alta energia das esferas de moagem em conjunto com o atrito entre as esferas e a parede do recipiente de moagem proporcionado pela rotação dos recipientes em torno do seu próprio eixo em conjunto com a rotação do eixo principal. Na Figura 18 são apresentados os acessórios do moinho: a trava de segurança, o recipiente de moagem com as esferas de moagem e a tampa do recipiente de moagem com o anel de vedação respectivamente.

As esferas utilizadas são compostas por óxido de Zircônio, 94,2% ZrO_2 , com densidade de $5,7 \text{ g/cm}^3$. Esse modelo de moinho possibilita um processo de cominuição de alto desempenho em um curto período de tempo, podendo-se ser justificado pelo seu método de funcionamento.

Figura 18 - Recipientes de moagem



Fonte: Próprio autor

4.2.2 Caracterização da cinza de cavaco de eucalipto e sílica ativa

A cinza de cavaco de eucalipto e a sílica ativa foram caracterizadas física e quimicamente a fim de compreender a composição química, morfologia, reatividade e possibilitar o entendimento de prováveis reações químicas e físicas do aglomerante de baixo carbono.

4.2.2.1 Análise visual

Nesse estudo adotou-se o ensaio visual por ser o mais simples dos métodos não destrutivos que se pode realizar em uma amostra. A partir desse ensaio caracterizou-se a macroestrutura e coloração dos resíduos. A caracterização foi determinada por análise visual cujas imagens foram registradas com uma máquina fotográfica da marca Canon, modelo EOS REBEL T3. A máquina fotográfica foi configurada para a melhor qualidade de imagem e flash luminoso automático.

4.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para essa pesquisa utilizou-se dois modelos de microscópios eletrônicos de varredura (MEV). Foi utilizado um MEV Shimadzu e análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG e o Microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo da marca Hitashi, modelo TM 3000 no laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Tecnologia dos Materiais do Departamento de Engenharia de Transportes (DET) do CEFET-MG.

Algumas amostras foram analisadas no Microscópio eletrônico de varredura (MEV), com a finalidade de observar a morfologia das partículas a partir de imagens de alta ampliação e resolução. Essas foram analisadas inicialmente pelo Microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo da marca Hitashi, modelo TM 3000, com detectores de elétrons retroespalhados. Sendo esse equipamento compacto e de fácil operação conforme apresentado na Figura 19. Esse equipamento possui capacidade de ampliação de até 30 mil vezes e aceleração variável (5kV e 15kV).

Figura 19 - Microscópio Eletrônico de Varredura - Hitashi



Fonte: Próprio autor

As amostras foram analisadas no Microscópio eletrônico de varredura (MEV), com a finalidade de observar a morfologia das partículas a partir de imagens de alta ampliação e resolução e compreender a composição química pontual das amostras.

A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV foi adotada para a caracterização de materiais, pois permite identificar a composição de sua amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem. Para tanto foi utilizado o MEV Shimadzu e análise de EDS com os parâmetros de operação do MEV: corrente de filamento de 30 mA, tensão de 25 kV e metalização das amostras com ouro apresentado na Figura 20.

Figura 20 - Microscópio Eletrônico de Varredura - Shimadzu



Fonte: Próprio autor

4.2.2.3 Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva

Os resíduos foram caracterizados por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX). A fluorescência foi obtida pelo método do pó em um equipamento EDX – 720 SHIMADZU do laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG conforme apresentado na Figura 21. Esse ensaio foi utilizado com objetivo de determinar qualitativamente e semi-quantitativamente quais elementos químicos estão presentes nos materiais em estudo.

Figura 21 - Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva



Fonte: Próprio autor

4.2.2.4 Difração de Raios X

A partir do ensaio de difração de raios X (DRX) buscou-se a identificação mineralógica dos constituintes cristalinos que compõem os resíduos CCE e SA. As fases cristalinas foram identificadas a partir da conferência e comparação com as difrações padrões, uma vez que na maioria dos sólidos, os átomos se orientam em planos cristalinos separados por distâncias da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda de raios X. Utilizou-se o equipamento da marca SHIMADZU, modelo XRD-7000, do laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG conforme apresentado na Figura 22. Foi utilizado um tubo de raios X de cobre (Cu) com tensão de 40,0 kV e corrente elétrica de 30,0 mA com varredura por passo de $0,02\theta$ variando de 4 a 82° na velocidade de 5 s/passo.

Figura 22 - Difratormetro de raios X



Fonte: Próprio autor

A amplitude e quantidade dos picos indicam a tendência cristalina ou amorfa da amostra. O ensaio possibilita uma medida qualitativa a partir da identificação dos constituintes da amostra.

Para analisar os difratogramas gerados nos ensaios foi utilizada a versão demonstrativa do software Match! e o banco de dados Crystallography Open Database Inorganic, revisão 173445 de 04 de janeiro de 2016 (COD-Inorg REV173445 2016.01.04). Foi realizado refinamento de fase pelo método Rietveld e para isso foi utilizado o software FullProf. Para a escolha das fases presentes foram utilizados como referência os resultados de composição química qualitativa/semi quantitativa obtidos pelos ensaios de EDS e EDX.

4.2.2.5 Análise térmica diferencial e termogravimétrica

Para o ensaio de análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA-TGA), as amostras do resíduo CCE foram analisadas no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Química do CEFET-MG no analisador térmico da marca SHIMADZU DTA – 60H. Esse ensaio foi proposto com o objetivo de compreender a variação da massa da amostra de CCE em relação a temperatura e o tempo em um ambiente controlado. Os parâmetros de ensaio para as amostras foram: taxa de aquecimento 5°C/min, temperatura máxima 1200°C, atmosfera utilizada de nitrogênio, fluxo de gás 50 ml/min apresentado na Figura 23.

Figura 23 - Analisador térmico diferencial e termogravimétrico



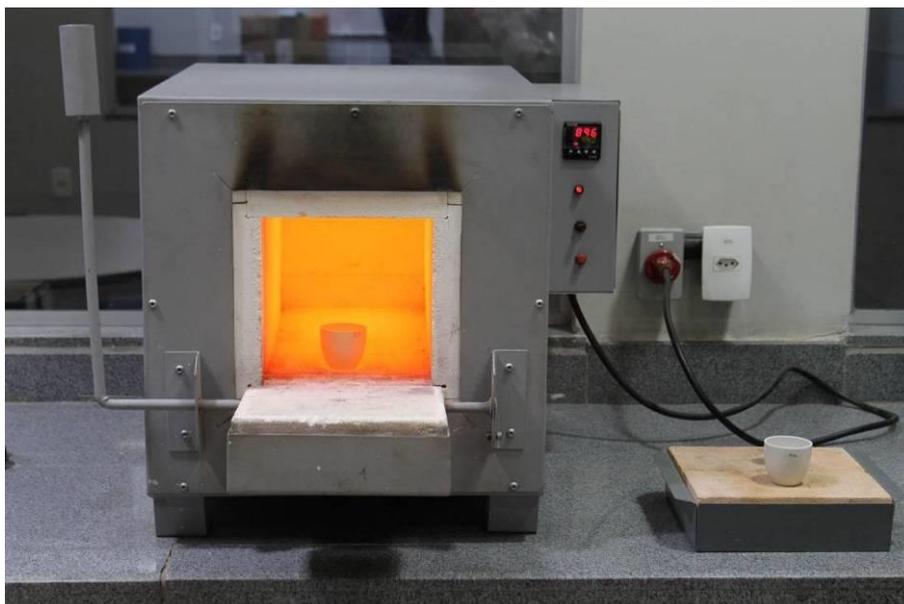
Fonte: Próprio autor

De maneira geral, a análise termogravimétrica consiste no estudo da decomposição de determinado material em um ambiente controlado, onde ocorre o aumento da temperatura a uma taxa controlada. As informações acerca da decomposição são obtidas através da perda de massa da amostra nos diferentes estágios de temperatura. A análise através da forma gráfica pode ser obtida através de duas curvas, a curva perda de massa x temperatura e a curva variação de energia x temperatura. Uma vez conhecida as temperaturas características segundo as quais ocorre a decomposição das fases que compõe o material estudado. Essa técnica foi empregada a CCE de modo a caracterizar a sua composição química indiretamente e compreender a decomposição desses materiais.

4.2.2.6 Perda ao fogo

O ensaio de perda ao fogo foi feito nas CCE a fim de se obter a perda de massa da cinza de cavaco de eucalipto após aquecimento em forno mufla a 950°C. O ensaio foi realizado no Laboratório de tratamento térmico do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. Para esse ensaio adotou-se a NBR NM 18 (ABNT, 2012), determinação de perda ao fogo, tendo o cimento Portland como referência. O método executivo descrito em norma determina colocar 10g de amostra em um cadinho de porcelana e calcinar em forno mufla à temperatura de $(950 \pm 50)^\circ\text{C}$, por 20 minutos (Figura 24). Logo após os 20 minutos, o cadinho de porcelana foi resfriado naturalmente, logo após pesado e voltou para o processo de calcinação em períodos de 5 minutos até obter massa constante.

Figura 24 - Forno mufla utilizada para o ensaio de perda ao fogo



Fonte: Próprio autor

4.2.2.7 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi analisada, com a utilização do equipamento Cilas 1090 Laser Particle Size Analyzer, do laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, Campus I conforme apresentado na Figura 25. O equipamento é composto por um sistema de dispersão e um sistema focal. O raio laser emitido varia sua difração conforme o tamanho das

partículas da amostra dispersa no líquido. Buscou-se como resultados os diâmetros que correspondem à distribuição acumulada em 10%, 50% e 90%, além do diâmetro médio. Para o ensaio foi utilizado ultrassom durante 240 segundos para dispersar a amostra e grau de obscuração de 15%. Esse ensaio objetivou a caracterização dos materiais a partir da distribuição granulométrica e do diâmetro médio.

Figura 25 - Granulometro por difração de raio laser



Fonte: Próprio autor

4.2.2.8 Área superficial específica

As amostras de cinza de cavaco de eucalipto e sílica ativa foram submetidas ao ensaio de área superficial específica por adsorção gasosa a fim de conhecer a área superficial específica de cada material. O método Brunauer, Emmett e Teller (BET) é amplamente utilizado para determinação da área de superfície específica de materiais sólidos, especialmente materiais com poros abertos (BRUNAUER *et. al*, 1938). O método de BET tem sido utilizado para determinação da área específica de materiais porosos, pelo acompanhamento da adsorção sob condições controladas (CAVALCANTE, 1998). O ensaio foi realizado com o equipamento NOVA 2200 e da marca Quantachrome apresentado na Figura 26, sendo os cálculos realizados automaticamente pelo *software*. Quantachrome NovaWin. Utilizou-se a célula com

bulbo de 9 mm conforme apresentado na Figura 27. As amostras foram tratadas termicamente durante 60 minutos a 100°C e o gás utilizado com adsorbato foi o nitrogênio. Foi utilizada a metodologia para a determinação da área superficial específica da *Density Functional Theory* (DFT).

Figura 26 - Analisador de área superficial específica por adsorção gasosa



Fonte: Próprio autor

Figura 27 - Célula com bulbo



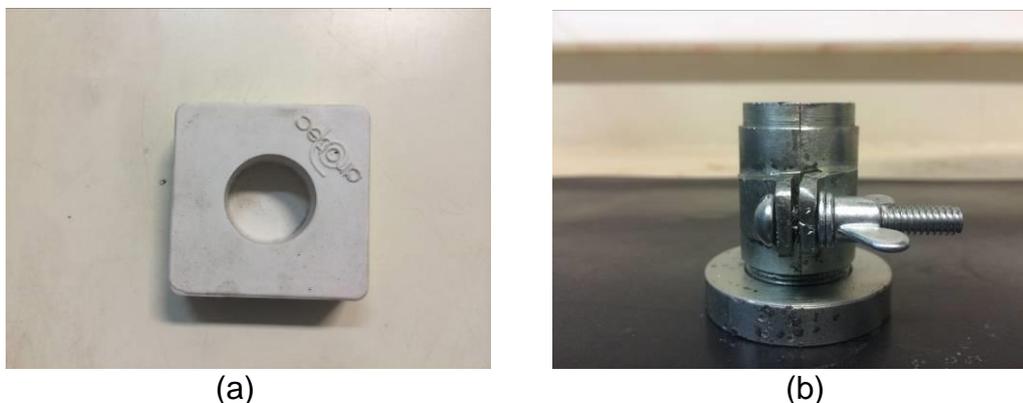
Fonte: Próprio autor

4.2.3 Dosagem

Após o estudo de caracterização das matérias-primas, foi possível o conhecimento da composição química, área superficial e morfologia dos grãos destes materiais. De posse destes dados e após estudo minucioso das literaturas nacional e internacional, foi dado o início ao estudo de dosagem.

Foram confeccionadas pastas e argamassas dos aglomerantes alternativos com água ou solução de hidróxido de sódio em diferentes proporções. Para a moldagem dos corpos de prova das pastas foram utilizados moldes de silicone com diâmetro de 30mm e altura de 20mm (Figura 28a) e moldes de aço com diâmetro de 25mm e altura de 50mm (Figura 28b). Para a moldagem das argamassas foram utilizados moldes de aço com diâmetro de 25mm e altura de 50mm (Figura 28b). As moldagens foram realizadas no laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Tecnologia dos Materiais do Departamento de Engenharia de Transportes do CEFET-MG.

Figura 28 - Moldes dos corpos-de-prova



Fonte: Próprio autor

(a) molde de silicone e (b) molde de aço para argamassa.

A NBR 7215 (ABNT, 1996) que regulamenta a determinação da resistência à compressão do cimento Portland, prevê moldagens de corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 50mm e altura de 100mm. A escolha dos moldes cilíndricos de aço com diâmetro de 25mm e altura de 50mm, diferentemente do que preconiza a NBR 7215 (ABNT, 1996), foi devido a dificuldade na produção das soluções de NaOH em

quantidades elevadas. A escolha se pautou na relação entre altura e diâmetro igual a 2, acredita-se que a manutenção da relação altura/diâmetro garantirá parâmetros de comparação.

Por outro lado, a redução das dimensões dos moldes pode dificultar os processos de moldagens e adensamento das argamassas. Para verificar a influência das dimensões dos moldes no adensamento foram moldados corpos de prova de argamassa de cimento Portland em moldes cilíndricos com diâmetro de 50mm e altura de 100mm e cilíndricos com diâmetro de 25mm e altura de 50mm. Para esse a moldagem desses corpos-de-prova foi usada a proporção de materiais da NBR 7215 (ABNT, 1996) e ambos tiveram as suas resistências à compressão e absorção de água avaliadas. Essas duas propriedades, resistência à compressão e absorção de água, foram escolhidas por serem propriedades diretamente influenciadas pelo processo de moldagem e acredita-se que será possível avaliar influência das dimensões dos moldes.

4.2.3.1 Dosagem das pastas

Com o objetivo de compreender as características da superfície das pastas e o comportamento mecânico de resistência à compressão foram moldadas pastilhas cilíndricas para serem submetidas ao MEV e corpos de prova cilíndricos. Para cada proporção moldou-se cinco corpos de prova cilíndricos e duas pastilhas. Na Tabela 9 é apresentado as proporções de materiais, CCE(%), SA(%), NaOH(mol/L) e o fator solução/ligante para cada pasta. Realizou-se a moldagem com o auxílio de um misturador mecânico. Inicialmente colocou-se na cuba do misturador mecânico toda a quantidade de CCE e SA e realizou-se a mistura manual com o auxílio de uma espátula durante 30 segundos, logo após adicionou-se a água ou solução de NaOH e misturou-se mecanicamente durante 1 minutos. Após esse tempo desligou-se o misturador e com o auxílio de uma espátula, durante 15 segundos retirou-se a pasta que ficou aderida às paredes da cuba que não foram suficientemente misturadas. Imediatamente após esse intervalo, ligou-se o misturador por mais 1 minuto.

Tabela 9 - Proporções de materiais para as pastas

Proporção	CCE (%)	SA (%)	Concentração solução NaOH (mol/L)	Fator solução/aglomerante
60CCE40SA 0mol/L	60	40	0	0,5
50CCE50SA 0mol/L	50	50	0	0,5
40CCE60SA 0mol/L	40	60	0	0,5
60CCE40SA 5mol/L	60	40	5	0,5
50CCE50SA 5mol/L	50	50	5	0,5
40CCE60SA 5mol/L	40	60	5	0,5
60CCE40SA 10mol/L	60	40	10	0,5
50CCE50SA 10mol/L	50	50	10	0,5
40CCE60SA 10mol/L	40	60	10	0,5
60CCE40SA 15mol/L	60	40	15	0,5
50CCE50SA 15mol/L	50	50	15	0,5
40CCE60SA 15mol/L	40	60	15	0,5

Fonte: Próprio autor

4.2.3.2 Dosagem das argamassas

Para simular o uso do aglomerante de baixo carbono e o seu comportamento no desenvolvimento de concretos foram desenvolvidas argamassas na mesma relação entre aglomerante e agregado (Aglomerante/agregado = 1:3) e fator água e aglomerante (Água ou Solução/aglomerante = 0,5) da argamassa padrão da NBR 7215 (ABNT, 1996), que tem como objetivo determinar a resistência à compressão do cimento Portland. Na Tabela 10 são apresentadas as proporções de materiais utilizados, sendo a CCE (%), SA (%), NaOH (mol/L), o fator solução/aglomerante e o fator aditivo plastificante. A dosagem do plastificante variou de modo a possibilitar o nivelamento da trabalhabilidade entre as proporções. Sendo que quanto maior o teor de SA maior o índice de plastificante. Para cada traço moldou-se quinze corpos de prova cilíndricos de dimensões 25 mm X 50 mm e duas pastilhas, totalizando assim 204 corpos de prova. A fim de compreender o comportamento mecânico da argamassa, foram ensaiados a resistência à compressão nas idades de 3, 7 e 28 dias. Realizou-se a moldagem com o auxílio de um misturador mecânico. Inicialmente colocou-se na cuba do misturador mecânico toda a quantidade de CCE e SA e areia, realizou-se a mistura manual com o auxílio de uma espátula durante 30 segundos, logo após adicionou-se a solução de NaOH e misturou-se

mecanicamente durante 1 minutos. Após esse tempo desligou-se o misturador e com o auxílio de uma espátula durante 15 segundos retirou-se a pasta que ficou aderida às paredes da cuba que não foram suficientemente misturadas. Imediatamente após esse intervalo, ligou-se o misturador por mais 1 minuto.

Tabela 10 - Proporções de materiais das argamassas

Proporção	CCE (%)	SA (%)	Concentração solução NaOH (mol/L)	Fator água ou solução/aglomerante	Fator Plastificante/aglomerante
60CCE40SA 0mol/L	60	40	0	0,5	0,012
50CCE50SA 0mol/L	50	50	0	0,5	0,016
40CCE60SA 0mol/L	40	60	0	0,5	0,018
60CCE40SA 5mol/L	60	40	5	0,5	0,012
50CCE50SA 5mol/L	50	50	5	0,5	0,016
40CCE60SA 5mol/L	40	60	5	0,5	0,018
60CCE40SA 10mol/L	60	40	10	0,5	0,012
50CCE50SA 10mol/L	50	50	10	0,5	0,016
40CCE60SA 10mol/L	40	60	10	0,5	0,018
60CCE40SA 15mol/L	60	40	15	0,5	0,012
50CCE50SA 15mol/L	50	50	15	0,5	0,016
40CCE60SA 15mol/L	40	60	15	0,5	0,018

Fonte: Próprio autor

4.2.4 Caracterização dos compósitos

4.2.4.1 Análise visual

O ensaio visual dos compósitos foi realizado no laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Tecnologia dos Materiais do Departamento de Engenharia de Transportes (DET) do CEFET-MG. A partir desse ensaio pode-se caracterizar a macroestrutura e coloração das pastas e das argamassas. A caracterização foi determinada por análise visual cujas imagens foram registradas com uma máquina fotográfica da marca Canon, modelo EOS REBEL T3. A máquina fotográfica foi configurada para a melhor qualidade de imagem e flash luminoso automático.

Utilizou-se a análise visual como um dos critérios para a determinação das proporções ótimas dos constituintes. Antes da ruptura de cada corpo-de-prova, nas idades de 28 dias para as pastas e 3, 7, e 28 dias para argamassa, foi feita a análise

visual para a verificação da existência ou não de eflorescências, reações expansivas e baixa resistência à abrasão superficial.

4.2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

Foram realizadas imagens por microscopia eletrônica de varredura nas pastas com o objetivo de compreender a morfologia superficial. A microscopia foi realizada com o auxílio do Microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo da marca Hitashi, modelo TM 3000 no laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Tecnologia dos Materiais do Departamento de Engenharia de Transportes do CEFET-MG. As pastilhas e os fragmentos dos corpos de prova rompidos no ensaio de resistência à compressão das pastas foram submetidos ao MEV. As pastilhas receberam o processo de preparação superficial a fim de regularizar a superfície. Na Figura 29 é apresentado uma comparação entre uma pastilha que não recebeu o tratamento superficial (esquerda) e outra com o tratamento superficial (direita). Tal preparação superficial ocorreu no laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, com a utilização de lixas d'água abrasivas de diferentes grãos, P180, P240 e P400.

Figura 29 - Comparação entre uma pastilha sem o tratamento e outra com o tratamento superficial



Fonte: Próprio autor

4.2.4.3 Difração de raios X

O ensaio de difração de raios X foi realizado com as pastas com objetivo de avaliar e comparar a formação de diferentes fases cristalinas a partir da modificação dos constituintes das pastas. O ensaio foi realizado no mesmo equipamento utilizado para a caracterização da CCE e da SA.

Para a preparação das amostras para esse ensaio realizou-se o processo de cominação utilizando o moinho de bolas planetário de alto desempenho. Foram colocados 150 g de fragmentos dos corpos de prova rompidos no ensaio de resistência à compressão em cada recipiente de moagem e 12 esferas com diâmetro de 20 mm, conforme Figura 30. O processo de cominuição teve duração de 10 minutos e o equipamento foi configurado com a rotação de 300 rpm.

Figura 30 - Preparação das amostras para o ensaio de difração de raios X



Fonte: Próprio autor

Após o processo de cominuição, os fragmentos das pastas se apresentaram na forma de pó, dessa maneira foram encaminhados para o ensaio de DRX (Figura 31).

Figura 31 - Amostras para o ensaio de difração de raios X

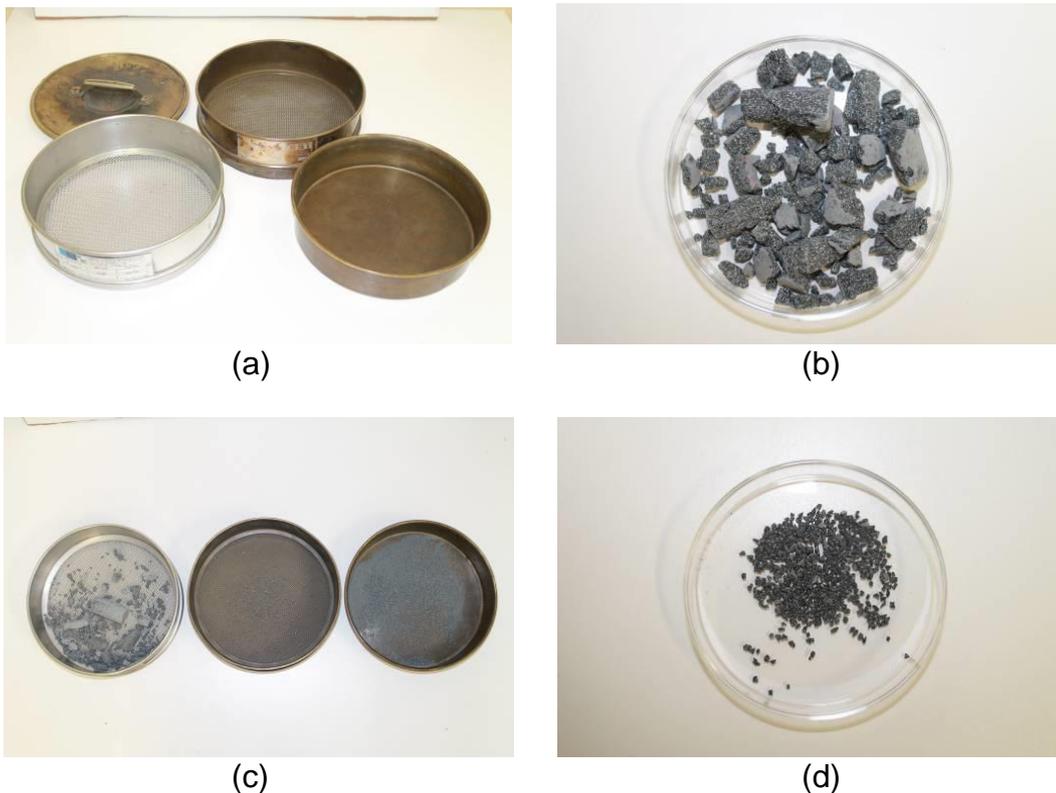


Fonte: Próprio autor

4.2.4.4 Área superficial específica e volume de poros

As amostras das pastas foram submetidas ao ensaio área superficial específica por adsorção gasosa a fim de comparar a área superficial e o volume de poros dos compósitos cerâmicos criados a partir de diferentes composições. As amostras foram preparadas, sendo pré-selecionadas de modo que todas as proporções de pastas fossem ensaiadas na mesma faixa granulométrica. As amostras foram separadas a partir do peneiramento utilizando peneiras com abertura de 2,00 e 1,19mm além do fundo e da tampa, Figura 32 (a). Para separar as amostras foram utilizados os corpos de prova rompidos no ensaio de resistência à compressão, Figura 32 (b). Foram peneirados os 12 traços de pasta e ao final do peneiramento foram separadas três faixas granulométricas, a retida pela peneira 2,00 mm, a passante pela peneira 2,00mm e retida na 1,19 mm e a passante pela 1,19 mm, Figura 32 (c). A faixa granulométrica encaminhada para o ensaio foi a passante pela peneira 2,00 mm e retida na peneira 1,19 mm Figura 32 (d).

Figura 32 - Processo de separação das amostras



Fonte: Próprio autor

(a) peneira com abertura de 2,00, 1,19mm, tampa e fundo e (b) fragmentos dos corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência à compressão e (c) faixas granulométricas obtidas após o peneiramento e (d) faixa granulométrica encaminhada para o ensaio de área específica e volume de poros.

A porosidade exerce grande efeito nas propriedades mecânicas e físicas do material, tais como (i) resistência à compressão, (ii) durabilidade, (iii) propriedades físico-químicas, (iv) influência nas características de dissolução, (v) nas propriedades de transporte, (vi) nas propriedades térmicas. Os poros podem ser caracterizados de acordo com os seus tamanhos, basicamente são divididos em três tipos, macroporos, microporos e mesoporos. Poros com aberturas superiores a 500 Å são chamados de macroporos. O termo microporos descreve poros com diâmetros menores do que 20 Å. Já os poros entre 20-500 Å são chamados de mesoporos. A área superficial específica pode apresentar grandes variações em virtude do tamanho e forma da partícula e dos poros. Pode ser usada como medida da atividade da superfície de vários materiais sendo compreendida como a superfície externa ao gás. É limitada pela superfície externa do corpo sólido e da superfície interna produzida pela sua porosidade. A área superficial específica é inversamente

proporcional ao diâmetro médio do poro. Isto é, uma grande superfície específica indica a presença de pequenos poros enquanto pequenos valores são característicos de materiais macroporosos de corpos não porosos. (QUANTACHROME INSTRUMENTS, 2014).

Utilizou-se o laboratório de caracterização de materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. O ensaio foi realizado com o equipamento NOVA 2200 e da marca Quantachrome, sendo os cálculos realizados automaticamente pelo *software* Quantachrome NovaWin. Utilizou-se a célula com bulbo de 9 mm, as amostras foram tratadas termicamente durante 60 minutos a 100°C e o gás utilizado como adsorbato foi o nitrogênio. Para a análise do volume total dos poros, área superficial específica e diâmetro médio dos poros utilizou a metodologia *Density Functional Theory* (DFT).

4.2.4.5 Massa específica, absorção e índice de vazios

Para o ensaio de massa específica, absorção de água por imersão e índices de vazios foi utilizada como referência a norma NBR 9778 (ABNT, 2009), Argamassa e concreto endurecido - Determinação de absorção de água, índice de vazios e massa específica. Essa norma não contempla o cálculo da massa específica absoluta, já que a partir desse ensaio não se determinam os poros impermeáveis.

A NBR 9778 (ABNT, 2009) define:

- Absorção de água por imersão: Processo pelo qual a água é conduzida e tende a ocupar os poros permeáveis de um corpo de prova sólido e poroso. Para os efeitos desta norma, pode ser considerado como sendo o incremento de massa de um corpo sólido poroso devido à penetração de água em seus poros permeáveis, em relação à sua massa em estado seco;
- Índices de vazios: Relação entre o volume de poros permeáveis e o volume total da amostra;

- Massa específica da amostra seca: Relação entre a massa do material saturado e o volume total da amostra , incluindo os poros permeáveis e impermeáveis;
- Massa específica real: Relação entre a massa do material seco e o seu volume, excluindo os poros permeáveis.

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e de Materiais do Departamento de Engenharia de Transportes do CEFET-MG. Para a realização do ensaio, foram necessários os seguintes equipamentos: balança hidrostática, com capacidade mínima para 1 kg e resolução de 0,01g (Figura 33 a); estufa capaz de manter a temperatura entre 95 a 105°C (Figura 33 b); recipiente constituído de um cesto de arame (Figura 33 c) e um tanque de água (Figura 33 d). Nos ensaios realizados não foi utilizado o aquecimento da água, todas as medidas foram conduzidas com a água a temperatura ambiente.

Figura 33 - Equipamento utilizados no ensaio de massa específica absorção e índices de vazios



(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Próprio autor

(a) balança hidrostática e (b) estufa de secagem e (c) cesto de arame e (d) tanque de água.

Figura 34 - Estrutura montada para execução do ensaio de massa específica, absorção e índices de vazios



Fonte: Próprio autor

A partir desse ensaio espera-se compreender o comportamento das diferentes proporções de argamassas quanto aos poros permeáveis e massa específica.

4.2.4.6 Resistência à compressão

Para a determinação da resistência à compressão das pastas e argamassas com aglomerante de baixo carbono, os corpos de prova das pastas foram rompidos aos 28 dias e os de argamassa foram rompidos aos 3, 7 e 28 dias. Para execução desse ensaio utilizou-se o Equipamento Universal de Ensaio da marca EMIC (Figura 35) e os softwares TESC e Vmaq, do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Materiais do Departamento de Engenharia de Transportes do CEFET-MG.

Primeiramente preparou-se o Equipamento universal de ensaios e configurou-se o Software com as dimensões dos corpos de prova, tipo de ensaio e velocidade de carregamento equivalente a $(0,25 \pm 0,05)$ MPa/s de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 1996). Os resultados foram expressos na unidade Megapascal (MPa), dividindo a carga de ruptura pela área da seção transversal do corpo de prova. Foram calculadas as resistências média em MPa dos corpos de prova ensaiados para cada proporção. O resultado foi arredondado ao décimo mais próximo. A fim de garantir

uma superfície plana e regular utilizou-se capeador metálico com neoprene (Figura 36) objetivando reduzir as variações de ensaio devidas à falta de paralelismo entre os pratos da prensa, os desvios do eixo do corpo-de-prova em relação à direção da movimentação dos pratos, e o atrito entre os pratos e os topos do corpo-de-prova.

Figura 35 - Equipamento universal de ensaios



Fonte: Próprio autor

Figura 36 - Capeador metálico



Fonte: Próprio autor

4.3 Projeção da redução de emissões de CO₂

Para a avaliação de possíveis reduções de emissões de CO₂ ocasionadas pela substituição do cimento Portland pelo aglomerante de baixo carbono foi dosada uma argamassa de acordo com a NBR7215 (ABNT, 1996) com cimento Portland de Alta Resistência Inicial - ARI (CPV). Os dados de resistência à compressão e consumo de aglomerante nas diversas proporções foi utilizada para realizar uma projeção do consumo de aglomerante por m³ de compósito. Com o objetivo de simplificar a análise foram reduzidas algumas variáveis, entre elas: (i) transporte; (ii) energia para preparação do compósito, como energia de betoneira, adensamento e bombas; (iii) variáveis de fluidez e trabalhabilidade; (iv) parâmetros de durabilidade; (v) tempo de desforma e escoramento e (vi) uso de agregado graúdo.

Para a projeção foram considerados: (i) consumo de cimento portland; (ii) consumo do aglomerante desenvolvido; (iii) consumo de agregado miúdo das argamassas; (iv) consumo de água ou solução e (v) mesma relação aglomerante e agregados para as argamassas (em massa). Com base nesses dados foi realizada uma projeção de consumo de aglomerante, agregado e água ou solução por m³ de compósito. O compósito em discussão seria um material com propriedades físicas e mecânicas de concretos estruturais, como massa específica, absorção de água, resistência à compressão, entre outras propriedades. Os compósitos seriam para fins estruturais sem o uso de agregados graúdos, definidos como microconcretos por Poggiali (2010).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da cinza de cavaco de eucalipto e da sílica ativa

5.1.1 Caracterização visual das cinzas

A amostra da CCE in natura utilizada na pesquisa é apresentada na Figura 37. A CCE in natura apresenta uma distribuição granulométrica não uniforme. É possível observar partículas pulverulentas em tom de cor cinza claro o que indica baixa quantidade de carbono e partículas alongadas em tom de cor cinza escuro o que indica a presença de fibras com a presença de elevado teor de carbono.

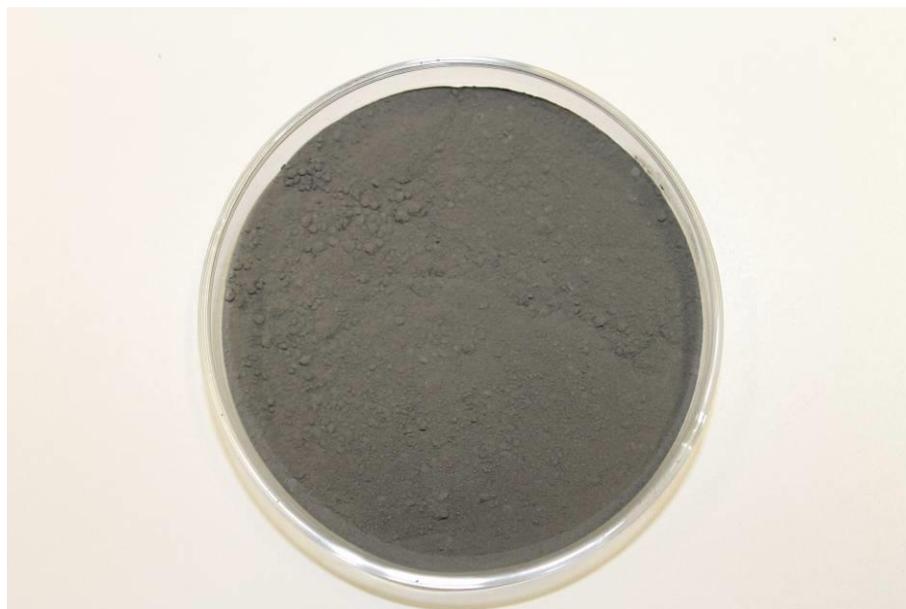
Figura 37 - Cinza de cavaco de eucalipto in natura



Fonte: Próprio autor

A amostra de CCE moída obtida a partir do processamento no moinho planetário de alto desempenho é apresentada na Figura 38. Pode-se observar que após o processo de cominuição, a CCE se apresenta com uma distribuição granulométrica uniforme com a visão desprovida de equipamentos (Olho nu). O tom de cor cinza intermediário indicaria relativo teor de carbono na estrutura da CCE.

Figura 38 - Cinza de cavaco de eucalipto moída



Fonte: Próprio autor

5.1.2 Caracterização visual da sílica ativa

A amostra de sílica ativa utilizada nesse estudo é apresentada na Figura 39. Visualmente apresenta uma distribuição granulométrica fina e homogênea apresentando um tom de cor cinza claro. Devido a sua propriedade de absorver umidade, pode-se observar a presença de partículas aglomeradas, tornando sua granulometria aparentemente mais grosseira. Em análise tátil foi possível perceber que essas partículas aglomeradas são friáveis, isso é, facilmente desfeitas sobre a ação do atrito dos dedos.

Figura 39 - Sílica ativa

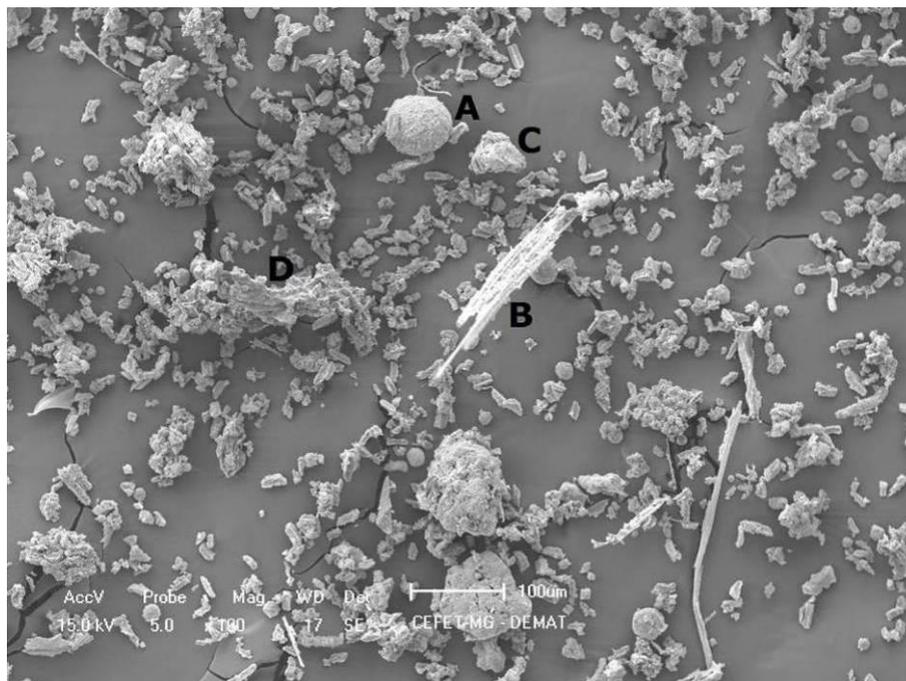


Fonte: Próprio autor

5.1.3 Análise microscópica e de composição química

O uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV) combinado com a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) possibilitou a visualização e identificação da composição química pontual de cada componente. Na Figura 40 é apresentada uma imagem da CCE in natura com amplitude de ampliação de 100 vezes. Pode-se observar um aspecto heterogêneo, partículas com diversas formas apresentando uma distribuição granulométrica não uniforme. Em destaque são sinalizadas quatro partículas, nomeadas como A, B, C e D.

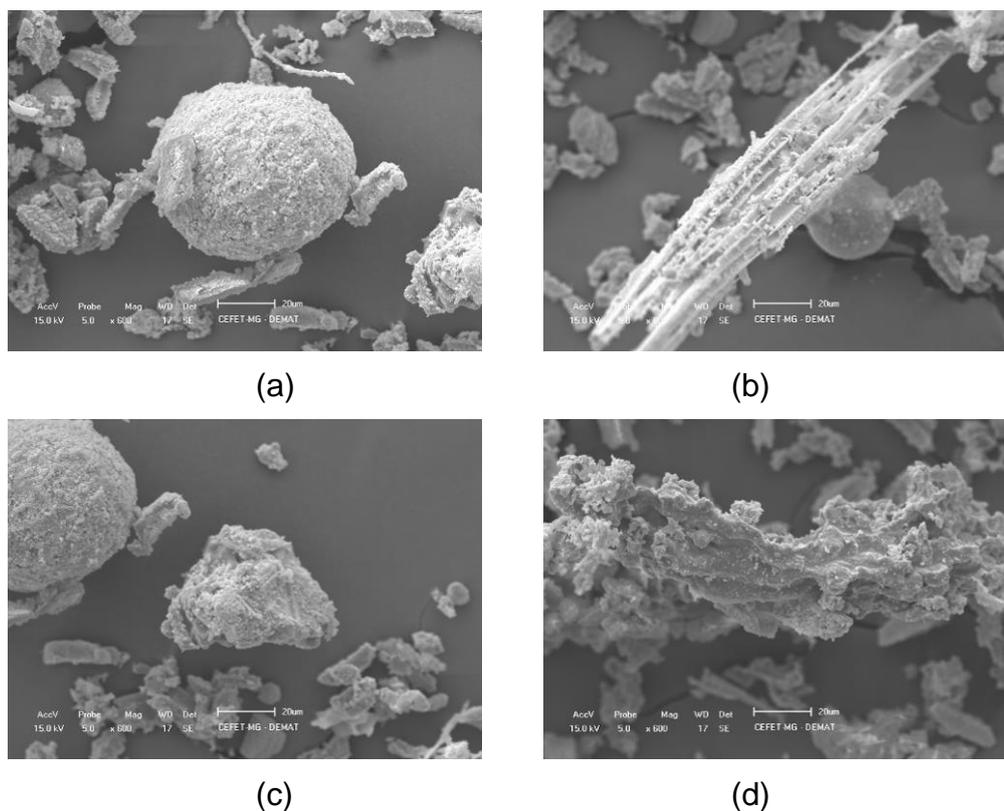
Figura 40 - Imagem da cinza de cavaco de eucalipto in natura



Fonte: Próprio autor

Na Figura 41 são apresentadas ampliações com amplitude de 600x da Figura 40. Na Figura 41 (a) é possível observar com mais clareza a partícula de forma esférica, que visualmente aparenta ter sua superfície rugosa e ser amorfa. Na Figura 41 (b) é apresentada a imagem de uma fibra que provavelmente não queimou durante o processo na caldeira da termelétrica. Na Figura 41 (c) é apresentada a imagem de um grão com geometria não regular, com comprimento de aproximadamente 57 μm e com superfície aparentemente rugosa. Na Figura 41 (d) é apresentada a imagem de uma partícula com geometria não regular, com comprimento de aproximadamente 225 μm e com superfície aparentemente rugosa.

Figura 41 - Imagem da cinza de cavaco de eucalipto in natura



Fonte: Próprio autor

(a) partícula de forma esférica e (b) partícula fibrosa e (c) grão com geometria não regular e (d) partícula com geometria não regular.

Na Tabela 11 são apresentadas as composições químicas (semiquantitativa) das partículas de CCE in natura A, B, C, D, apresentadas na Figura 40. Pode-se observar que as partículas A e C apresentam predominantemente o elemento químico Cálcio, com respectivamente 37,72% e 63,08%.

As partículas B e D apresentam como elemento predominante o carbono, provavelmente devido a não queima durante o processo. Acredita-se que parte do carbono apresentado nesta análise podia ser do adesivo de carbono utilizado para colar a amostra no porta amostras, mas a partícula (c), que é a menor partícula analisada, apresentou o percentual de carbono igual a zero. Com isso, espera-se que o carbono do adesivo não tenha influenciado significativamente nesta análise. Pode-se observar também a presença de outros elementos químicos tais como N, O, Na, Al, S, Mg, Cl, K.

Tabela 11 - Composição química das partículas A, B, C e D da cinza de cavaco de eucalipto in natura

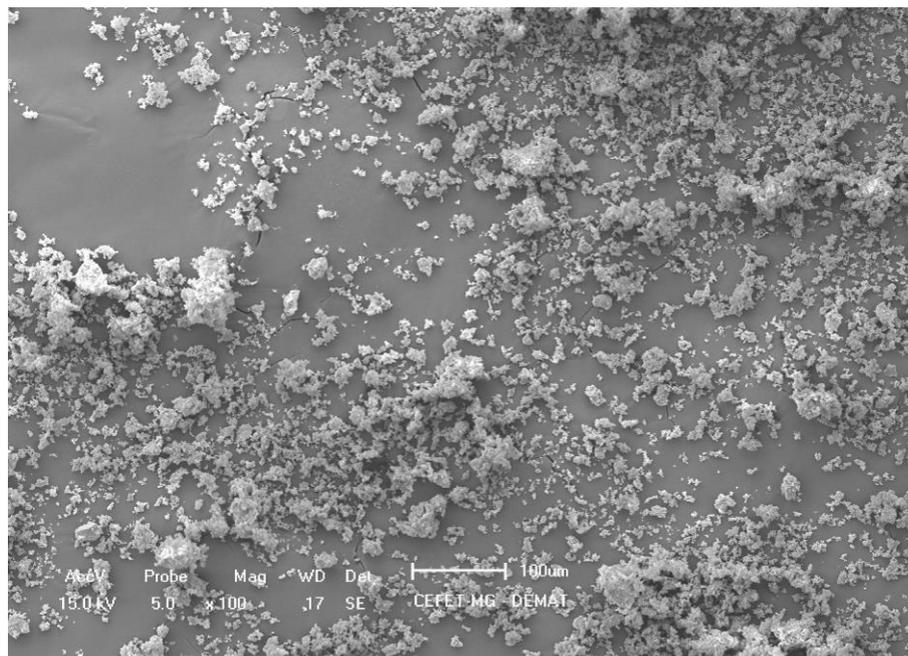
Elemento químico	%			
	A	B	C	D
C	13,14	71,27	0,00	27,51
N	0,00	0,00	0,00	17,31
O	14,00	19,41	20,44	23,96
Na	0,00	0,00	0,00	3,31
Al	0,00	0,00	0,00	1,93
S	0,00	0,00	0,00	9,92
Mg	1,53	2,03	16,48	0,00
Cl	15,46	0,00	0,00	2,20
K	18,15	3,96	0,00	13,86
Ca	37,72	3,33	63,08	0,00

Fonte: Próprio autor

Na Figura 42 é apresentada uma imagem da CCE moída com amplitude de 100x. Pode-se observar um aspecto mais homogêneo entre as partículas se comparado a CCE in natura, devido ao processo de cominuição. Com mais detalhes é apresentado a CCE moída com amplitude de 600x na Figura 43. Observa-se a presença de partículas com diversas formas de superfícies irregulares. São destacadas três partículas, E, F e G.

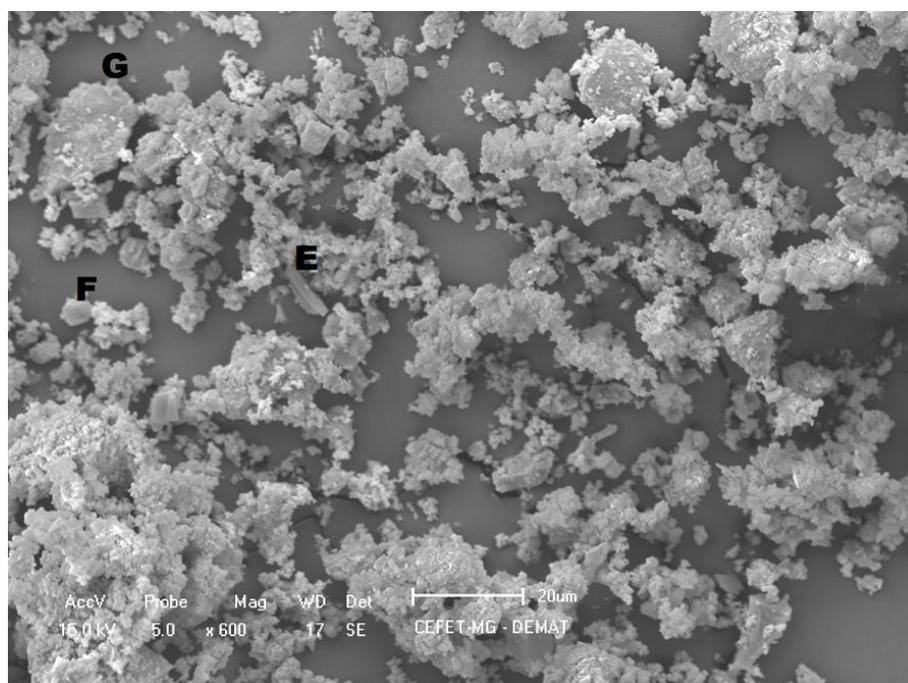
A partícula E apresenta um aspecto cristalino com superfície plana com comprimento aproximado a 12 μm . As partículas F e G apresentam uma forma irregular e possivelmente pode ser produto da fragmentação de cristais maiores, devido ao processo de moagem apresentando respectivamente as dimensões aproximadas de 7 e 24 μm . Na Figura 44 é possível observar partículas ($\geq 2 \mu\text{m}$) envolvidas por partículas menores ($\leq 2 \mu\text{m}$) ou aglomerados destas partículas menores. Na Figura 45 é possível observar que mesmo após a moagem ainda existem partículas esféricas com diâmetro de aproximadamente 14 μm .

Figura 42 - Imagem da cinza de cavaco de eucalipto moída



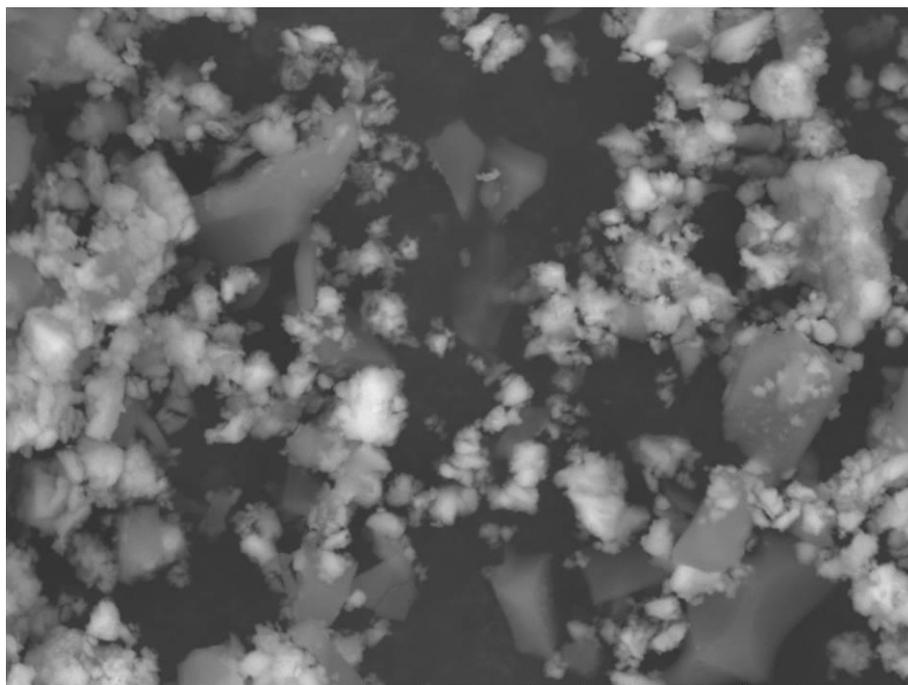
Fonte: Próprio autor

Figura 43 - Imagem da cinza de cavaco de eucalipto moída



Fonte: Próprio autor

Figura 44 - Imagem da cinza de cavaco de eucalipto moída

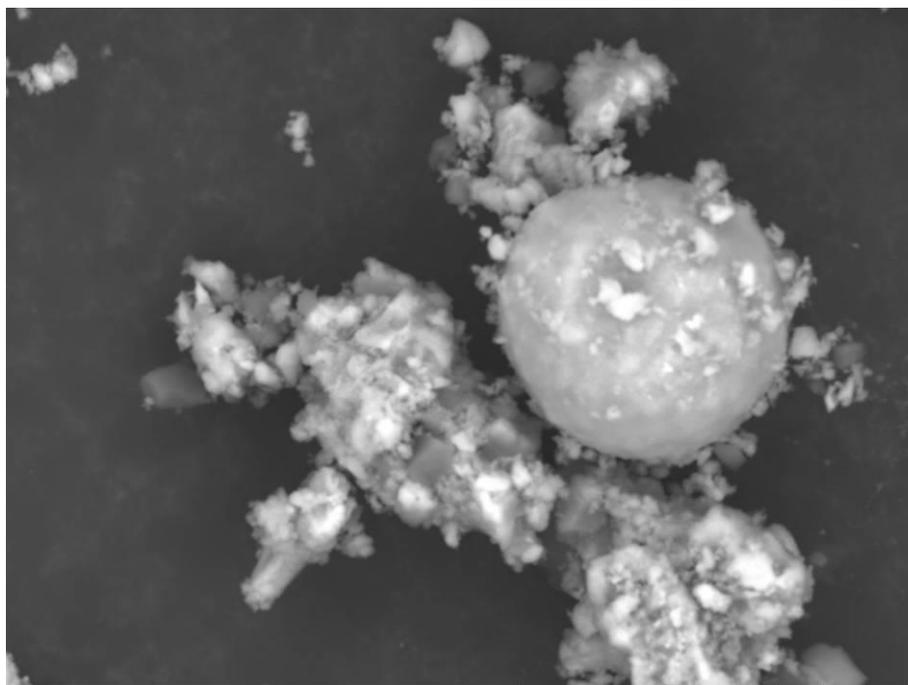


TM3000_3653 2015/07/11 14:49 N D4,0 x5,0k 20 um

CEFET-MG - DET

Fonte: Próprio autor

Figura 45 - Imagem da cinza de cavaco de eucalipto moída



TM3000_3697 2015/07/11 17:01 H D4,2 x4,0k 20 um

CEFET-MG - DET

Fonte: Próprio autor

Na Tabela 12 é apresentada a composição química das partículas E, F e G da CCE moída, que apresentam como constituintes predominantes Ca, O e C.

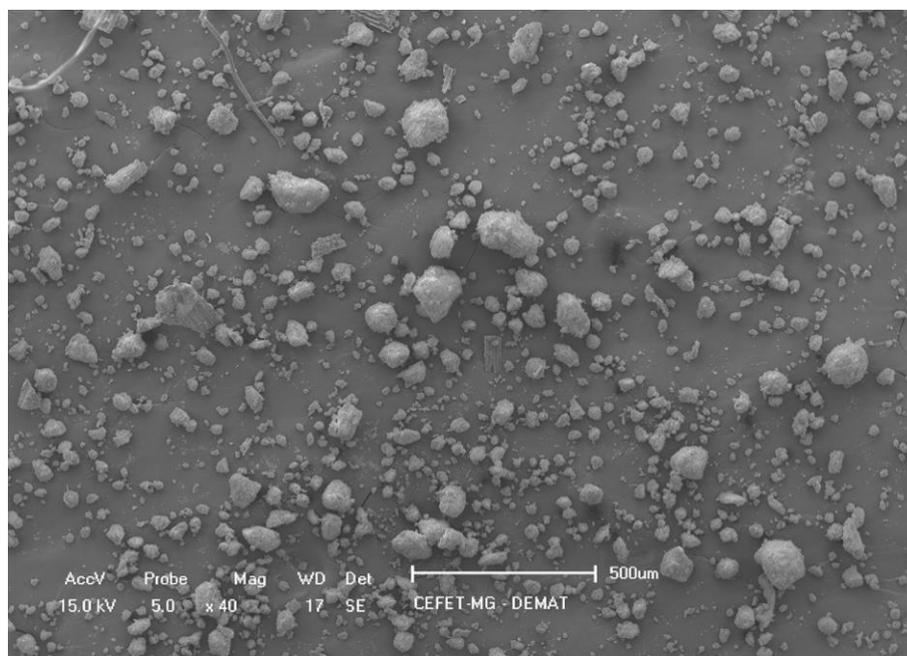
Tabela 12 - Composição química partículas E, F e G da cinza de cavaco de eucalipto moída

Elemento químico	%		
	E	F	G
C	39,027	91,431	0,000
O	39,352	6,938	25,228
Mg	6,842	0,000	2,698
K	0,000	0,000	6,946
Ca	14,779	1,631	26,359
Sc	0,000	0,000	1,190
Rb	0,000	0,000	2,105
Nb	0,000	0,000	35,475

Fonte: Próprio autor

Na Figura 46 é apresentada uma imagem da sílica ativa com ampliação de 40x. Pode-se observar uma distribuição granulométrica mais homogênea entre os grãos e como forma predominante próxima de uma esfera.

Figura 46 - Imagem da sílica ativa

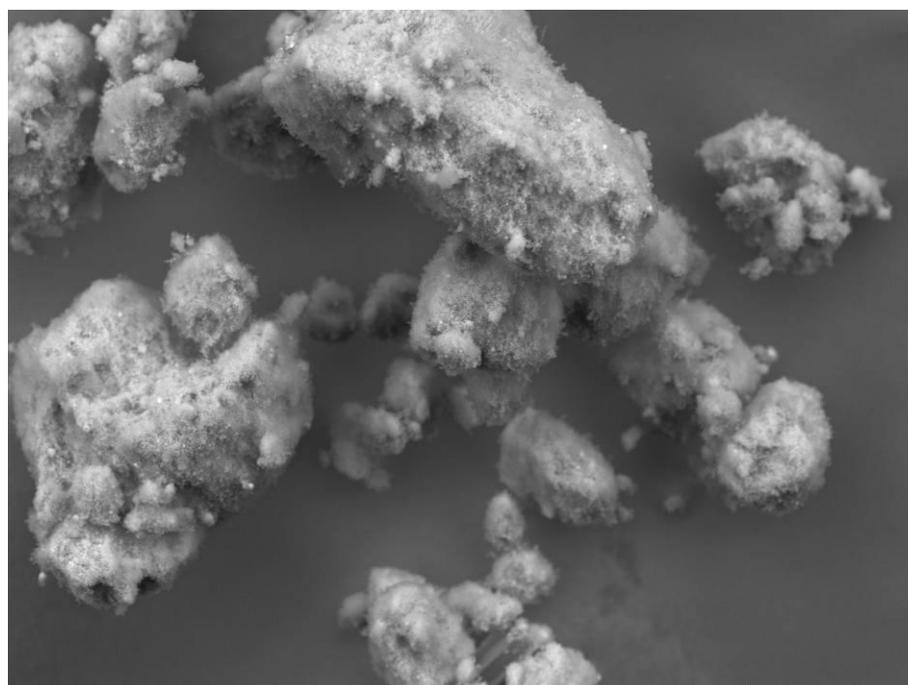


Fonte: Próprio autor

Na Figura 47, com mais detalhes, é apresentada uma imagem com ampliação de 500x. Pode-se observar melhor a definição superficial da sílica ativa, sendo bem rugosa, similar a de partículas amorfas.

Na Figura 48 é possível observar que os grânulos apresentados na Figura 47 são aparentemente um conjunto de esferas em escala nanométrica. Acredita-se que essas esferas são fortemente atraídas umas pelas outras, devido as suas dimensões e área superficial. Acredita-se também que a mistura da sílica ativa com a cinza de cavaco de eucalipto, areia e água em misturador mecânico é capaz de desfazer parte dos granulas de sílica.

Figura 47 - Imagem da sílica ativa



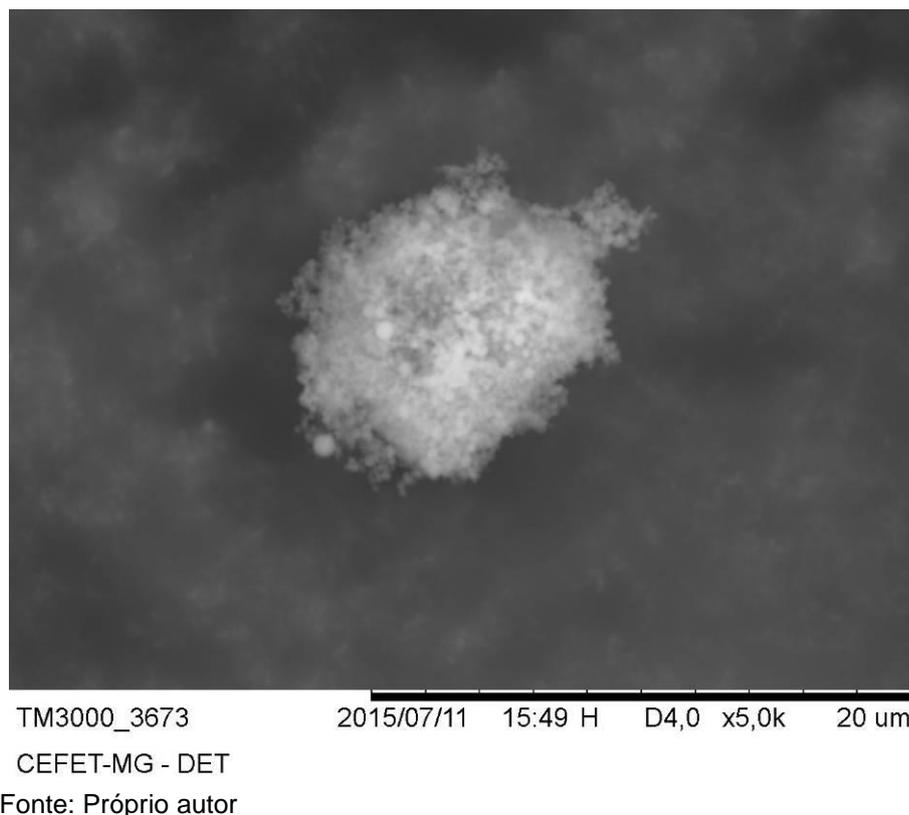
TM3000_3642

2015/06/24 14:19 H SD4,5 x500 200 um

CEFET-MG - DET

Fonte: Próprio autor

Figura 48 - Imagem da sílica ativa



Na Tabela 13 é apresentada a composição química da sílica ativa, que apresenta como constituintes principal o elemento químico Si com 71,86%.

Tabela 13 - Composição da sílica ativa

Elemento químico	%
O	19,10
Si	71,86
Cu	9,04

Fonte: Próprio autor

5.1.4 Análise química por espectrometria de fluorescência de raios X

Na Tabela 14 são apresentadas as composições químicas semiquantitativas da CCE e da SA obtida pelo método da fluorescência de raios X. Observando os resultados da CCE percebe-se que existe uma predominância de CaO com percentual de

72,24%. Segundo Rajamma *et al.* (2009) o alto teor de cálcio presente nas cinzas derivadas de biomassa indica que a cinza pode ser hidraulicamente reativa.

Observando os resultados da SA percebe-se que existe uma predominância de Si se comparado com os outros componentes, com percentual de 94,95%. Essa quantidade de silício encontrado na sílica ativa confirma a predominância do componente químico informada pelo fornecedor do material utilizado nesse estudo (Si > 90%).

Tabela 14 - Composição química CCE e SA

Composição química	%total em massa	
	CCE	SA
CaO	72,24	0,99
K ₂ O	7,56	2,84
Fe ₂ O ₃	6,12	0,12
P ₂ O ₅	2,28	-
MgO	2,72	-
Cl	2,22	-
Al ₂ O ₃	2,01	0,70
TiO ₂	1,14	-
MnO	0,92	0,20
SO ₃	0,75	0,16
SiO ₂	0,75	94,95
SrO	0,45	-
Cr ₂ O ₃	0,26	-
ZrO ₂	0,07	-
ZnO	0,02	0,02
Rb ₂ O	0,02	0,01
Br	0,02	-
Tb ₄ O ₇	-	0,03

Fonte: Próprio autor

5.1.5 Análise das fases e cristalinidade por difração de raios X

Na Figura 49 é possível observar o difratograma da CCE. Analisando os dados que compõe a imagem foi possível determinar picos referentes a Calcita (CaCO₃), Óxido de cálcio (CaO), Silvita (KCl) e Periclase (MgO). É válido ressaltar que a calcita pode-se apresenta na forma de calcita de magnésio (Ca_{0,94}Mg_{0,06}O₃) com picos e

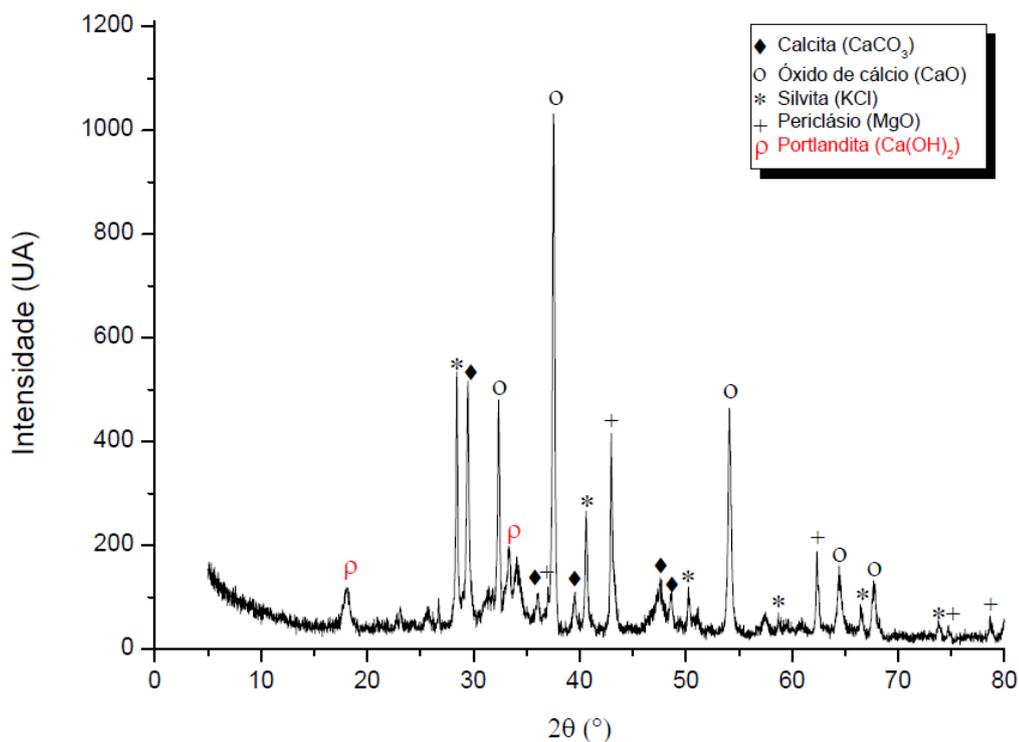
intensidades próximos (MASLEN *et al.*, 1995; FALINI *et al.*, 1998). Outro fato relevante é que o carbonato de magnésio possui alguns picos coincidentes com o óxido de cálcio (MAKGRAF e REEDER, 1985; GERLACH, 1922), assim, podendo ter sua presença ocultada.

Um ponto positivo da análise do difratograma ter detectado calcita foi que essa fase, quando usada como aglutinante suplementar em conjunto com um material rico em silicatos, tal como cimento, pode atuar para acelerar a velocidade de hidratação do C₃S fase mineralógica que está presente no cimento (KAKALI *et al.*, 2000).

A Portlandita (Ca(OH)₂) apresenta picos em 2 θ igual a: (i) 18,10° com intensidade de 86,4 UA; (ii) 28,63° com intensidade de 22,7 UA; (iii) 34,09° com intensidade de 137,3 UA; (iv) 47,26° com intensidade de 57,4 UA; (v) e demais picos (HENDERSON e GUTOWSKY, 1962). Com exceção dos dois maiores picos apresentados pela Portlandita que são os picos no 2 θ igual a 18,10° e 34,09°, que possuem intensidades muito próximas as intensidades obtidas pela CCE, os demais picos possuem intensidades muito inferiores as intensidades apresentadas pela CCE. Com isso, grande parte dos picos da Portlandita ficaram dentro do "alo amorfo" (background) e acredita-se que, devido a isso, quando foram selecionados os picos da Portlandita, o refinamento Rietveld não convergiu. Apesar de a CCE possuir Portlandita, a mesma não foi considerada para o refinamento Rietveld.

Na Tabela 15 é apresentado o resumo da integralização das áreas dos picos pelo refinamento de Rietveld. Para realização desse método de refinamento é necessário uma elevada acuidade no levantamento dos picos, para isso se faz necessário uma velocidade de ensaio baixa. Com isso, esses resultados não devem ser tratados como quantitativos. Salvo ressalvas, é possível observar que 61,64% da área sobre o perfil de difração foi calculada como radiação de fundo, isso sugeriria um indicativo de amorfismo próximo desse percentual.

Figura 49 - Difratoograma da cinza de cavaco de eucalipto



Fonte: Próprio autor

Tabela 15 - Resumo do refinamento Rietveld para a cinza de cavaco de eucalipto

Área do perfil	Intensidade	%
Perfil geral da difração	249.690	100,00
Radiação de fundo (Background radiation)	153.660	61,54
Difração de picos	96.030	38,46
Picos das fases selecionadas	80.826	32,37
- picos da fase A (óxido de cálcio)	34.667	13,88
- picos da fase B (calcita)	24.642	9,87
- picos da fase C (silvita)	13.934	5,58
- picos da fase D (periclásio)	11.380	4,56
Picos não identificados	30.458	12,20

Fonte: Próprio autor

Na Tabela 16 são apresentados os percentuais calculados pelo refinamento Rietveld de cada fase identificada na cinza cavaco de eucalipto. De certa forma, as fases identificadas pela análise do difratograma podem ser correlacionadas com os resultados de EDS e EDX.

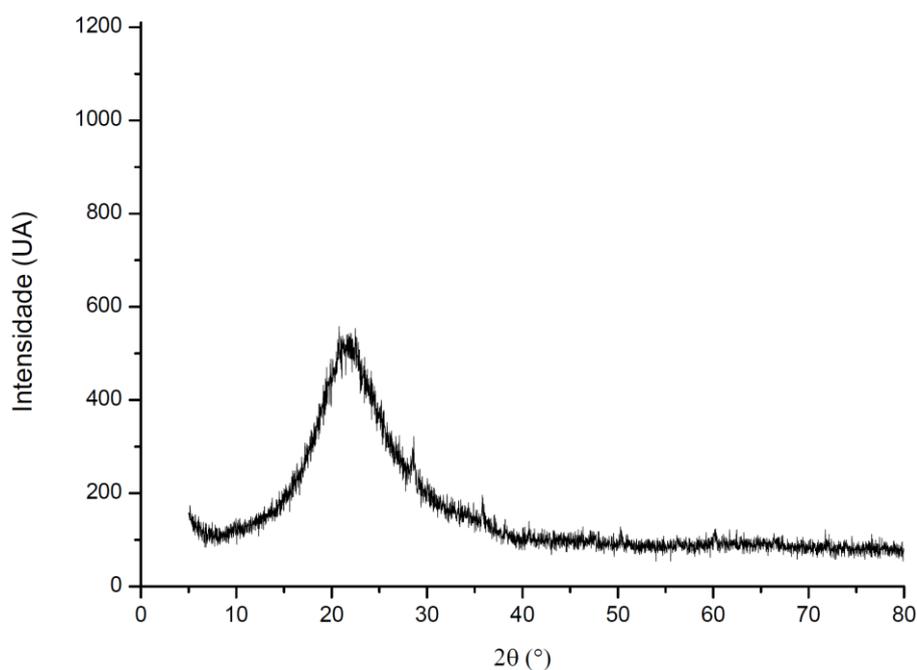
Tabela 16 - Fases identificadas pelo refinamento Rietveld na difração de raios X de cinza de cavaco de eucalipto

Fase	Fórmula	%
Óxido de cálcio	CaO	43,4
Calcita	CaCO ₃	31,3
Silvita	KCl	13,4
Periclásio	MgO	11,9
Pico não identificado	-	12,2

Fonte: Próprio autor

Na Figura 50 é possível observar o difratograma da sílica ativa. Analisando os dados que compõe a imagem não foi possível determinar a que fases os picos são referentes. O difratograma possui um perfil tipicamente de material amorfo.

Figura 50 - Difratograma da sílica ativa



Fonte: Próprio autor

5.1.6 Análise térmica diferencial e termogravimétrica

Na Figura 51 são apresentadas as curvas obtidas nos ensaios térmicos (DTA e TGA) para a CCE em ar atmosférico. Acredita-se que as perdas até 350°C tenham ocorrido pela a perda de carbono da matéria orgânica ainda presente na CCE. Pode-

se observar que existe uma perda de massa nas temperaturas entre 400 e 500°C, 500 e 600°C, 600 e 700°C e 700 e 900°C, com variações nas intensidade de perdas em relação a variação de temperatura.

Acredita-se que na faixa de temperatura entre 400 e 500°C pode ter ocorrido a calcinação do Carbonato de magnésio (MgCO_3), formando MgO e liberando CO_2 . Segundo Denari e Cavalheiro (2012), a calcinação do Carbonato de magnésio puro ocorre entre 255,7 e 513,8°C com uma perda de massa de 47,05%.

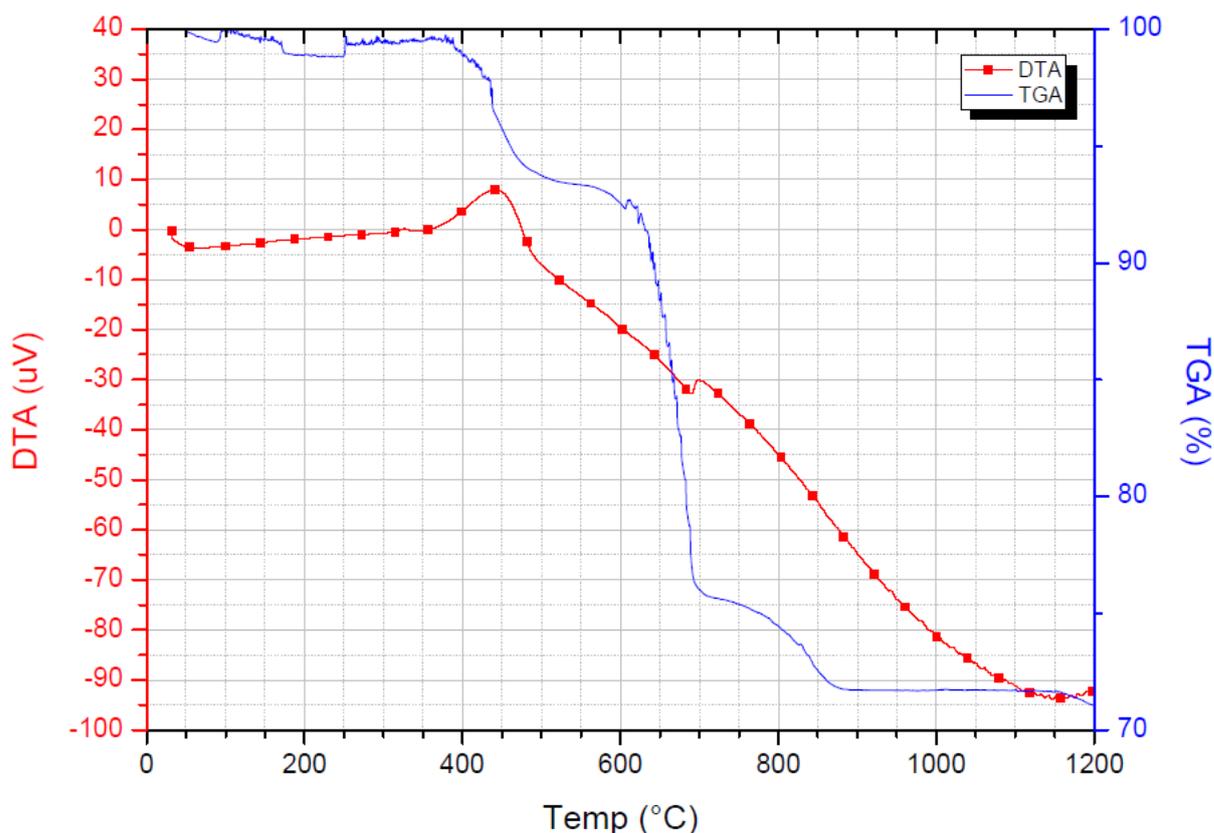
Entre 400 e 500°C pode ter ocorrido a decomposição térmica do hidróxido de cálcio ou Portlandita (Ca(OH)_2). Segundo Bhatti *et al.* (1988), a desidroxilação da Portlandita ocorre entre 440 e 580°C.

Entre 600 e 700°C pode ter ocorrido a calcinação do Carbonato de cálcio ou mesmo da calcita de magnésio ($\text{Ca}_{0,94}\text{Mg}_{0,06}\text{O}_3$). Segundo Denari e Cavalheiro (2012), a calcinação do Carbonato de cálcio puro ocorre entre 570,7°C e 738,8°C com uma perda de massa de 42,10%.

É válido ressaltar que Denari e Cavalheiro (2012) apresentaram resultados de mistura inorgânica de carbonato de cálcio com carbonato de magnésio em várias proporções e em todas situações, as faixas de temperatura e percentuais de perda de massa reduziram. Com isso que, no caso da CCE, que é uma mistura de constituintes, possa ocorrer faixas de temperatura mais estreitas e perdas percentuais de massa menores.

Entre 700 e 900°C, acredita-se que a Silvita é decomposta em quase toda sua totalidade, conforme observado por Jensen *et al* (2000) e Hindiyarti (2007). Em parte desta faixa de temperatura também é possível a perda de massa por calcinação do Carbonato de cálcio.

Figura 51 - Análise térmica diferencial e termogravimétrica



Fonte: Próprio autor

5.1.7 Perda ao fogo

A perda ao fogo da CCE foi de 32 %. A perda significativa na ignição de CCE é provavelmente devido à decomposição da matéria orgânica, desidroxilação da Portlandita, e calcinação das fases de carbonato de cálcio e de magnésio, além da calcita de magnésio, todas reações seguidas pela liberação de água e carbono na forma de CO_2 . Acredita também que a Silvita é decomposta em quase toda sua totalidade, conforme já dito anteriormente. Correlacionando a perda ao fogo com a termogravimetria, os resultados encontrados foram coerentes com valores percentuais aproximados.

5.1.8 Análise granulométrica

5.1.8.1 Definição dos parâmetros de moagem da cinza de cavaco de eucalipto

Os parâmetros tempo de moagem e a dimensão das esferas influenciaram de forma significativa na distribuição granulométrica da CCE no processo de moagem no moinho planetário de alto desempenho. Na Tabela 17 são apresentados os resultados obtidos após o processo de moagem variando-se o tempo de moagem, 10 e 20 minutos e o diâmetro das esferas de óxido de zircônio de 10, 15 e 20 mm. Observa-se que o diâmetro médio variou em até 52,4%, alterando-se o tempo de moagem e o diâmetro das esferas. A moagem que apresentou o menor diâmetro médio foi com as esferas de 20 mm com tempo de moagem de 20 minutos cujo diâmetro médio foi de 9,73 μm . Porém utilizou-se como padrão para a moagem das cinzas para confecção das pastas e argamassas a esfera com 20 mm e tempo de moagem de 10 minutos, pois o resultado do diâmetro médio de 11,26 μm foi considerado satisfatório e otimizava o processo de moagem.

Tabela 17 - Comparativo da granulometria variando o tempo de moagem e diâmetros das esferas

Equivalente a % do tamanho máximo total da faixa granulométrica	Diâmetro das esferas (mm)					
	10		15		20	
	Tempo de moagem (min)					
	10	20	10	20	10	20
Diâmetro a 10% d10 - (μm)	3,67	3,32	2,51	2,27	1,86	2,31
Diâmetro a 50% d50 - (μm)	13,92	11,64	10,21	8,54	8,97	7,79
Diâmetro a 90% d90 - (μm)	48,97	31,07	26,08	16,55	24,35	20,03
Diâmetro médio - (μm)	20,45	14,69	12,51	9,99	11,26	9,73

Fonte: Próprio autor

5.1.8.2 Análise granulométrica da Sílica ativa

Na Tabela 18 são apresentados os diâmetros equivalentes da sílica ativa. Os diâmetros equivalentes da sílica ativa foram superiores ao esperado. Acredita-se que os resultados de granulometria por difração a laser da sílica ativa não foi

preciso, provavelmente pela não diluição da sílica ativa devido a ineficiência do dispersor para essas partículas ou mesmo a dificuldade de diluição da sílica na água, mesmo utilizando um tempo de dispersão com ultrassom de 240 segundos. Comparando os resultados de granulometria a laser com as imagens obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura apresentados anteriormente, podem ser percebidos dois aspectos: (i) a SA na microscopia apresenta partículas inferiores ao tamanho de partícula detectado pela granulometria e (ii) a SA apresenta aglomerados de partículas (torrões) na microscopia, o que poderia levar a resultados equivocados na granulometria.

Tabela 18 - Diâmetros equivalentes da sílica ativa

Diâmetro a 10% d10 - (μm)	4,14 μm
Diâmetro a 50% d50 - (μm)	12,05 μm
Diâmetro a 90% d90 - (μm)	24,04 μm
Diâmetro médio - (μm)	13,22 μm

Fonte: Próprio autor

5.1.9 Área superficial da cinza de cavaco de eucalipto e da sílica ativa

A área superficial obtida a partir da análise de área superficial específica por adsorção gasosa para a cinza de cavaco de eucalipto foi de 13,09 m^2/g , já para a sílica ativa foi de 9,34 m^2/g . A cinza de cavaco de eucalipto apresentou uma maior área superficial provavelmente pela presença de formas geométricas fibrosas, cristais esbeltos que potencializam a área superficial se comparado com a sílica ativa que se apresenta na forma esférica.

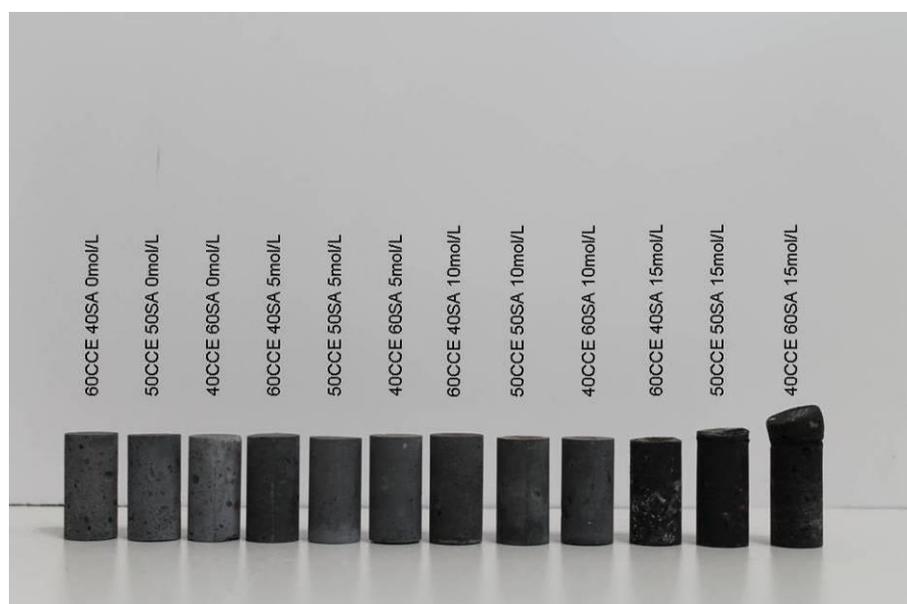
Belie *et al.* (2010) em seu estudo sobre a influência das pozolanas e escórias sobre a microestrutura da pasta de cimento Portland utilizou cinzas volantes, cimento Portland e escórias com respectivas áreas superficiais: 0,330 m^2/g , 0,390 m^2/g , 0,400 m^2/g , considerados materiais com um bom potencial reativo. Acredita-se então que a tanto a cinza de cavaco de eucalipto quanto a sílica ativa possuem um alto potencial reativo pois apresentam uma elevada área superficial específica.

5.2 Caracterização das pastas

5.2.1 Análise visual

Os corpos de provas das doze proporções de pastas podem ser visualizados na Figura 52. Pode-se observar que os corpos de prova com concentração de hidróxido de sódio de 15mol/L nas proporções 50CCE50SA e 40CCE60SA apresentam uma expansão expressiva.

Figura 52 - Corpos de prova das doze proporções de pastas

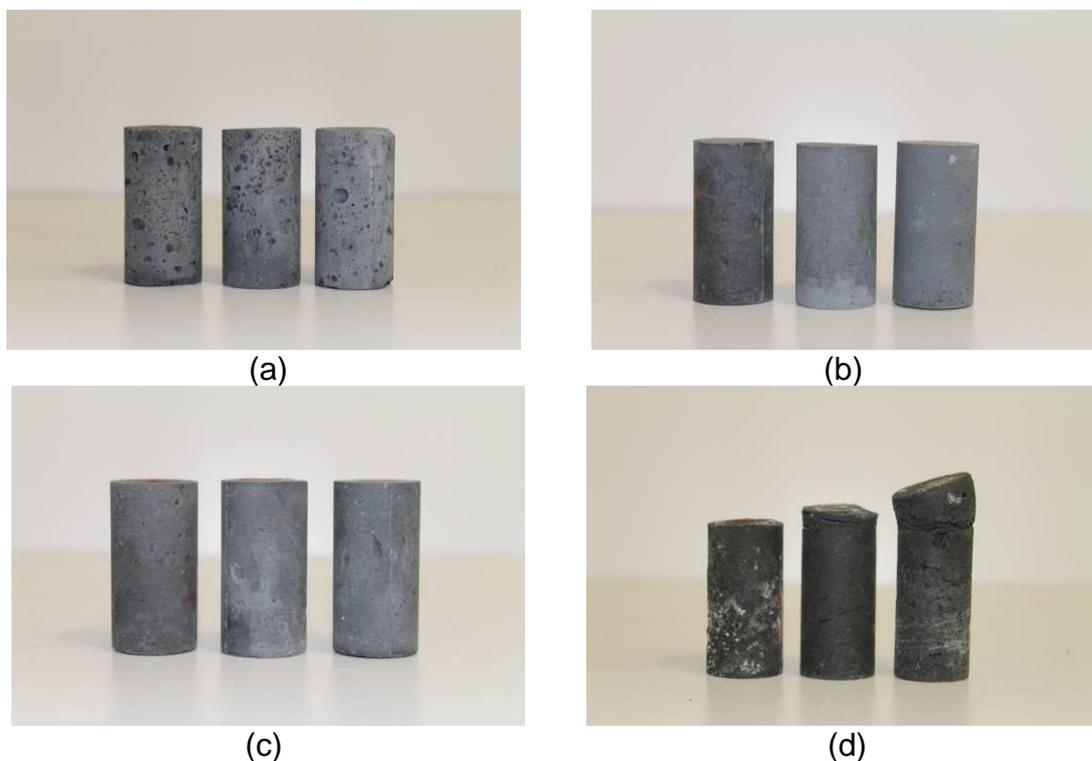


Fonte: Próprio autor

Na Figura 53 (a) podem-se visualizar os corpos de prova das proporções dosados sem ativador alcalino da esquerda para a direita 60CCE40SA, 50CCE50SA e 40CCE60SA, respectivamente, e pode-se perceber a olho nu a presença significativa de poros. Já na Figura 53 (b) e na Figura 53 (c) são apresentados os corpos de prova das proporções dosadas com concentração de 5 e 10mol/L respectivamente. Observa-se uma superfície menos porosa a olho nu e um aspecto homogêneo. Os corpos de prova dosados com solução de hidróxido de sódio com concentração de 15mol/L são apresentados na Figura 53 (d). Pode-se perceber que, além da expansão, apresentam a formação de uma película superficial de cor

branca, possivelmente o desenvolvimento de eflorescência devido ao excesso de hidróxido de sódio que não reagiu e cristalizou na superfície dos corpos de prova.

Figura 53 - Corpos de de prova separados por concentração da solução alcalina (0, 5, 10 e 15mol/L)

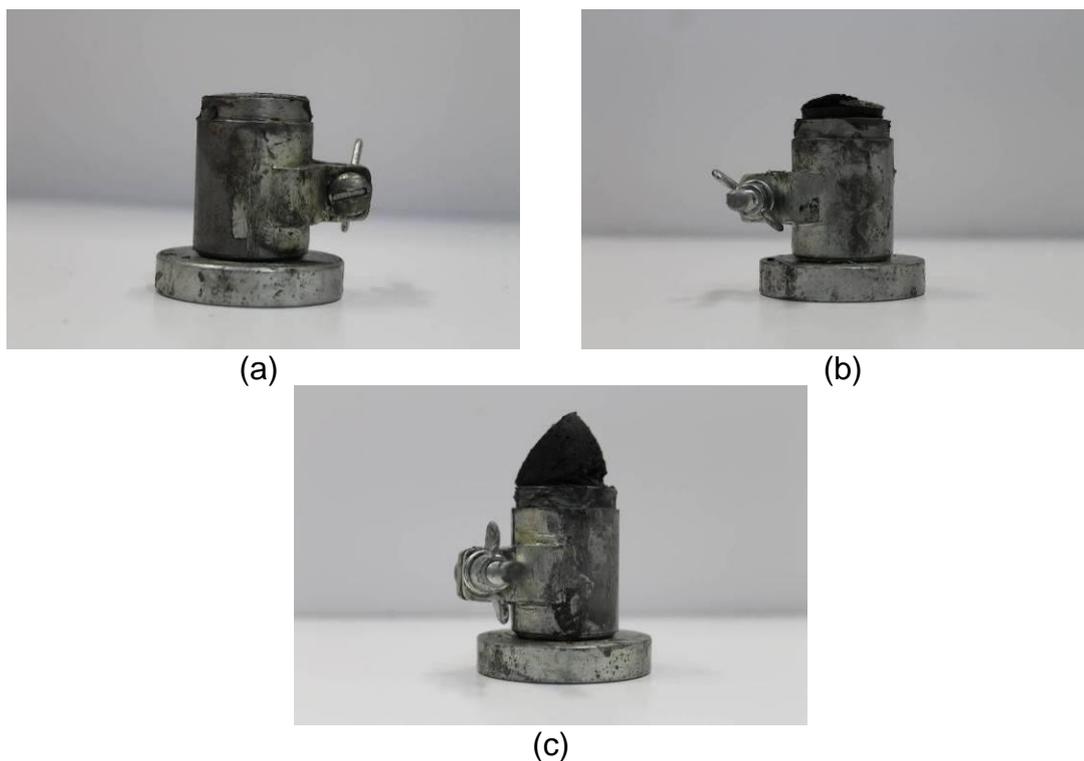


Fonte: Próprio autor

(a) pastas dosadas sem ativador alcalino da esquerda para a direita 60CCE40SA, 50CCE50SA e 40CCE60SA e (b) pastas dosadas com solução de ativador alcalino, 5mol/L, da esquerda para a direita 60CCE40SA, 50CCE50SA e 40CCE60SA e (c) pastas dosadas com solução de ativador alcalino, 10mol/L, da esquerda para a direita 60CCE40SA, 50CCE50SA e 40CCE60SA e (d) pastas dosadas com solução de ativador alcalino, 15mol/L, da esquerda para a direita 60CCE40SA, 50CCE50SA e 40CCE60SA.

Na Figura 54 (a, b e c), da esquerda para a direita são apresentados os corpos de prova das pastas das proporções 60CCE40SA, 50CCE50SA e 40CCE60SA ainda na forma após 24h da moldagem. Observa-se uma expansão significativa em pouco tempo, que pode ser justificada pela ocorrência de reação entre o silício da SA e o hidróxido de sódio que não reagiram com a cinza. Conclui-se que o alto teor de sílica ativa e a alta concentração da solução de hidróxido de sódio estão diretamente ligados as reações expansivas. As demais proporções de pastas não apresentaram expansão visível a olho nu durante o seu período de cura.

Figura 54 - Corpos de prova após 24h moldados com solução 15 mol/L



Fonte: Próprio autor

(a) corpo de prova da pasta, 60CCE40SA 15 mol/L, 24 horas após a moldagem (b) corpo de prova da pasta, 50CCE50SA 15 mol/L, 24 horas após a moldagem (c) corpo de prova da pasta, 40CCE60SA 15 mol/L, 24 horas após a moldagem.

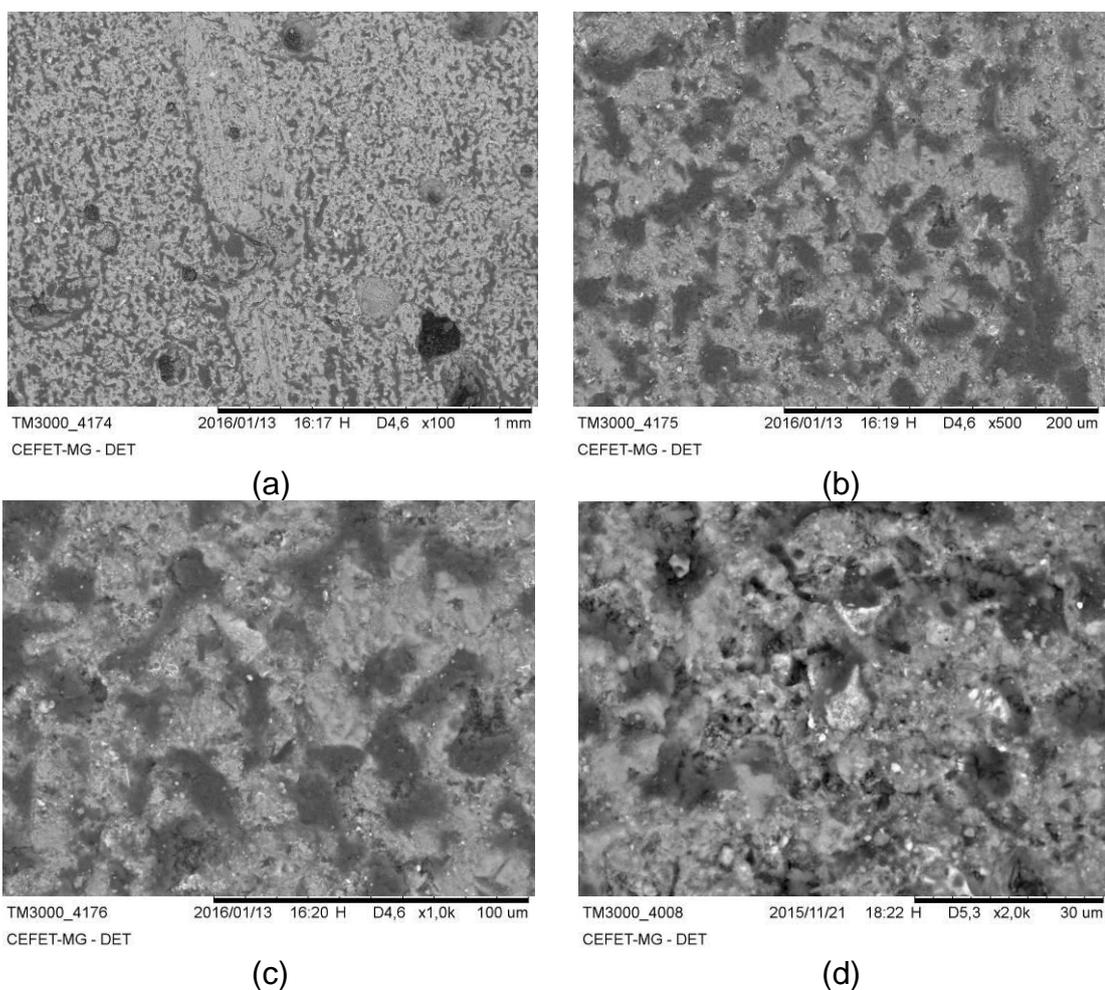
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens do microscópio eletrônico de varredura das pastas com superfície polida e superfície fraturada após o ensaio de resistência à compressão são apresentados neste capítulo. Observou-se morfologias diferentes após a análise nas duas superfícies, o que possibilitou um entendimento e uma análise mais profunda. Neste estudo, a microestrutura do compósito foi focada sobre a morfologia da matriz gerada, das estruturas complementares e da identificação de matérias primas que não reagiram, além de identificar a presença e a forma de poros.

5.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura das superfícies polidas

Na Figura 55 é possível observar quatro imagens da pasta 60CCE40SA 0mol/L com tratamento superficial de polimento em amplitudes de 100, 500, 1.000 e 2.000x. Na Figura 55 (a) são observados poros com dimensões aproximadas a 0,1mm. Na Figura 55 (b) observa-se um constituinte em tom de cinza mais escuro, o que indicaria um constituinte de menor massa específica que o restante da pasta, uma vez que a imagem foi realizada por meio de detectores de elétrons retroespalhados. Na Figura 55 (c) observa-se os mesmos constituintes em tom de cinza escuro similar a Figura 55 (b). Na Figura 55 (d) observa-se os mesmos constituintes em tom de cinza escuro similar a Figura 55 (b).

Figura 55 - Imagens da pasta 60CCE40SA 0 mol/L polida

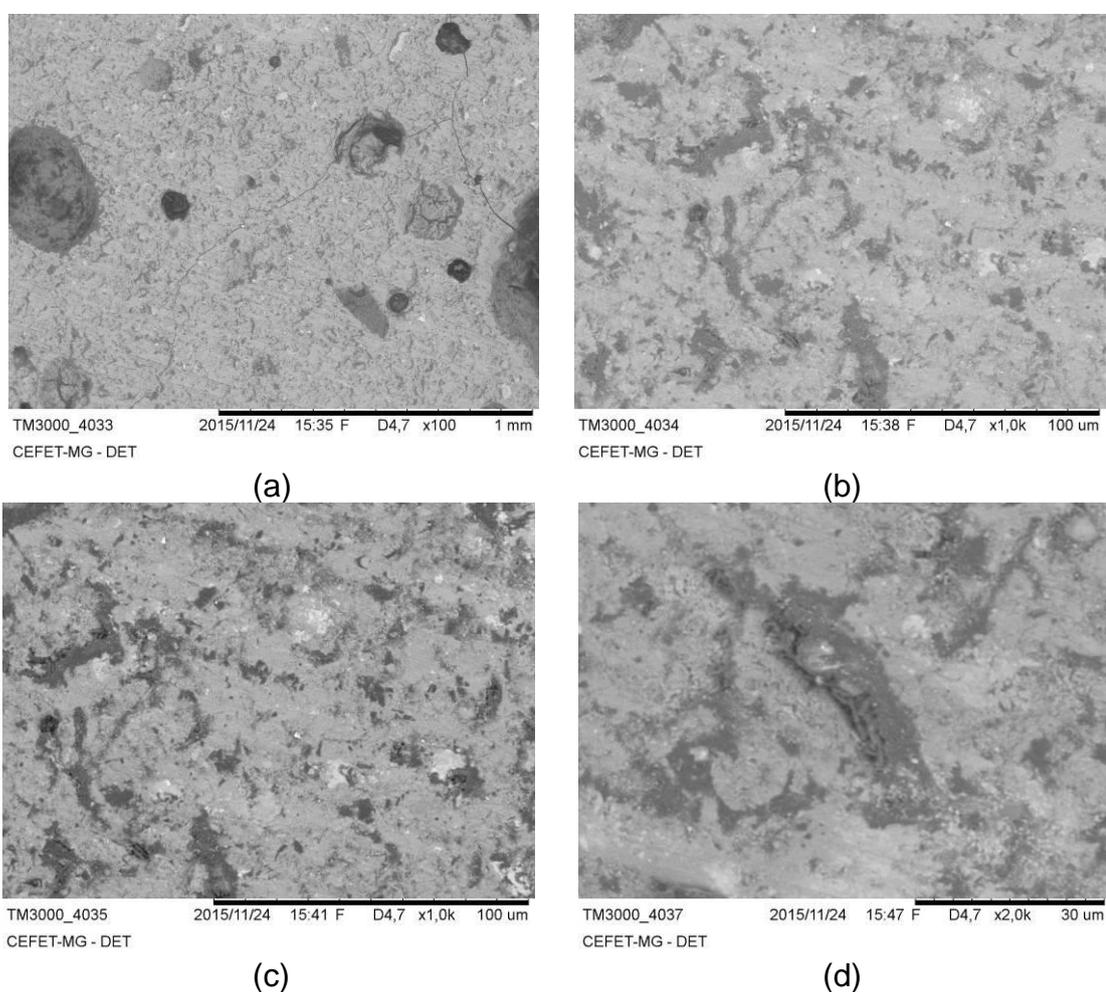


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da presença de poros (amplitude de 100x) e (b,c,d) presença de dois constituintes distintos (amplitude de 500x, 1000x e 2000x respectivamente).

Na Figura 56 é possível observar quatro imagens da pasta 50CCE50SA 0mol/L com tratamento superficial de polimento nas amplitudes de 100, 1.000 e 2.000x. Na Figura 56 (a) observa-se poros com dimensões variando de 0,4 a 0,1mm. Na Figura 56 (b) observa-se um constituinte em tom de cinza mais escuro, o que indicaria um constituinte de menor massa específica que o restante da pasta, mas em quantidade inferior que na Figura 55. Na Figura 56 (c) observa-se os mesmos constituintes em tom de cinza escuro similar a Figura 56 (b). Na Figura 56 (d) observa-se os mesmos constituintes em tom de cinza escuro similar a Figura 56 (b) e é possível observar também uma porosidade aberta inferior a Figura 55.

Figura 56 - Imagens da pasta 50CCE50SA 0 mol/L polida

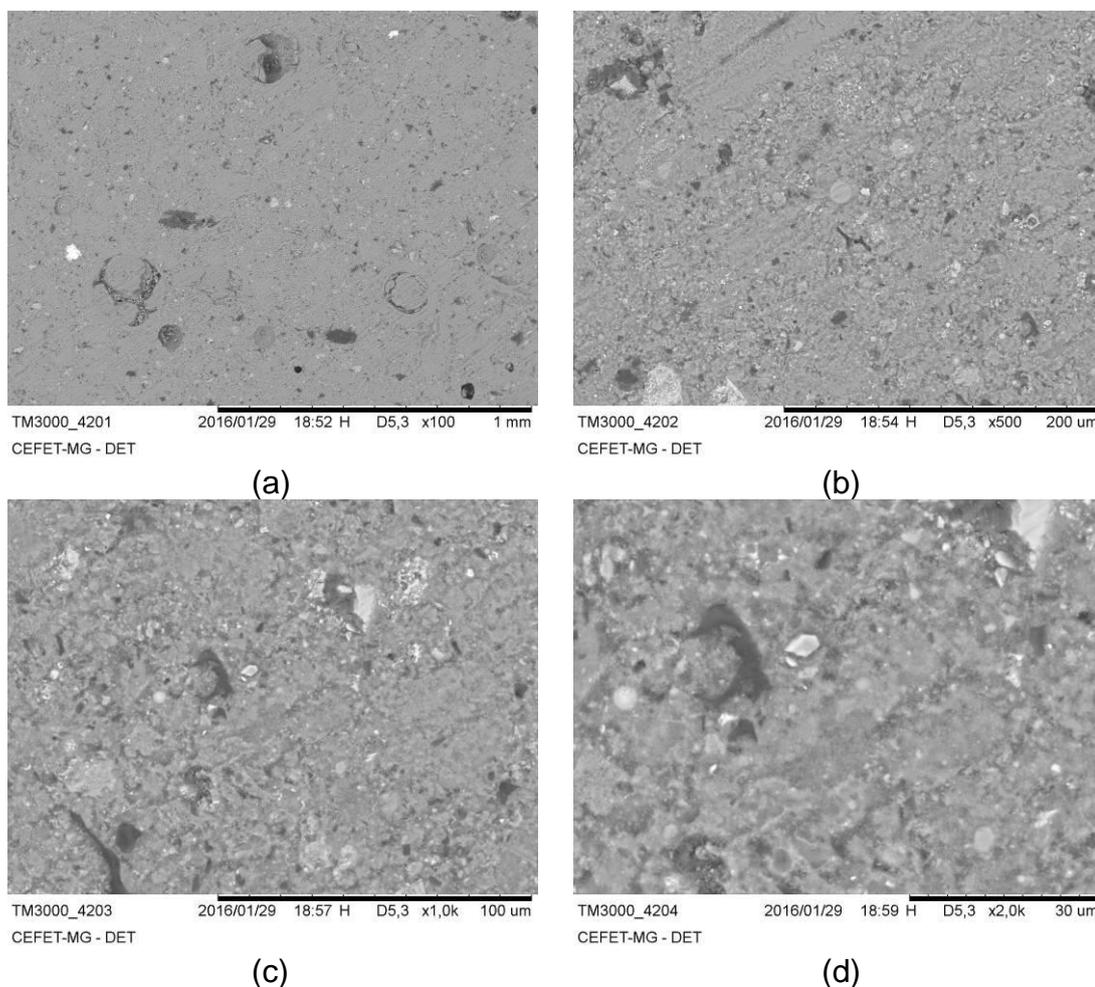


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da presença de poros (amplitude de 100x) e (b,c) presença de dois constituintes distintos (amplitude de 1000x) e presença dois constituintes distintos e porosidade aberta (amplitude de 2000x) .

Na Figura 57 é possível observar quatro imagens da pasta 40CCE60SA 0mol/L com tratamento superficial de polimento nas amplitudes de 100, 500, 1.000 e 2.000x. Na Figura 57 (a) observa-se poros com dimensões variando de 0,1 a 0,05mm, isso é aparentemente menores que as duas pastas apresentadas acima e em quantidades menores. Na Figura 57 (b) observa-se quase a inexistência do constituinte em tom de cinza mais escuro. Na Figura 57 (c) e (d) também pouca quantidade (superficial) do constituinte cinza escuro observado nas pastas anteriores. Uma vez que nas pastas com 0 mol/L de hidróxido de sódio os constituintes na cor cinza escura diminuíram com a diminuição da CCE e aumento da SA, acredita-se que estes fatos estão diretamente relacionados.

Figura 57 - Imagens da pasta 40CCE60SA 0 mol/L polida

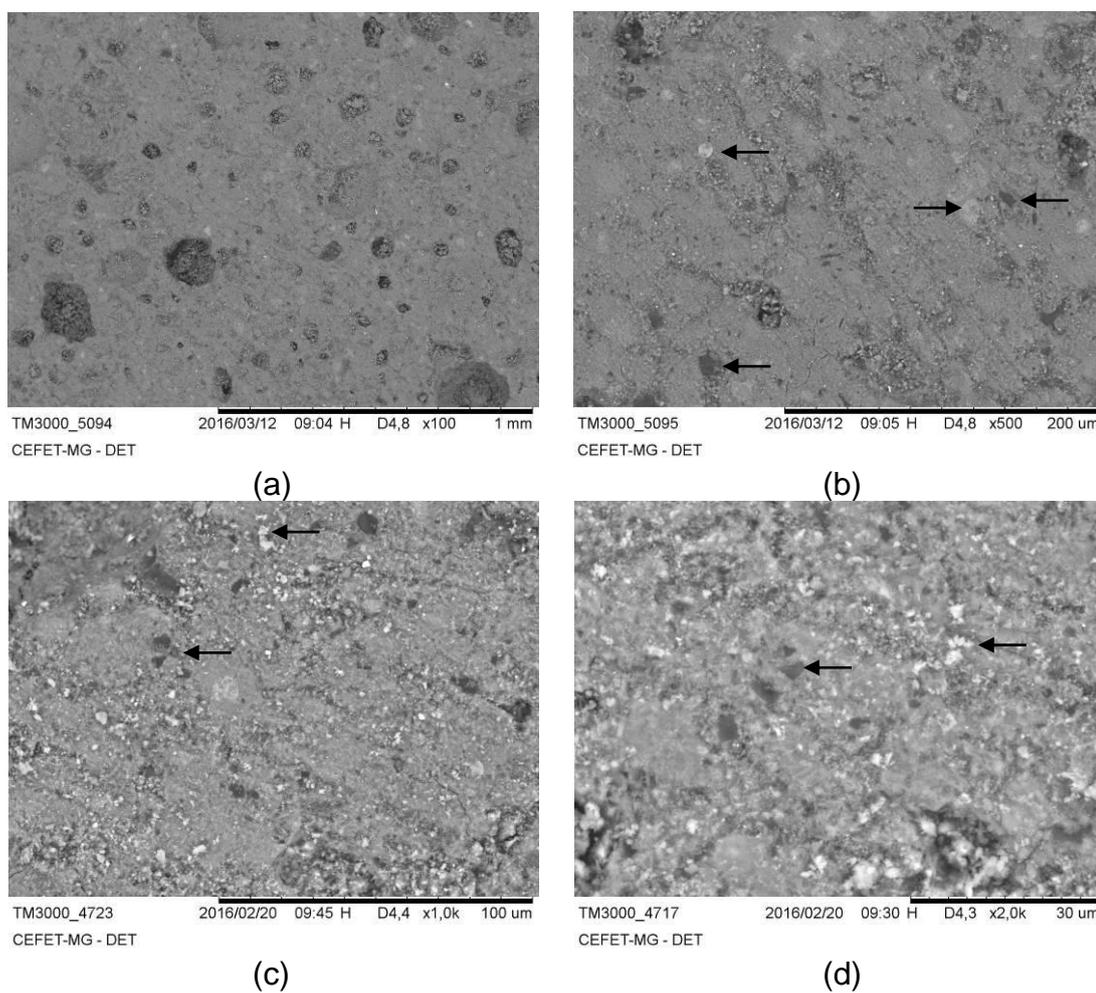


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da presença de poros na imagem com amplitude de 100x e (b) imagem com amplitude de 500x apresentando baixa presença do constituinte de tom escuro e (c) imagem com amplitude de 1000x apresentando baixa presença do constituinte de tom escuro e (d) imagem com amplitude de 2000x apresentando baixa presença do constituinte de tom escuro.

Na Figura 58 é possível observar quatro imagens da pasta 60CCE40SA 5mol/L com tratamento superficial de polimento nas amplitudes de 100, 500, 1.000 e 2.000x. Na Figura 58 (a) observa-se poros com dimensões médias aproximadas a 0,1mm. Na Figura 58 (b) observa-se uma pasta relativamente uniforme com algumas manchas escuras e outras claras, ambas indicadas por setas. Na Figura 58 (c) e (d) observa-se manchas parecidas mais em dimensões menores e baixa presença de porosidade aberta.

Figura 58 - Imagens da pasta 60CCE40SA 5 mol/L polida



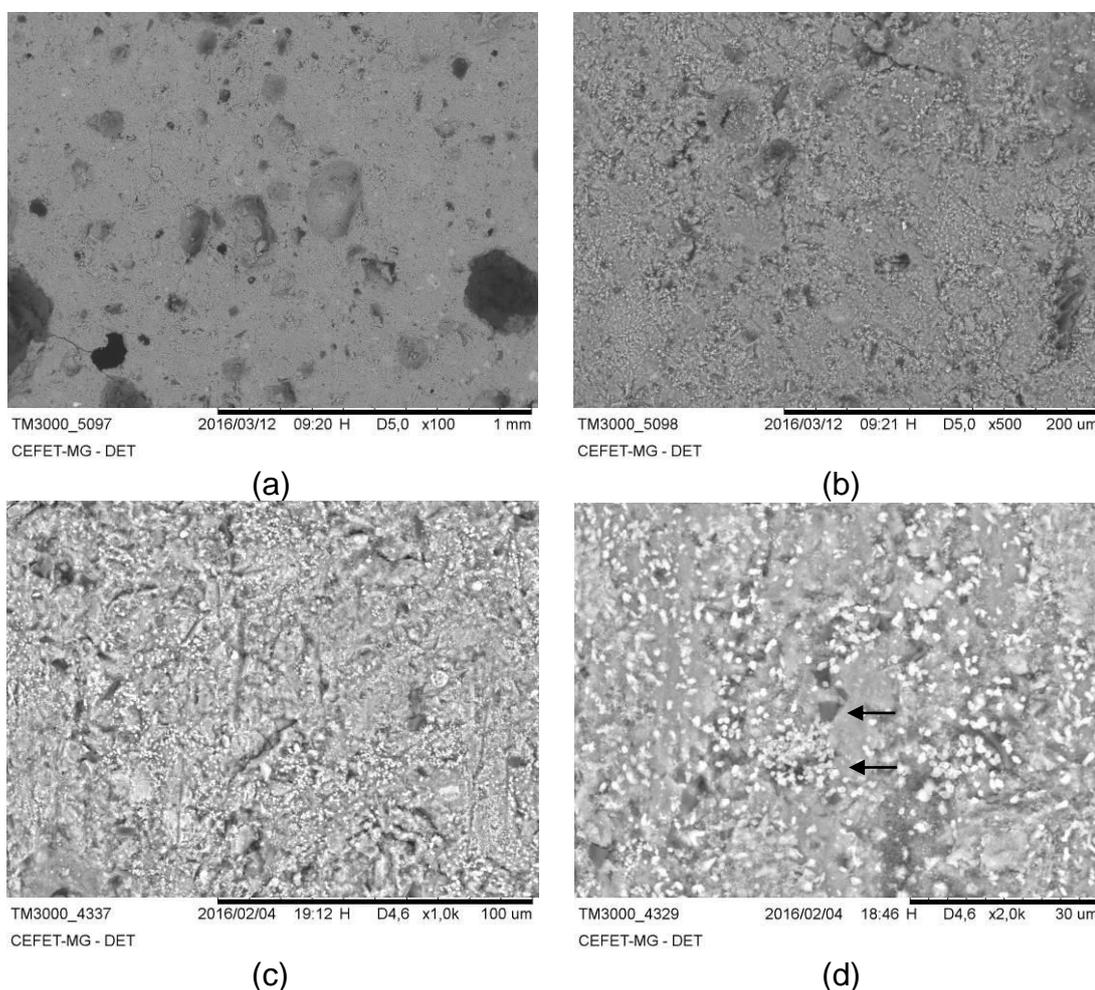
Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da presença de poros na imagem com amplitude de 100x e (b) imagem com amplitude de 500x apresentando constituintes com tom claro e escuro e (c) imagem com amplitude de 1000x apresentando constituintes com tom claro e escuro e (d) imagem com amplitude de 2000x apresentando constituintes com tom claro e escuro.

Na Figura 59 é possível observar quatro imagens da pasta 50CCE50SA 5mol/L com tratamento superficial de polimento nas amplitudes de 100, 500, 1.000 e 2.000x. Na

Figura 59 (a) observa-se poros com dimensões média aproximadas variando de 0,1 a 0,2mm. Na Figura 59 (b) observa-se uma pasta relativamente uniforme. Na Figura 59 (c) e (d) observa-se manchas brancas e escuras em gramatura mais fina que na Figura 58 (indicada por setas). Percebe-se que os constituintes apresentados na cor branca tiveram visivelmente nas imagens seu tamanho médio de partícula reduzido em relação a pasta 60CCE40SA 5mol/L e se apresentou em maior quantidade. Esse constituinte aparentemente se apresenta na forma de cristais precipitados (Figura 60 e Figura 61).

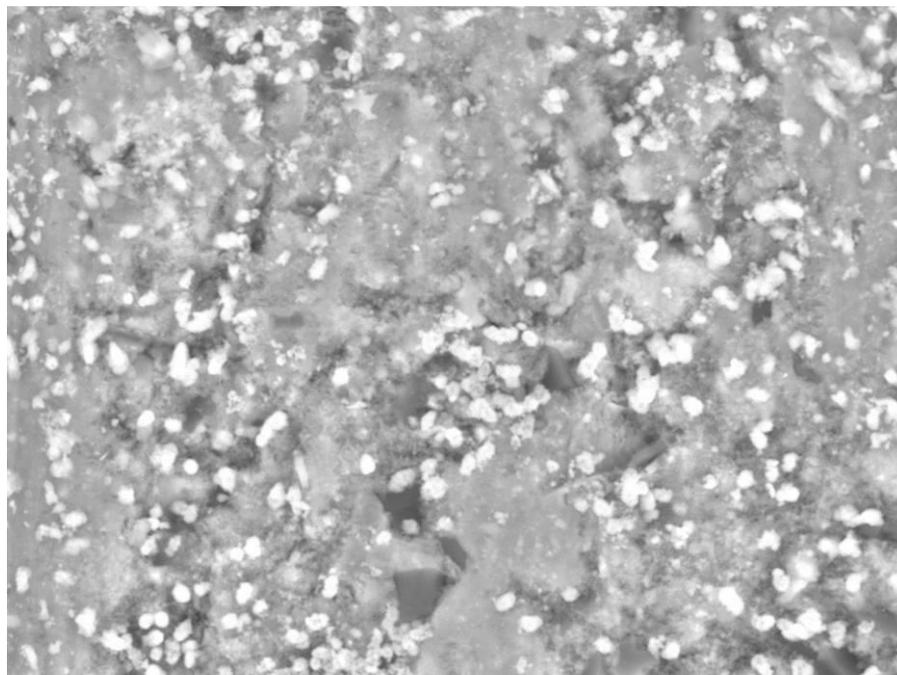
Figura 59 - Imagens da pasta 50CCE50SA 5 mol/L polida



Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da presença de poros na imagem com amplitude de 100x e (b) imagem com amplitude de 500x apresentando uma pasta relativamente homogênea e (c) imagem com amplitude de 1000x apresentando constituintes com tom claro e escuro e (d) imagem com amplitude de 2000x apresentando constituintes com tom claro e escuro.

Figura 60 - Imagem da pasta 50CCE50SA 5 mol/L polida (3.000x)

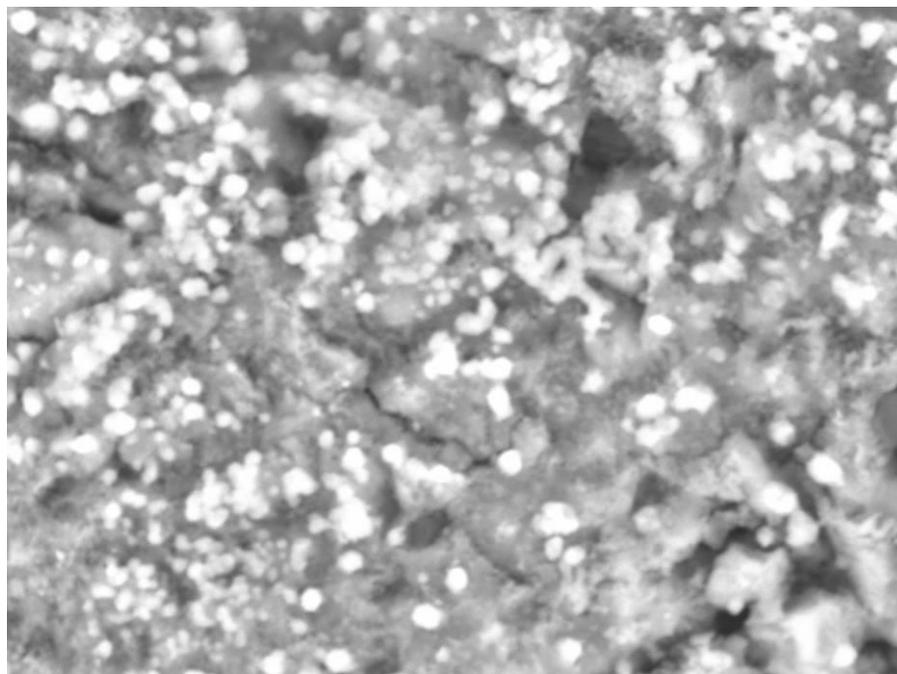


TM3000_4328 2016/02/04 18:43 H D4,6 x3,0k 30 um

CEFET-MG - DET

Fonte: Próprio autor

Figura 61 - Imagem da pasta 50CCE50SA 5 mol/L polida (5.000x)



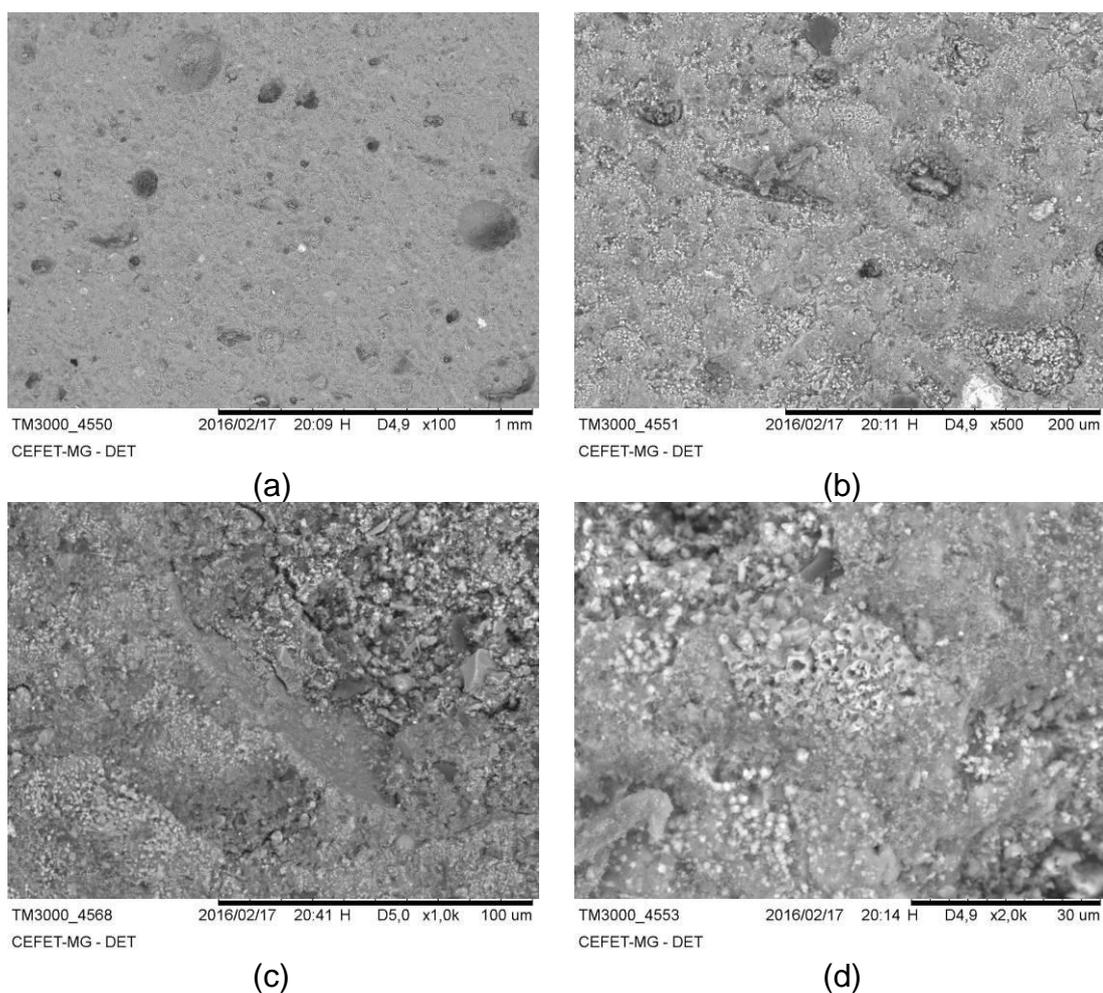
TM3000_4340 2016/02/04 19:17 H D4,5 x5,0k 20 um

CEFET-MG - DET

Fonte: Próprio autor

Na Figura 62 é possível observar quatro imagens da pasta 40CCE60SA 5mol/L com tratamento superficial de polimento nas amplitudes de 100, 500, 1.000 e 2.000x. Na Figura 62 (a) observa-se poros com dimensões média aproximadas variando de 0,1 a 0,2mm. Na Figura 62 (b) observa-se uma pasta relativamente uniforme. Na Figura 62 (c) e (d) observa-se manchas brancas e escuras em gramatura mais fina que na Figura 59.

Figura 62 - Imagens da pasta 40CCE60SA 5 mol/L polida

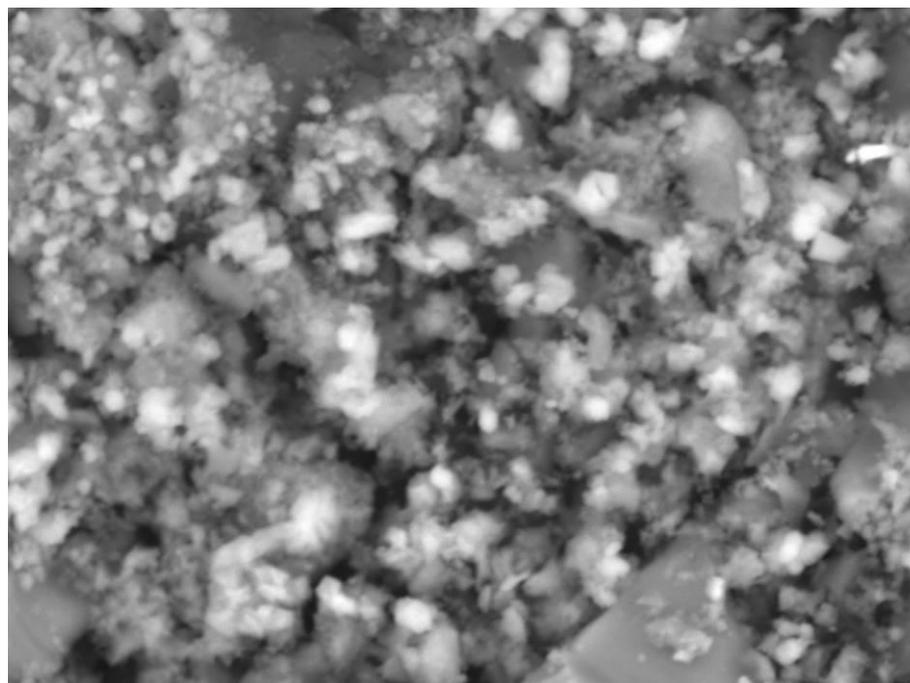


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da presença de poros na imagem com amplitude de 100x e (b) imagem com amplitude de 500x apresentando constituintes com tom claro e escuro e (c) imagem com amplitude de 1000x apresentando constituintes com tom claro e escuro e (d) imagem com amplitude de 2000x apresentando constituintes com tom claro e escuro.

Na Figura 63 é possível observar os mesmos cristais as pastas 60CCE40SA 5mol/L e 50CCE50SA 5mol/L. Esses cristais apresentados na cor branca apresentam-se dimensões equidistanciais, diferentemente do que pode ser vistos na Figura 64, onde os cristais se apresentam alongados.

Figura 63 - Imagem da pasta 40CCE60SA 5 mol/L polida (5.000x)



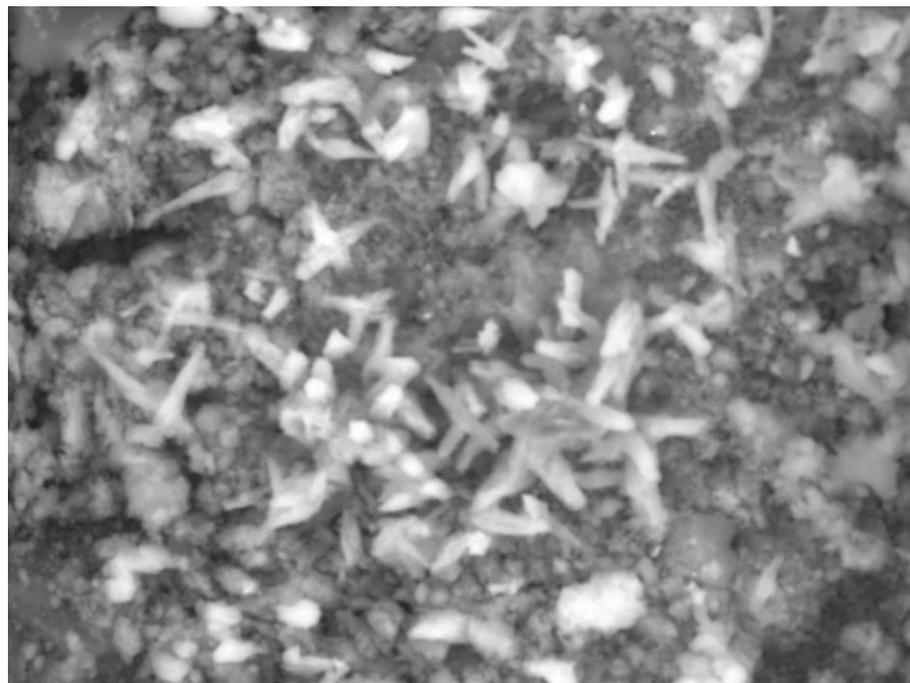
TM3000_4572

2016/02/17 20:48 H D5,1 x5,0k 20 um

CEFET-MG - DET

Fonte: Próprio autor

Figura 64 - Imagem da pasta 40CCE60SA 5 mol/L polida (5.000x)



TM3000_4562

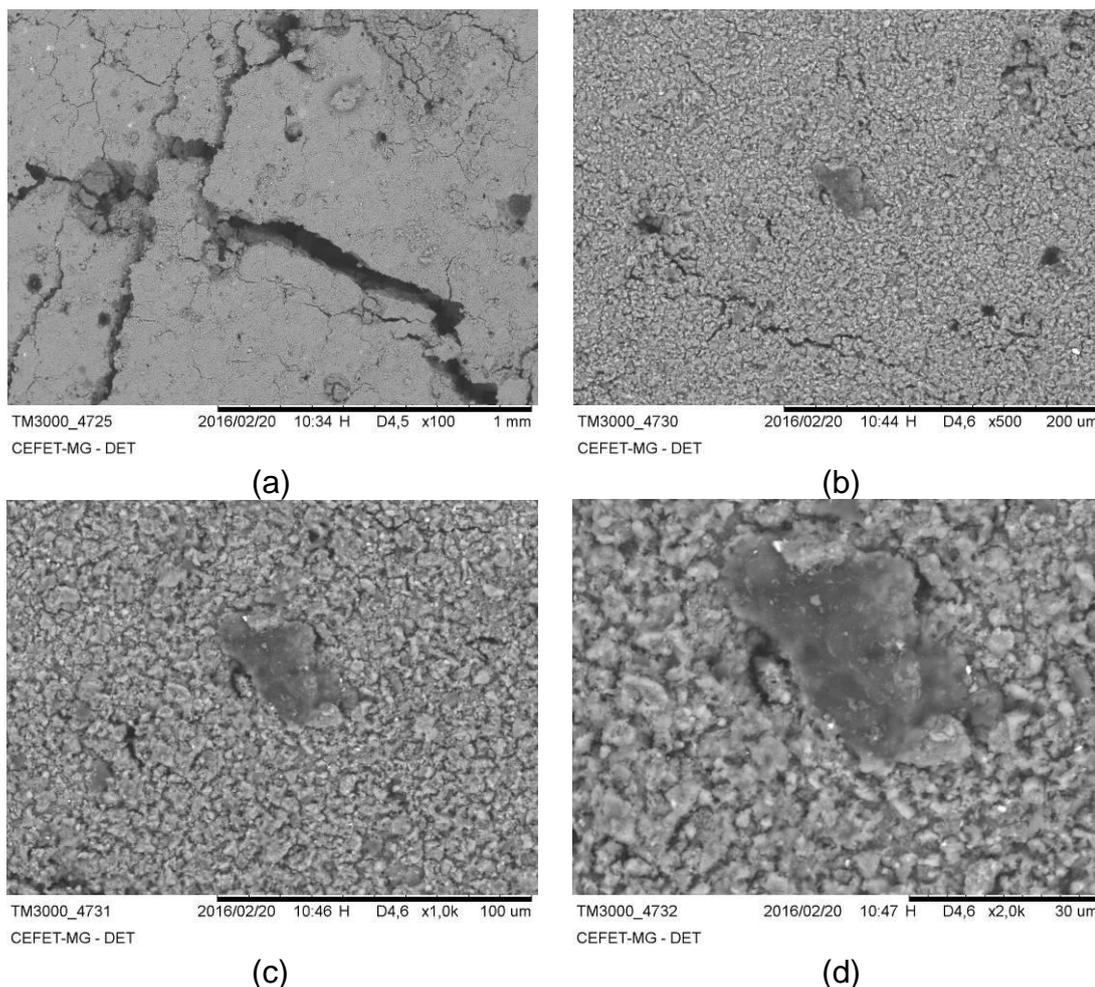
2016/02/17 20:30 H D5,0 x5,0k 20 um

CEFET-MG - DET

Fonte: Próprio autor

Na Figura 65 é possível observar quatro imagens da pasta 60CCE40SA 10 mol/L com tratamento superficial de polimento nas amplitudes de 100, 500, 1.000 e 2.000x. Na Figura 65 (a) observa-se fissuras com aberturas aproximadas a 0,1mm. Na Figura 65 (b) observa-se fissuras menores. Na Figura 65 (c) observa-se um constituintes em tom de cinza escuro, mas aparentemente similar a um gel translúcido ao microscópio eletrônico de varredura.

Figura 65 - Imagens da pasta 60CCE40SA 10 mol/L polida

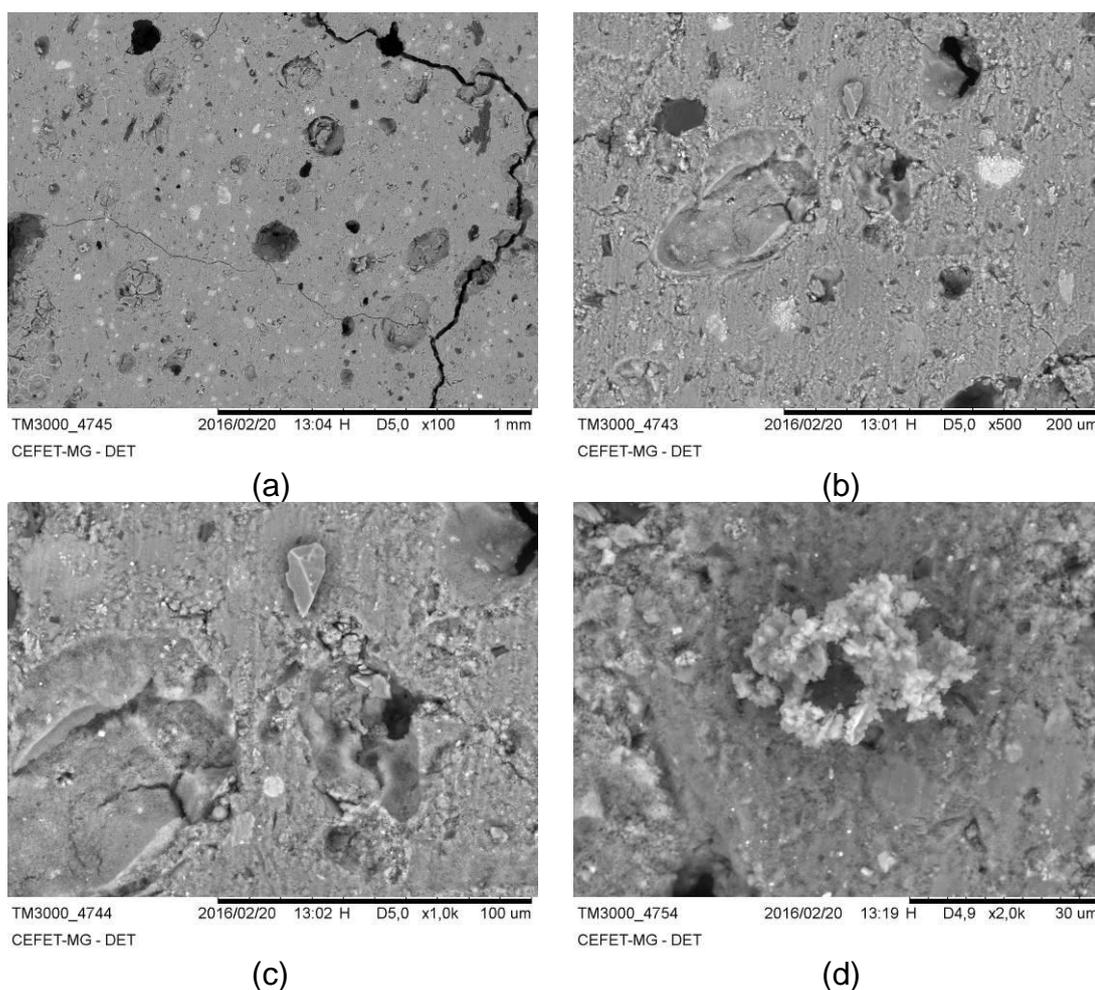


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da presença de fissuras na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe da presença de fissuras na imagem com amplitude de 500x (c) imagem com amplitude de 1000x apresentando constituintes com tom escuro aparentemente similar a um gel e (d) imagem com amplitude de 2000x apresentando constituintes com tom escuro aparentemente similar a um gel.

Na Figura 66 é possível observar quatro imagens da pasta 50CCE50SA 10 mol/L com tratamento superficial de polimento nas amplitudes de 100, 500, 1.000 e 2.000x. Na Figura 66 (a) observa-se fissuras com aberturas aparentemente menores que as apresentadas pela pasta 60CCE40SA 10 mol/L. Na Figura 66 (b) e (c) observa-se porosidade aberta. Na Figura 66 (d) observa-se um constituinte de cor clara.

Figura 66 - Imagens da pasta 50CCE50SA 10 mol/L polida

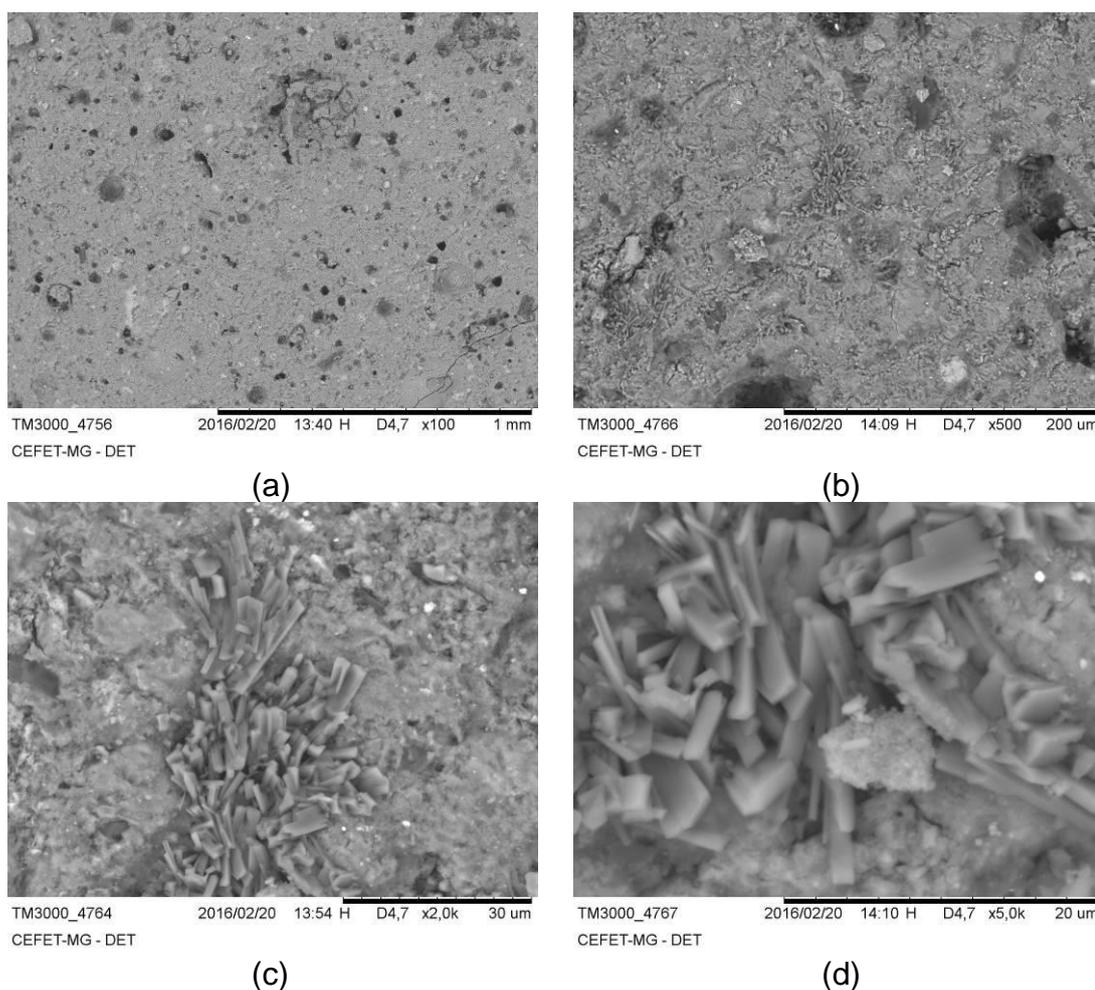


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da presença de fissuras na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe da presença de poros abertos na imagem com amplitude de 500x (c) detalhe da presença de poros abertos na imagem com amplitude de 1000x e (d) imagem com amplitude de 2000x apresentando constituinte em tom claro.

Na Figura 67 é possível observar quatro imagens da pasta 50CCE50SA 10 mol/L com tratamento superficial de polimento nas amplitudes de 100, 500, 1.000 e 2.000x. Na Figura 67 (a) e (b) observa-se um porosidade aberta bem refinada. Na Figura 67 (c) e (d) observa-se cristais de cor próxima a cor da pasta, o que indica massa específica próxima e provavelmente composição química também.

Figura 67 - Imagens da pasta 40CCE60SA 10 mol/L polida

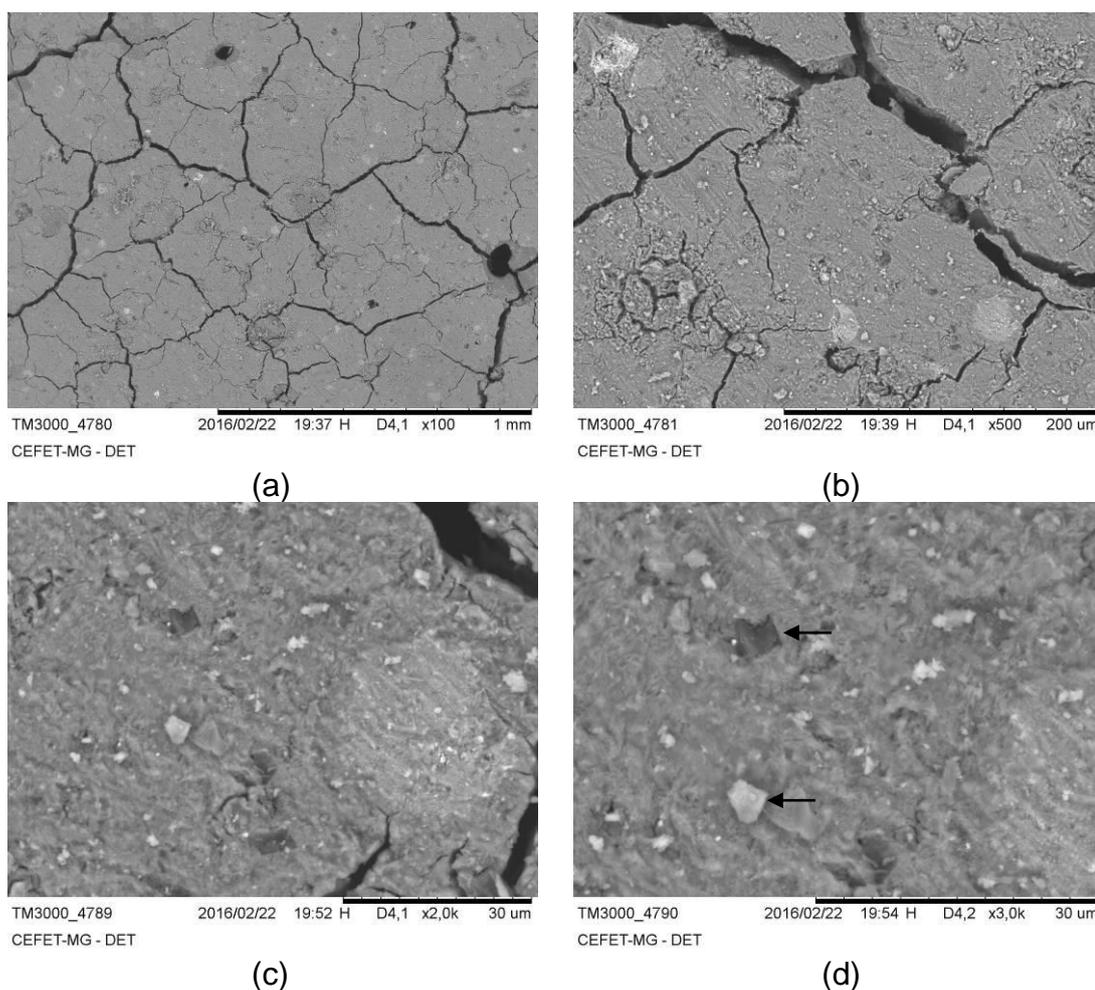


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da presença de poros abertos na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe da presença de poros abertos na imagem com amplitude de 500x (c) detalhe da presença de formas similares a cristais na imagem com ampliação de 2000x e (d) detalhe da presença de formas similares a cristais na imagem com ampliação de 5000x.

Na Figura 68 é possível observar quatro imagens da pasta 60CCE40SA 15 mol/L com tratamento superficial de polimento nas amplitudes de 100, 500, 1.000 e 2.000x. Na Figura 68 (a) e (b) observa-se grande quantidade de fissuras. Na Figura 67 (c) e (d) observa-se um pasta homogênea com poucos constituintes mais escuros ou mais claros.

Figura 68 - Imagens da pasta 60CCE40SA 15 mol/L polida

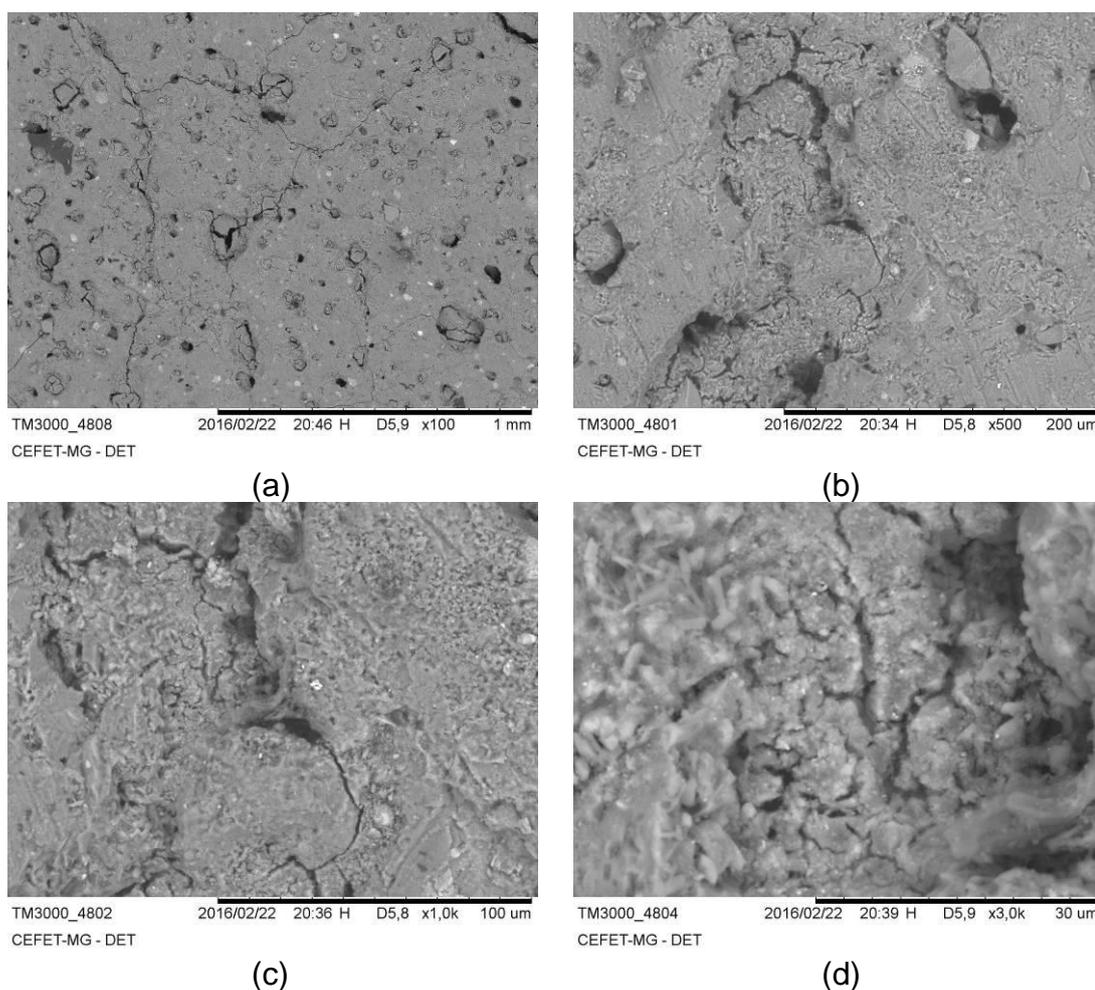


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da presença de grande quantidade de fissuras na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe da presença de grande quantidade de fissuras na imagem com amplitude de 500x (c) detalhe da pasta homogênea com poucos constituintes em tons diferentes na imagem com ampliação de 2000x e (d) detalhe da pasta homogênea com poucos constituintes em tons diferentes na imagem com ampliação de 3000x.

Na Figura 69 é possível observar quatro imagens da pasta 50CCE50SA 15 mol/L com tratamento superficial de polimento nas amplitudes de 100, 500, 1.000 e 2.000x. Na Figura 69 (a) e (b) observa-se grande quantidade de fissuras e poros abertos. Na Figura 69 (c) e (d) observa-se um pasta pouco homogênea com fissuras. Na Figura 70 é possível observar microfissuras e alguns cristais compridos na parte superior esquerda da imagem.

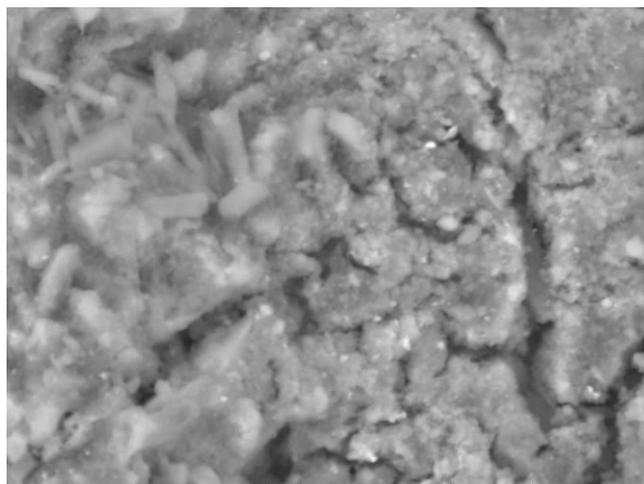
Figura 69 - Imagens da pasta 50CCE50SA 15 mol/L polida



Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da presença de grande quantidade de fissuras e poros na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe da presença de grande quantidade de fissuras e poros na imagem com amplitude de 500x (c) detalhe da pasta pouco homogênea com a presença de fissuras e poros na imagem com ampliação de 1000x e (d) detalhe da pasta pouco homogênea com a presença de fissuras e poros na imagem com ampliação de 2000x.

Figura 70 - Imagens da pasta 50CCE50SA 15 mol/L polida (5.000x)



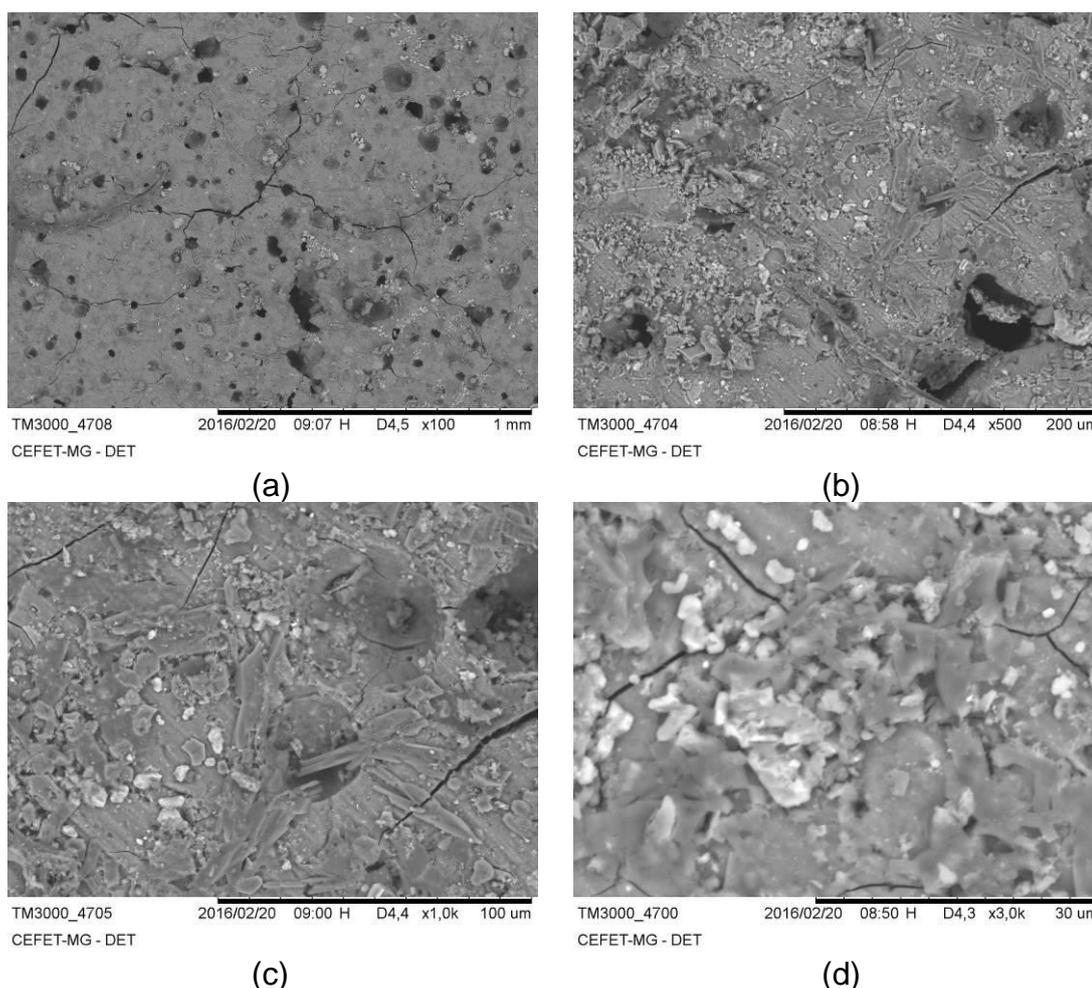
TM3000_4805 2016/02/22 20:40 H D5,9 x5,0k 20 um

CEFET-MG - DET

Fonte: Próprio autor

Na Figura 71 é possível observar quatro imagens da pasta 50CCE50SA 15 mol/L com tratamento superficial de polimento nas amplitudes de 100, 500, 1.000 e 2.000x. Na Figura 71 (a) e (b) observa-se grande quantidade de fissuras e poros abertos. Na Figura 71 (c) e (d) observa-se uma pasta pouco homogênea com fissuras com a formação de uma fase aparentemente com características similares a de um gel.

Figura 71 - Imagens da pasta 40CCE60SA 15 mol/L polida



Fonte: Próprio autor

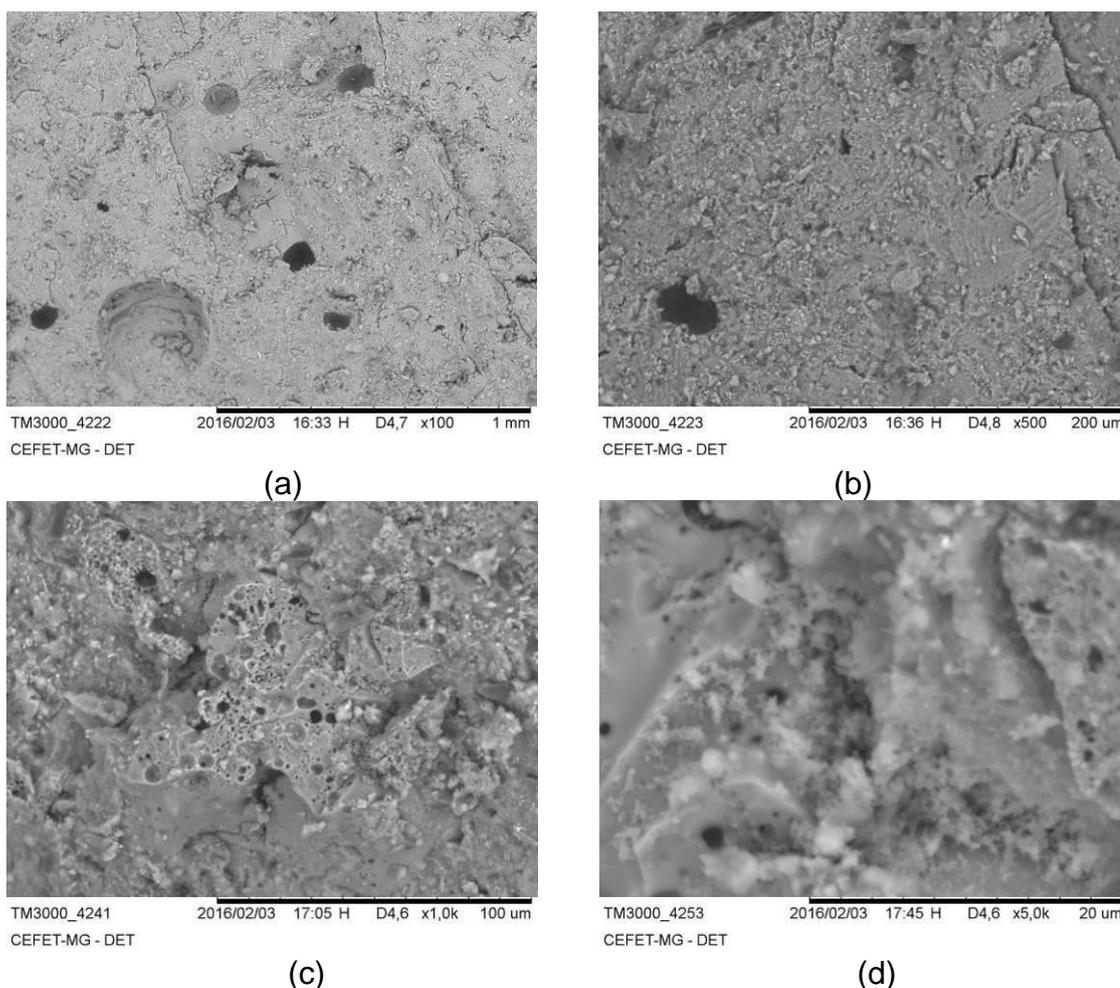
(a) detalhe da presença de grande quantidade de fissuras e poros na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe da presença de grande quantidade de fissuras e poros na imagem com amplitude de 500x (c) detalhe da pasta pouco homogênea com a presença de fissuras e poros e formação de uma fase similar a um gel na imagem com ampliação de 1000x e (d) detalhe da pasta pouco homogênea com a presença de fissuras e poros e formação de uma fase similar a um gel na imagem com ampliação de 3000x.

5.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura das superfícies fraturadas

As imagens do microscópio eletrônico de varredura das pastas com superfície fraturada são apresentadas neste capítulo. A partir dessas imagens observa-se diferentes formas da matriz principal, diversas formações cristalinas, e classes de poros distintas. Na Figura 72 são apresentadas as micrografias da pasta 60CCE40SA 0 mol/L, da superfície fraturada com diferentes ampliações (100, 500, 1000 e 5000x). Na Figura 72(a), com uma ampliação de 100x, pode-se observar a

presença de poros com diâmetros variando de 0,02 a 0,3 mm. Na Figura 72 (b,c) pode-se observar a formação de diferentes geometrias e uma matriz porosa. Na Figura 72 (d) é apresentado a pasta com uma ampliação de 5000x, sendo possível visualizar poros de 0,02 μm a 0,2 μm , podendo ser observado uma esfera, provavelmente de sílica, que não reagiu.

Figura 72 - Imagens da pasta 60CCE40SA 0 mol/L fraturada



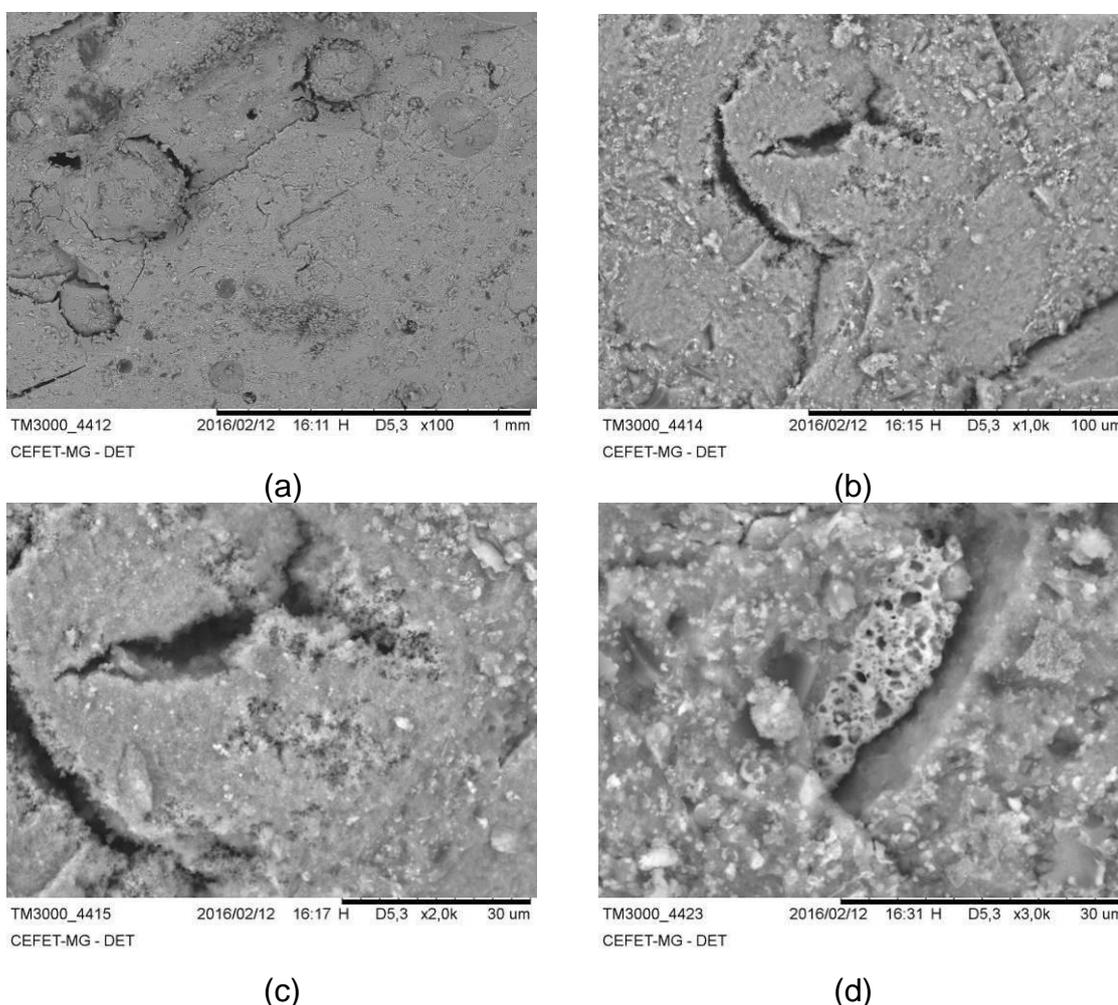
Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da presença de poros na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe de uma matriz porosa e com a formação de diferentes geometrias na imagem com amplitude de 500x (c) detalhe de uma matriz porosa e com a formação de diferentes geometrias na imagem com amplitude de 1000x e (d) detalhe da presença de poros e constituintes que não reagiram na imagem com amplitude de 5000x.

Na Figura 73 são apresentadas as micrografias da pasta 50CCE50SA 0 mol/L, da superfície fraturada com diferentes ampliações (100, 1000, 2000 e 3000x). Na Figura 73 (a), com uma ampliação de 100x, pode-se observar a presença de poros com diâmetros variando de 0,01 a 0,4 mm. Na Figura 73 (b), com uma ampliação de

1000x pode-se observar a uma matriz densa, com a presença de fissuras possivelmente relacionadas aos esforços sofridos no ensaio de resistência à compressão. Na Figura 73 (c), com uma ampliação de 2000x observa-se basicamente a formação de duas estruturas, uma matriz mais densa e outra muito porosa. Na Figura 73 (d) é apresentado a pasta com uma ampliação de 3000x, sendo possível visualizar poros de $0,03\ \mu\text{m}$ a $0,3\ \mu\text{m}$, podendo ser observado formas geométricas de cristais e cubos de densidade maior do que a matriz, pode-se observar também, de forma mais clara, as estruturas porosas dessa pasta.

Figura 73 - Imagens da pasta 50CCE50SA 0 mol/L fraturada

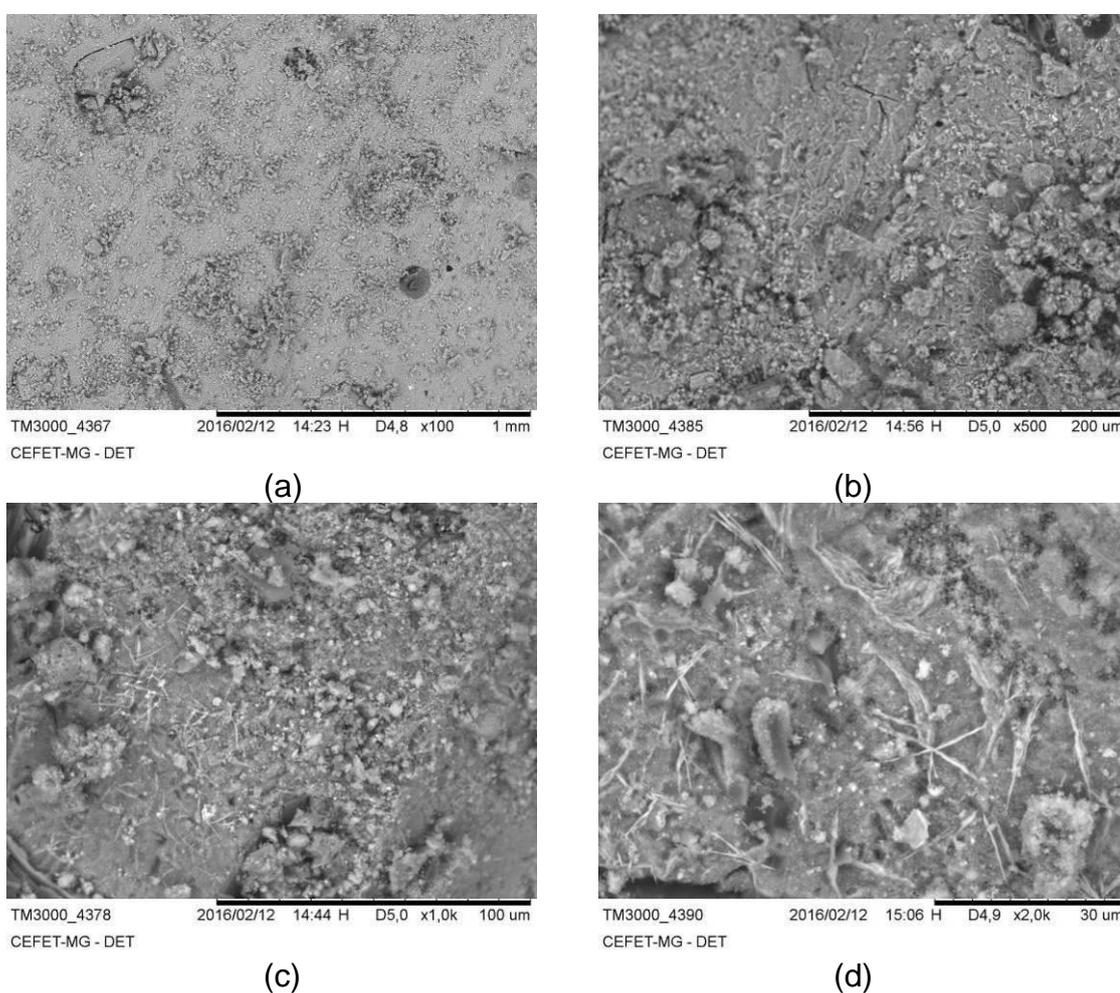


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da presença de poros na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe de uma matriz porosa com a presença de fissuras na imagem com amplitude de 1000x (c) detalhe da formação de duas estruturas, uma densa e outra porosa na imagem com amplitude de 2000x e (d) detalhe da formação de constituintes mais densos na imagem com amplitude de 3000x.

Na Figura 74 são apresentadas as micrografias da pasta 40CCE60SA 0 mol/L, da superfície fraturada com diferentes ampliações (100, 500, 1000 e 2000x). Na Figura 74 (a), com uma ampliação de 100x, pode-se observar a presença de poros com diâmetros variando de 0,01 a 0,2 mm. Na Figura 74 (b,c), com uma ampliação de 500x e 1000x pode-se observar a formação de materiais de diversas formas geométrica. Na Figura 74 (d), com uma ampliação de 2000x pode ser observada a formação de estruturas esbeltas e pontiagudas que se assemelham a agulhas.

Figura 74 - Imagens da pasta 40CCE60SA 0 mol/L fraturada

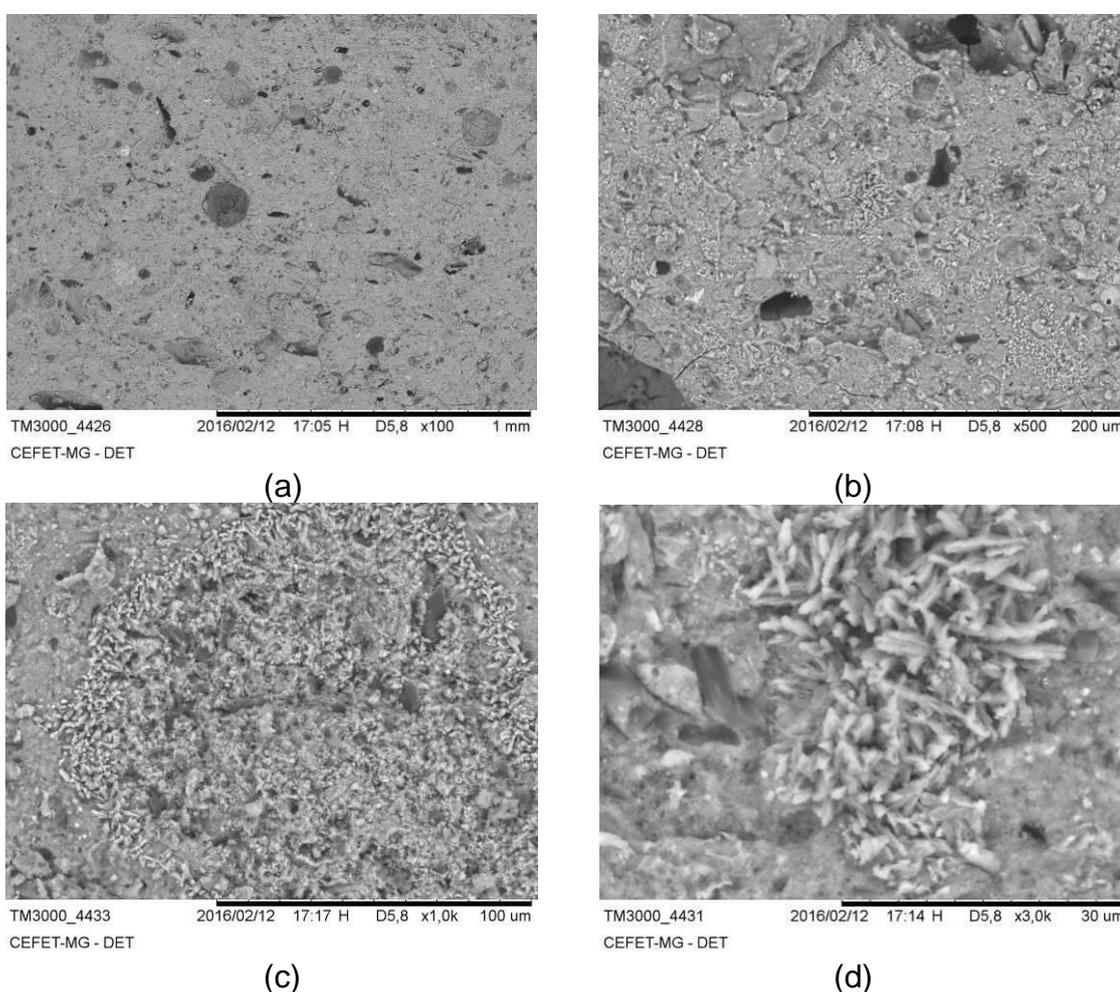


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da presença de poros na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe da formação de diferentes geometrias na imagem com amplitude de 500x (c) detalhe da formação de diferentes geometrias na imagem com amplitude de 1000x e (d) detalhe da formação de estruturas esbeltas e pontiagudas na imagem com amplitude de 2000x.

Na Figura 75 são apresentadas as micrografias da pasta 60CCE40SA 5 mol/L, da superfície fraturada com diferentes ampliações (100, 500, 1000 e 3000x). Na Figura 75 (a), com uma ampliação de 100x, pode-se observar a presença de poros com diâmetros variando de 0,05 a 0,2 mm. Na Figura 75 (b), com uma ampliação de 500x pode-se observar a formação de materiais de diversas formas geométrica, em especial pode-se observar a formação de conjuntos com geometrias similares a de cristais. Na Figura 75 (c,d) com uma ampliação de 1000 e 3000x pode ser observada com uma ampliação maior as características desses conjuntos de cristais.

Figura 75 - Imagens da pasta 60CCE40SA 5 mol/L fraturada

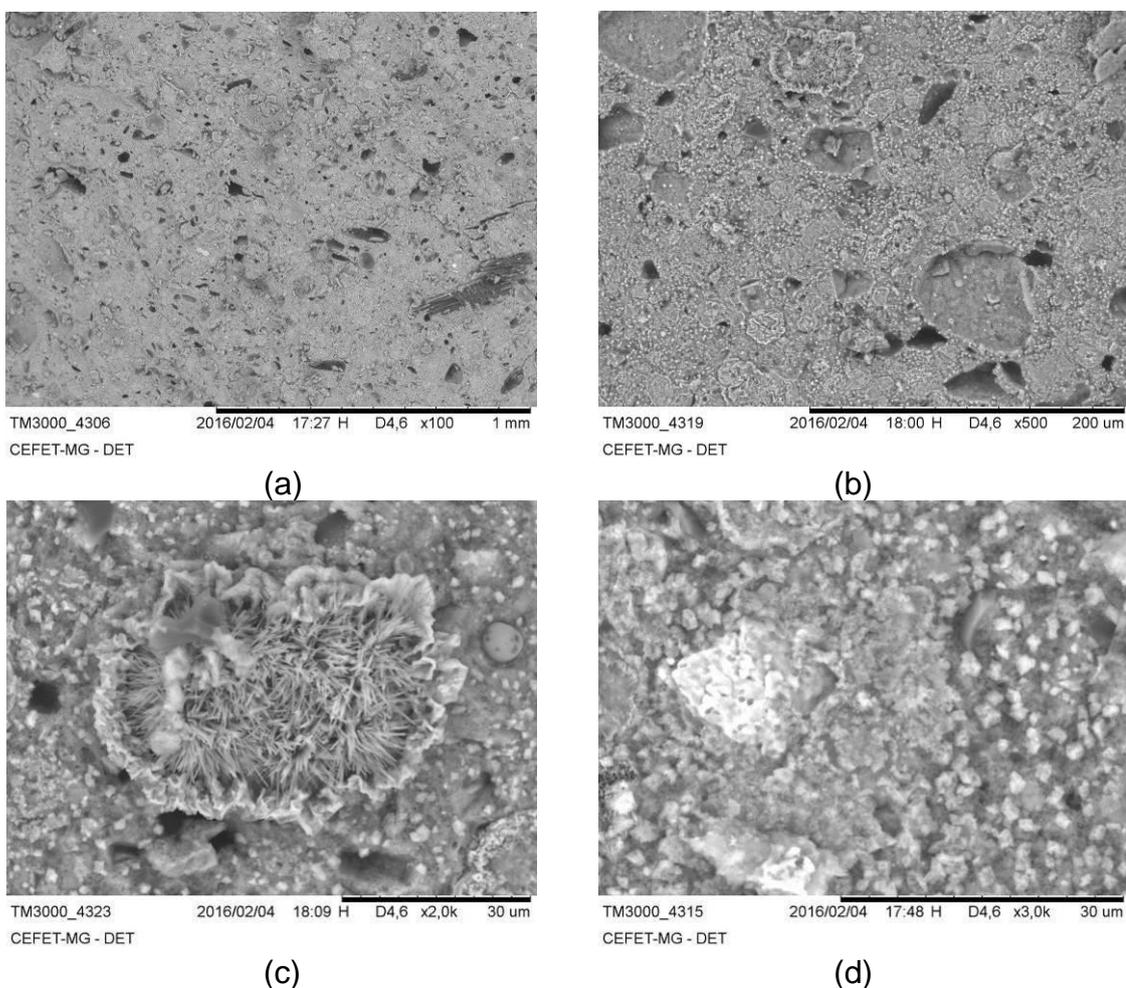


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da presença de poros na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe da formação de geometrias similares a de cristais na imagem com amplitude de 500x (c) detalhe da formação de geometrias similares a de cristais na imagem com amplitude de 1000x e (d) detalhe da formação de estruturas esbeltas e pontiagudas na imagem com amplitude de 3000x.

Na Figura 76 são apresentadas as micrografias da pasta 50CCE50SA 5 mol/L, da superfície fraturada com diferentes ampliações (100, 500, 2000 e 3000x). Na Figura 76 (a), com ampliação de 100x, pode-se observar uma estrutura porosa. Na Figura 76 (b), com ampliação de 500x pode-se observar a formação de estruturas de diversas formas geométrica, em especial pode-se observar a formação de um cristal não regular que no seu interior apresenta estruturas de agulhas. Na Figura 76 (c) com ampliação de 2000x pode ser observado com mais detalhes as características dessa estrutura. Na Figura 76 (d), com ampliação de 3000x pode ser observado com detalhes a formação de estruturas que se assemelham a cubos, dispersos com densidade maior do que a matriz, os cubos apresentam tamanho médio de 1,5 μ m.

Figura 76 - Imagens da pasta 50CCE50SA 5 mol/L fraturada

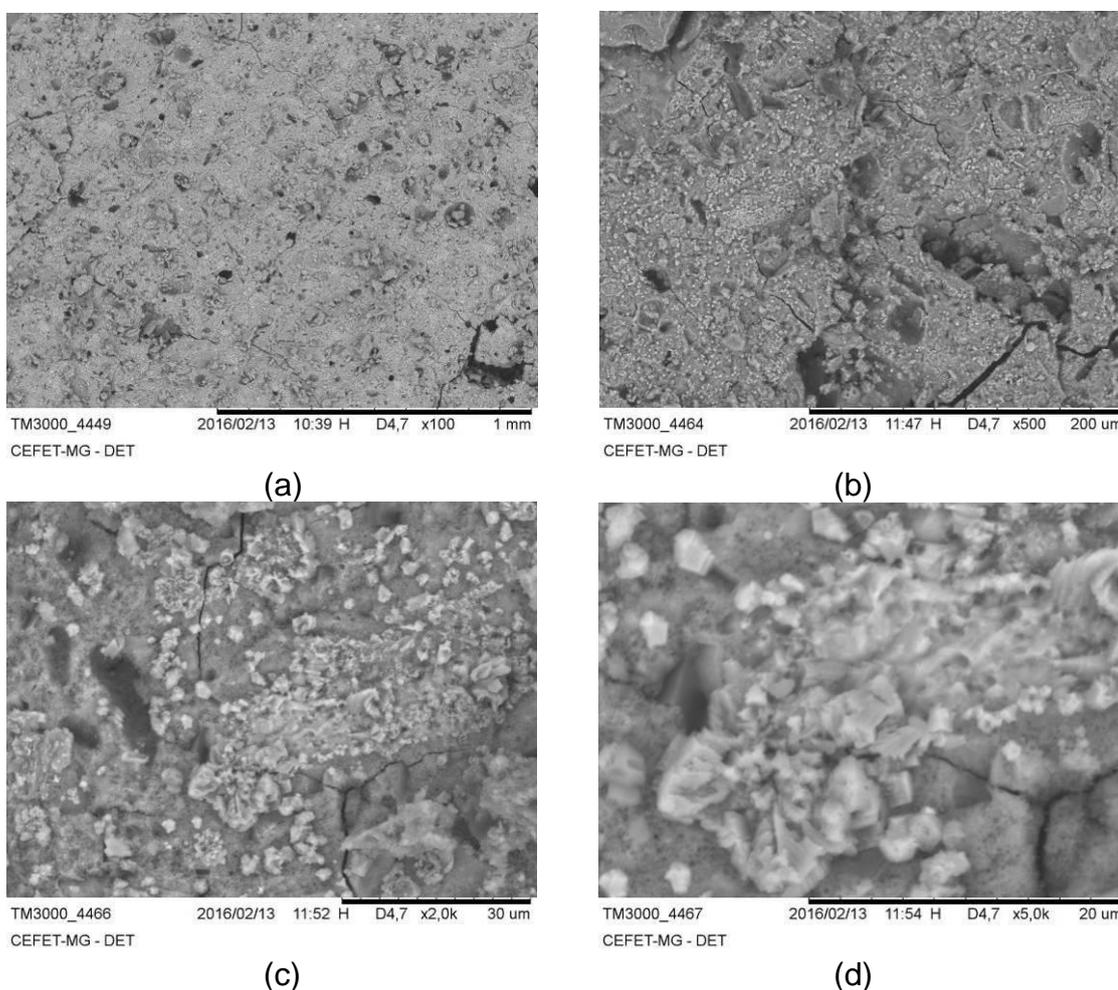


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da estrutura porosa na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe da formação de estruturas e poros com diversas geometrias na imagem com amplitude de 500x (c) detalhe da formação de geometrias similares a de cristais pontiagudos na imagem com amplitude de 2000x e (d) detalhe da formação de estruturas semelhantes a cubos na imagem com amplitude de 3000x.

Na Figura 77 são apresentadas as micrografias da pasta 40CCE60SA 5 mol/L, da superfície fraturada com diferentes ampliações (100, 500, 2000 e 5000x). Na Figura 77 (a), com uma ampliação de 100x, pode-se observar a presença de poros. Na Figura 77 (b), com uma ampliação de 500x pode-se observar a formação de materiais de diversas formas geométrica, em especial pode-se observar a formação de estruturas com que se assemelham a cubos. Na Figura 77 (c) com uma ampliação de 2000x pode ser observada com mais detalhes as características dessa estrutura. Na Figura 77 (d), com uma ampliação de 5000x pode-se observar a fusão dessas estruturas e a geração de uma nova estrutura.

Figura 77 - Imagens da pasta 40CCE60SA 5 mol/L fraturada

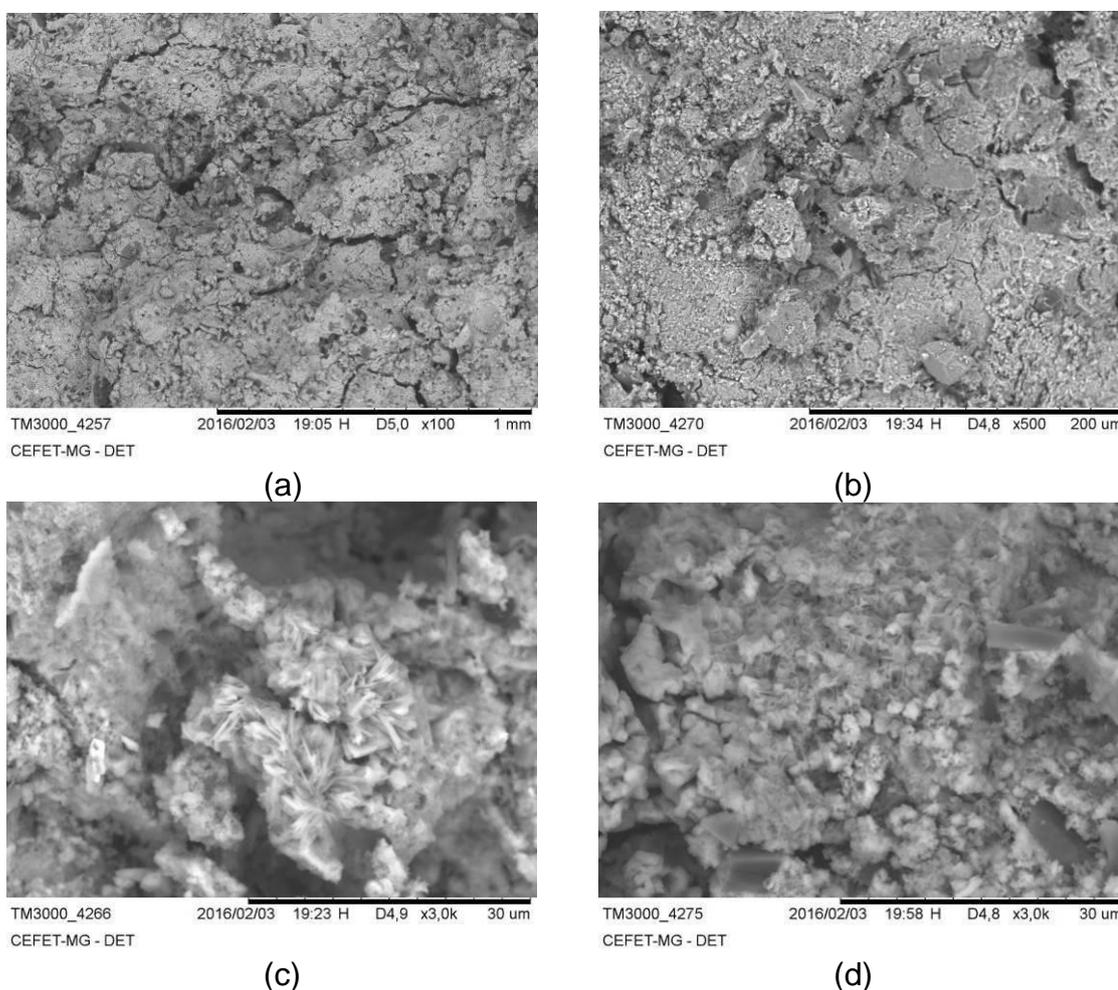


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da presença de poros na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe da formação de estruturas e poros com diversas geometrias na imagem com amplitude de 500x (c) detalhe da formação de estruturas de forma cúbica na imagem com amplitude de 2000x e (d) detalhe da fusão das estruturas cúbicas na imagem com amplitude de 5000x.

Na Figura 78 são apresentadas as micrografias da pasta 60CCE40SA 10 mol/L, da superfície fraturada com diferentes ampliações (100, 500 e 3000x). Na Figura 78 (a), com uma ampliação de 100x pode-se observar a uma matriz densa, com a presença de fissuras possivelmente relacionadas aos esforços sofridos no ensaio de resistência a compressão. Na Figura 78 (b), com uma ampliação de 500x observa-se a formação de estruturas diferentes da matriz, possivelmente com uma densidade menor do que a matriz. Na Figura 78 (c,d), com uma ampliação de 3000x observa-se basicamente a formação de cristais e a formação de estruturas que se assemelham a cubos fundidos de aproximadamente 1,5 μ m.

Figura 78 - Imagens da pasta 60CCE40SA 10 mol/L fraturada

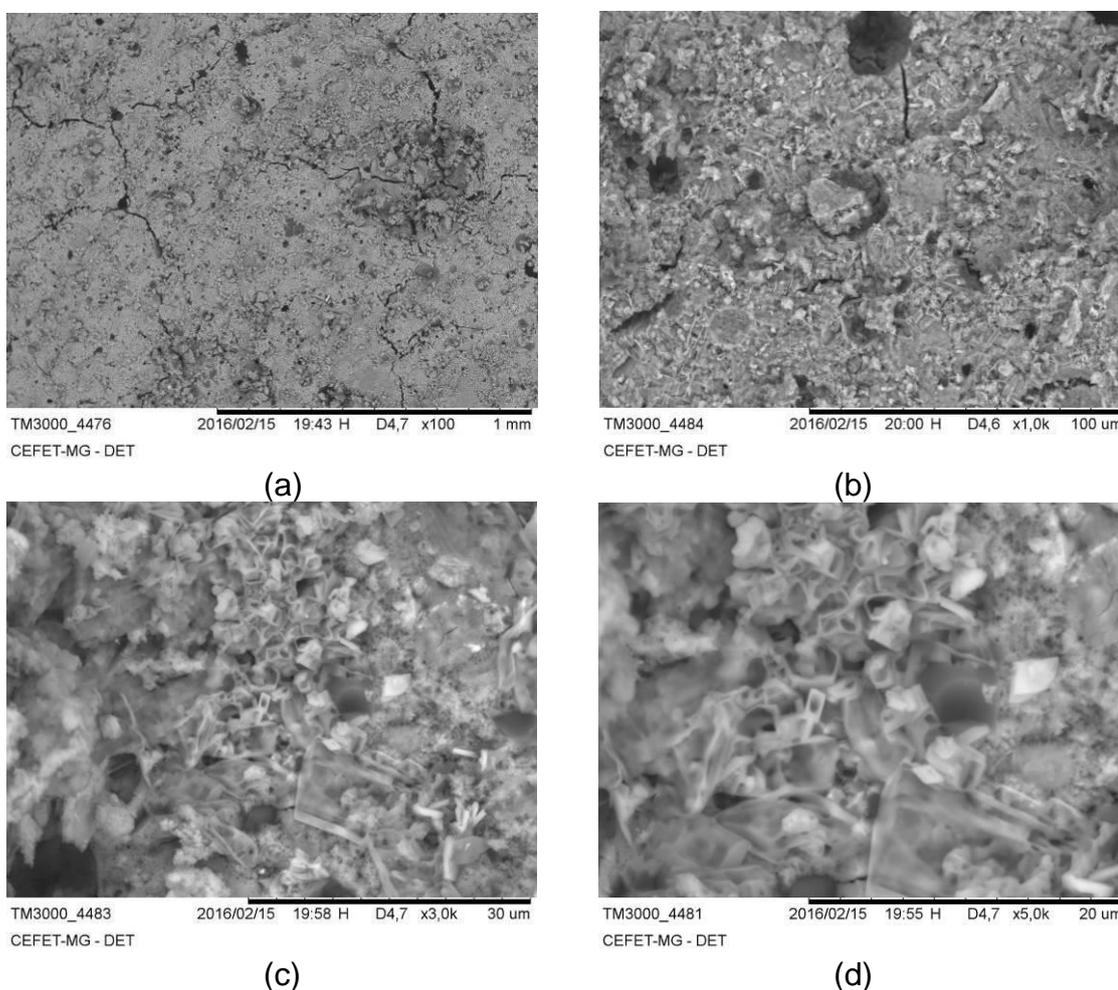


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da matriz densa e presença de fissuras na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe da formação de estruturas e fissuras com diversas geometrias e densidades na imagem com amplitude de 500x (c) detalhe da formação de estruturas diversas geometrias e densidades na imagem com amplitude de 3000x e (d) detalhe da estruturas que se assemelha a cubos fundidos na imagem com amplitude de 3000x.

Na Figura 79 são apresentadas as micrografias da pasta 50CCE50SA 10 mol/L, da superfície fraturada com diferentes ampliações (100, 1000, 3000 e 5000x). Na Figura 79 (a), com uma ampliação de 100x, pode-se observar uma estrutura fraturada com a presença de fissuras e poros de diferentes formas. Na Figura 79 (b), com uma ampliação de 1000x pode-se observar a formação de materiais de diversas formas geométrica. Na Figura 79 (c,d), com uma ampliação de 3000x e 5000x pode ser observado com mais detalhes a formação de estruturas que se assemelham a cubos fundidos com formas e tamanhos variadas, com densidade maior do que a matriz, os cubos apresentam variação de dimensão de 1 μm a 15 μm aproximadamente.

Figura 79 - Imagens da pasta 50CCE50SA 10 mol/L fraturada

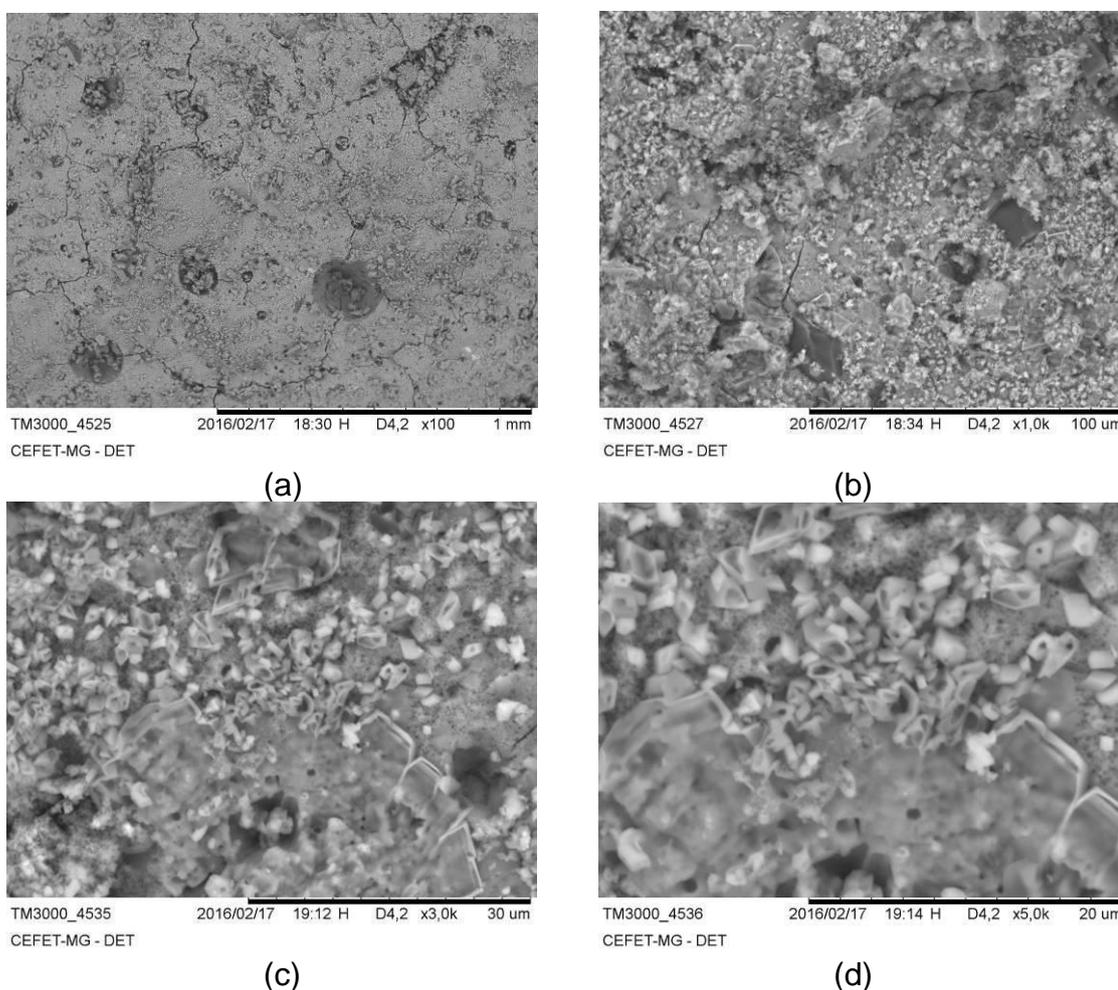


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da matriz com presença de fissuras na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe da formação de estruturas, poros e fissuras com diversas geometrias e densidades na imagem com amplitude de 1000x (c) detalhe da estruturas que se assemelha a cubos fundidos na imagem com amplitude de 3000x e (d) detalhe da estruturas que se assemelha a cubos fundidos na imagem com amplitude de 5000x.

Na Figura 80 são apresentadas as micrografias da pasta 40CCE60SA 10 mol/L, da superfície fraturada com diferentes ampliações (100, 1000, 3000 e 5000x). Na Figura 80 (a), com uma ampliação de 100x, pode-se observar a presença de poros com dimensões variando de 0,01 a 0,25mm. Na Figura 80 (b), com uma ampliação de 1000x pode-se observar a formação de materiais de diversas formas geométrica. Na Figura 80 (c,d) com uma ampliação de 3000x e 5000x pode ser observada com mais detalhes as características a formação de estruturas que se assemelham a cubos fundidos com formas e tamanhos variadas, com densidade maior do que a matriz, os cubos apresentam variação de dimensão de 0,2 μm a 6 μm aproximadamente.

Figura 80 - Imagens da pasta 40CCE60SA 10 mol/L fraturada

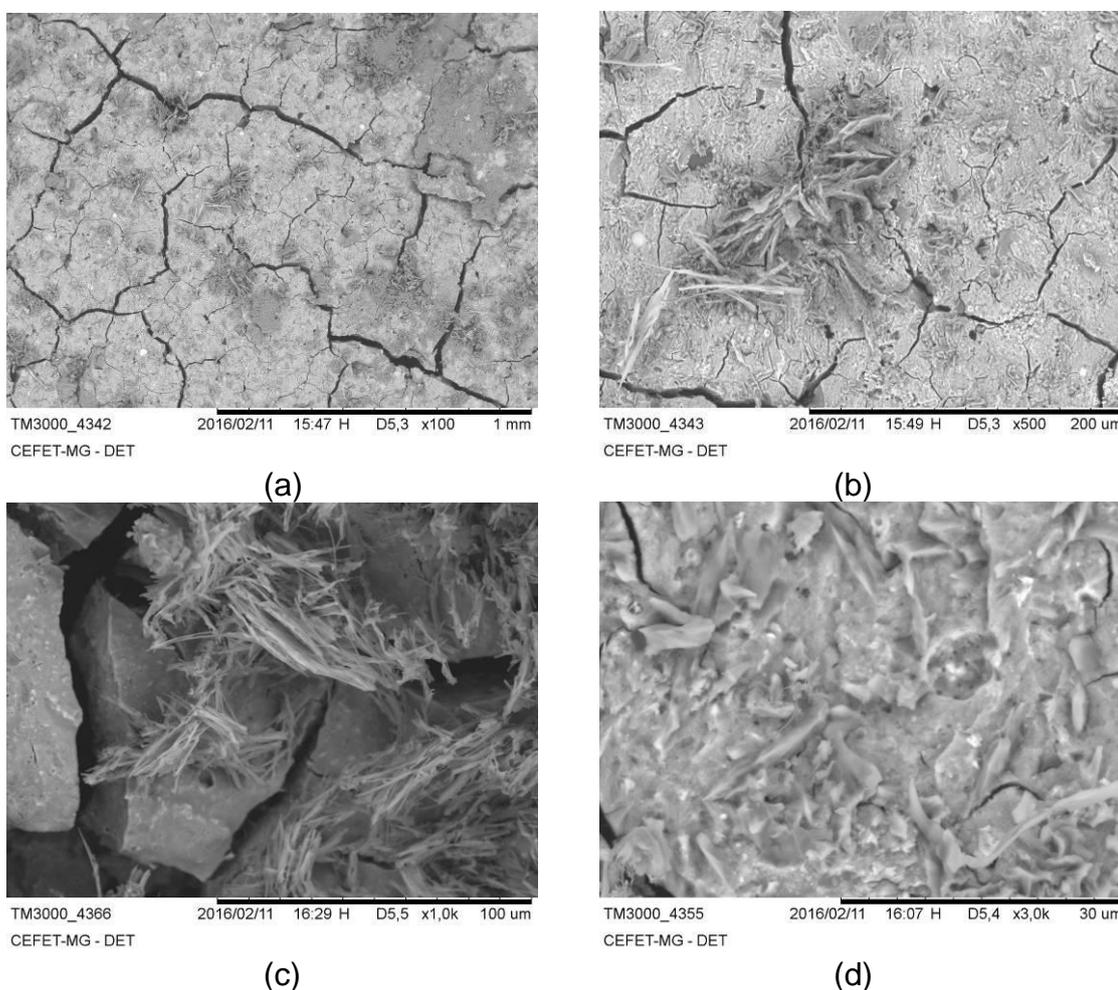


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da matriz com presença de fissuras e poros na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe da formação de estruturas, poros e fissuras com diversas geometrias e densidades na imagem com amplitude de 1000x (c) detalhe da estrutura que se assemelha a cubos fundidos na imagem com amplitude de 3000x e (d) detalhe da estrutura que se assemelha a cubos fundidos na imagem com amplitude de 5000x.

Na Figura 81 são apresentadas as micrografias da pasta 60CCE40SA 15 mol/L, da superfície fraturada com diferentes ampliações (100, 500, 1000 e 3000x). Na Figura 81 (a), com uma ampliação de 100x pode-se observar a uma matriz densa sem a presença de poros visíveis, porém com a presença de fissuras possivelmente relacionadas aos esforços sofridos no ensaio de resistência a compressão. Na Figura 81 (b,c), com uma ampliação de 500x e 1000x observa-se a formação de estruturas fibrosas e com formatos laminares. Na Figura 81 (d), com uma ampliação de 3000x observa-se basicamente a matriz densa sem a presença de poros e com os grãos fundidos.

Figura 81 - Imagens da pasta 60CCE40SA 15 mol/L fraturada

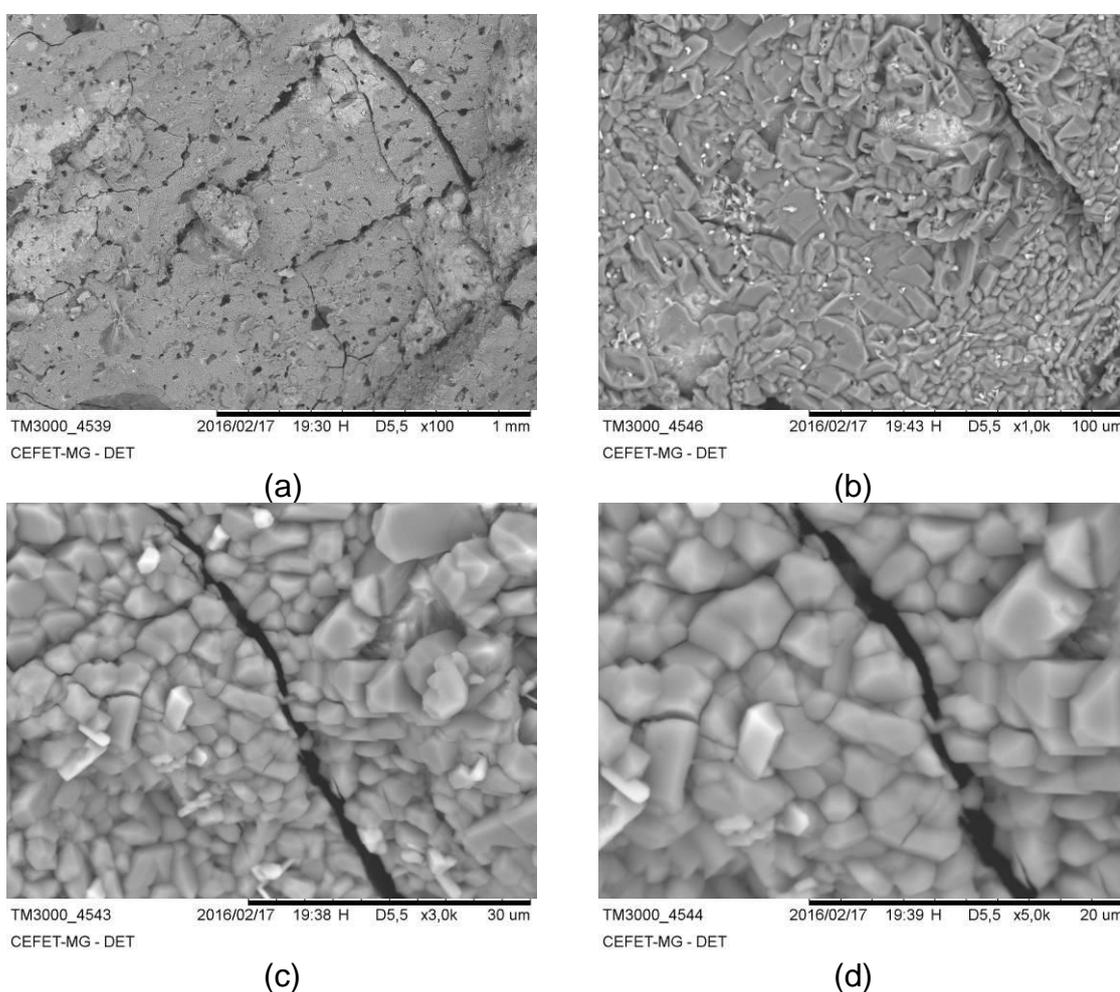


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da matriz densa sem a presença de poros na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe da formação de estruturas fibrosas com aspectos laminares na imagem com amplitude de 1000x (c) detalhe da formação de estruturas fibrosas com aspectos laminares na imagem com amplitude de 3000x e (d) detalhe da estrutura com grão fundidos sem a presença de poros na imagem com amplitude de 5000x.

Na Figura 82 são apresentadas as micrografias da pasta 50CCE50SA 15 mol/L, da superfície fraturada com diferentes ampliações (100, 1000, 3000 e 5000x). Na Figura 82 (a) pode-se observar a presença de poros. Na Figura 82 (b) observa-se a formação de uma estrutura fundida desorganizada de grãos de diversas formas e tamanhos. Na Figura 82 (c,d), com uma ampliação de 3000x e 5000x pode-se observar a propagação de uma trinca de aproximadamente 1,5 μm de abertura. A trinca propagou no contorno dos grãos, mas, predominantemente fraturou os grãos, mostrando assim que existe uma forte interação entre os grãos.

Figura 82 - Imagens da pasta 50CCE50SA 15 mol/L fraturada

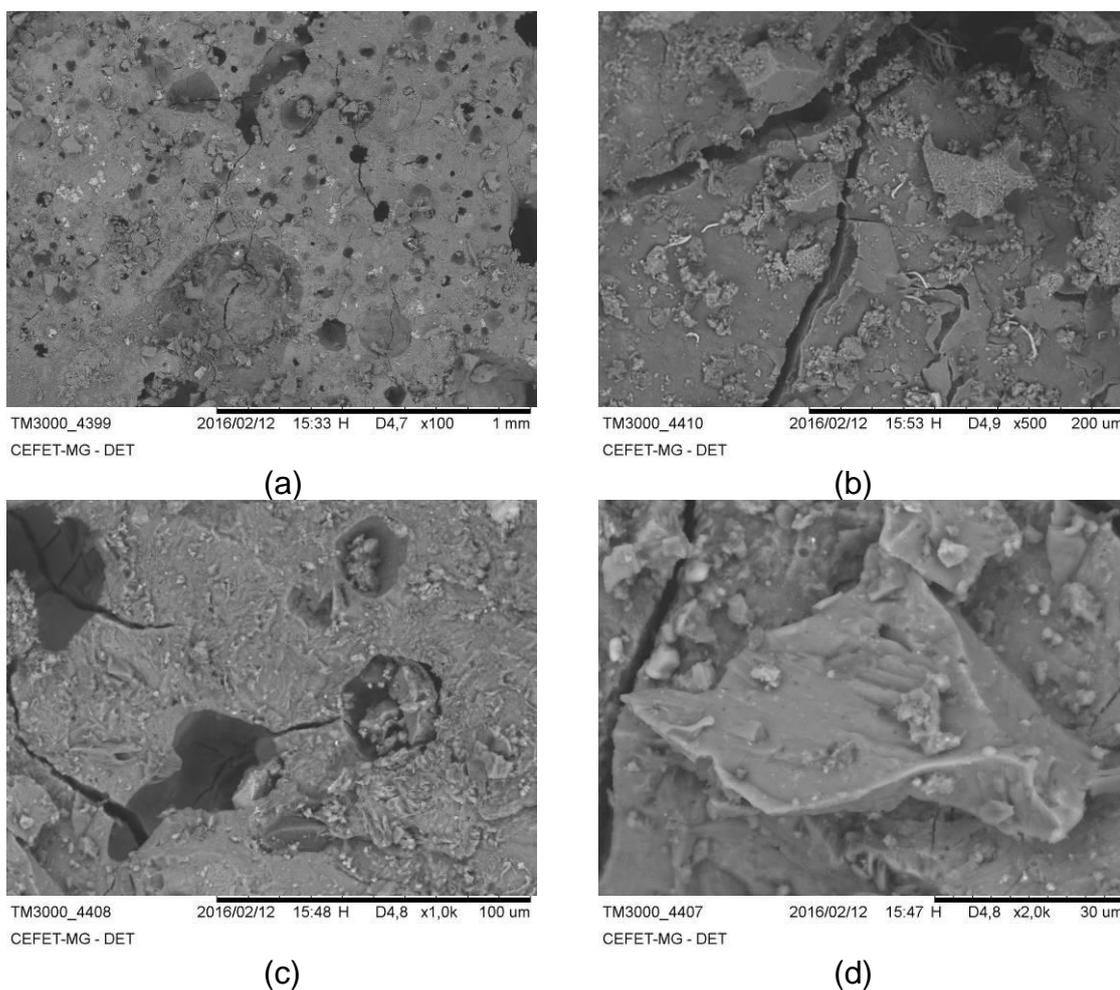


Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da matriz com a presença de poros na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe da formação de estruturas desorganizada na imagem com amplitude de 1000x (c) detalhe da propagação da trinca na imagem com amplitude de 3000x e (d) detalhe da propagação da trinca na imagem com amplitude de 5000x.

Na Figura 83 são apresentadas as micrografias da pasta 40CCE60SA 15 mol/L, da superfície fraturada com diferentes ampliações (100, 500, 1000 e 2000x). Na Figura 83 (a) pode-se observar a presença de poros de diversas formas e dimensões. Na Figura 83 (b) observa-se a formação de uma densa matriz. Na Figura 83 (c), observa-se com maior detalhe a formação de poros com diferentes formas e dimensões. Na Figura 83 (d), pode-se observar um fragmento da matriz aparentemente amorfa.

Figura 83 - Imagens da pasta 40CCE60SA 15 mol/L fraturada



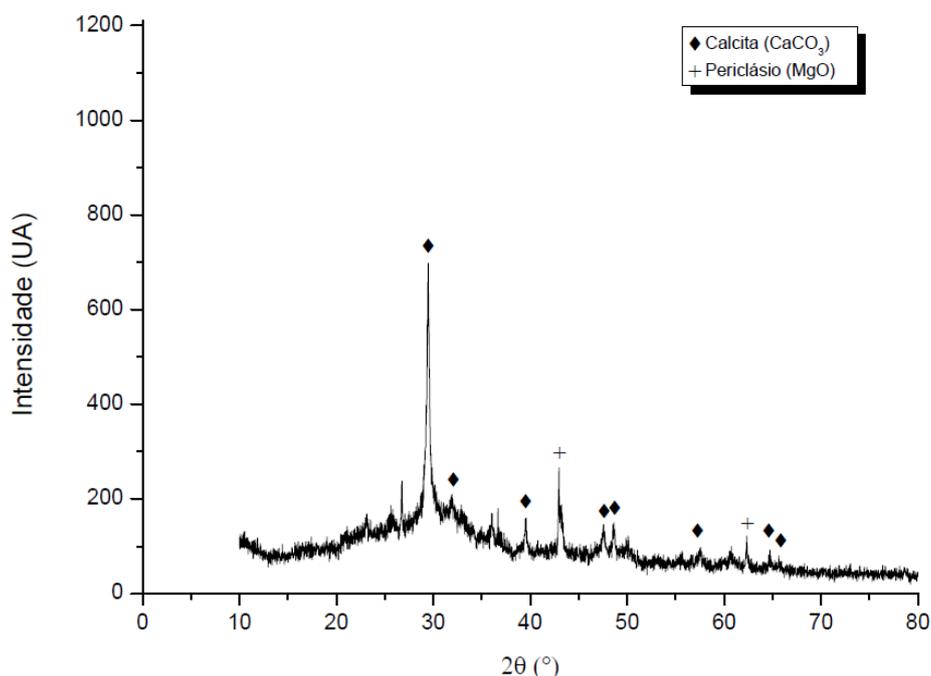
Fonte: Próprio autor

(a) detalhe da matriz com a presença de poros com diferentes formas na imagem com amplitude de 100x e (b) detalhe da formação de de uma matriz densa na imagem com amplitude de 500x (c) detalhe da formação de poros de diferentes dimensões na imagem com amplitude de 1000x e (d) detalhe de um fragmento da matriz na imagem com amplitude de 2000x.

5.2.3 Difração de raios X

Na Figura 84 é possível observar o difratograma da pasta com 60% de CCE e 40% de Silica ativa com água (60CCE40SA 0 mol/L). Analisando os picos foram identificadas fases de Calcita (CaCO_3) e Periclásio (MgO). Os picos de maiores intensidades (contagem) foram identificados com relativa facilidade, porém a análise de alguns picos de menores intensidades foi mais complexa. Entre os picos não identificados pela baixa intensidade foi possível encontrar algumas fases que apresentam picos de baixa intensidade e possuem composição química coerente com análises realizadas pela técnica espectroscopia de energia dispersiva e espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva. Entre possíveis fases presentes, mas não identificadas com clareza, acredita-se que tem presença de Tobermonita, Jenita e Brucita.

Figura 84 - Difratograma da pasta 60CCE40SA 0 mol/L



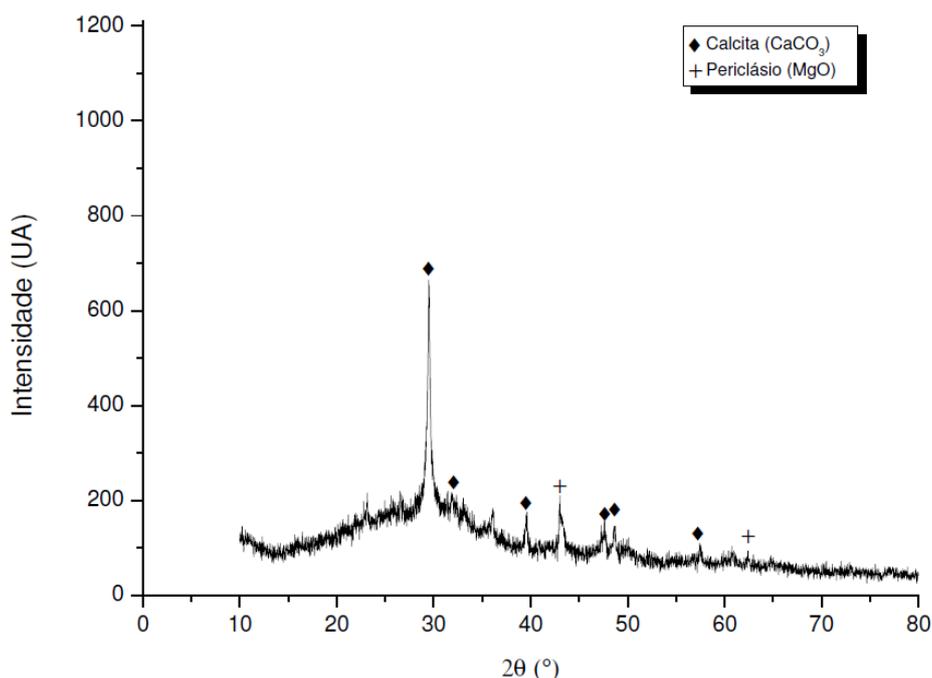
Fonte: Próprio autor

Na Figura 85 é possível observar o difratograma da pasta com 50% de CCE e 50% de Silica ativa com água (50CCE50SA 0 mol/L). Analisando os picos foram identificadas fases de Calcita (CaCO_3) e Periclásio (MgO). Os picos foram levemente

suavizados em relação a pasta 60CCE40SA 0 mol/L. Acredita-se que por o Ca e o Mg serem fornecidos com predominância pela a CCE, a redução do percentual da CCE pode de alguma forma ter reduzido a intensidade dos picos de Calcita e Periclásio.

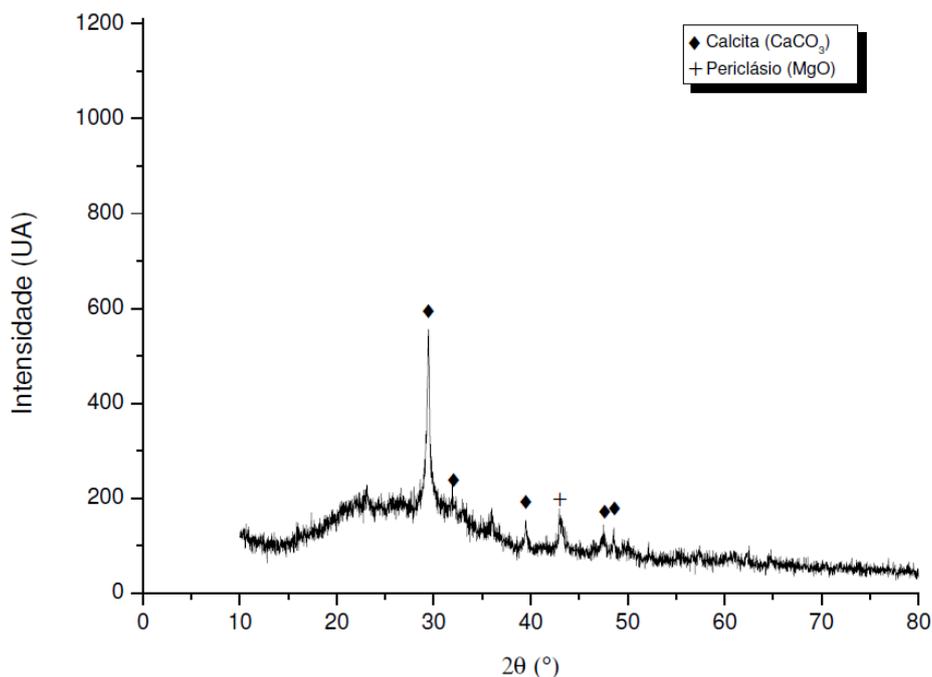
Na Figura 86 é possível observar o difratograma da pasta com 40% de CCE e 60% de Silica ativa com água (40CCE60SA 0 mol/L). Analisando os picos, também, foram identificadas fases de Calcita (CaCO_3) e Periclásio (MgO). Os picos foram suavizados em relação a pasta 60CCE40SA 0 mol/L e 50CCE50SA 0 mol/L. Acredita-se que por o Ca e o Mg serem fornecidos com predominância pela a CCE, a redução do percentual da CCE pode de alguma forma ter reduzido a intensidade dos picos de Calcita e Periclásio.

Figura 85 - Difratograma da pasta 50CCE50SA 0 mol/L



Fonte: Próprio autor

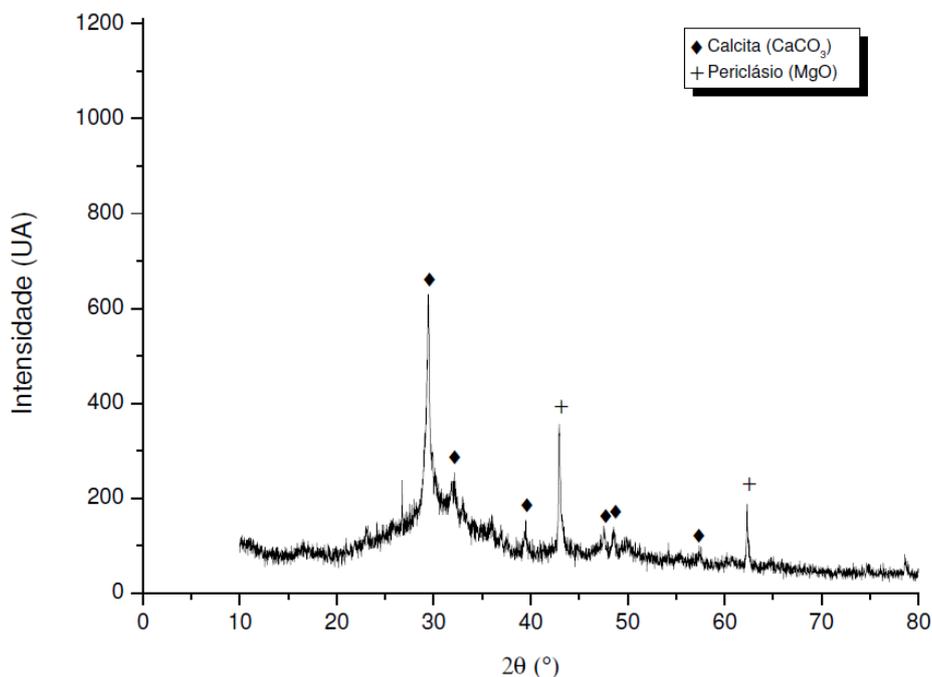
Figura 86 - Difratoograma da pasta 40CCE60SA 0 mol/L



Fonte: Próprio autor

Na Figura 87 é possível observar o difratograma da pasta com 60% de CCE e 40% de Silica ativa com solução de 5 mol/L de hidróxido de sódio (60CCE40SA 5 mol/L). Analisando os picos foram identificadas fases de Calcita (CaCO₃) e Periclásio (MgO). Os picos de maiores intensidades (contagem) foram identificados com relativa facilidade, porém alguns picos de menores intensidades foram mais complexa a análise, assim como a pasta 60CCE40SA 0 mol/L. Também foi possível inferir a possibilidade de presença de Tobermonita, Jenita e Brucita.

Figura 87 - Difratoograma da pasta 60CCE40SA 5 mol/L

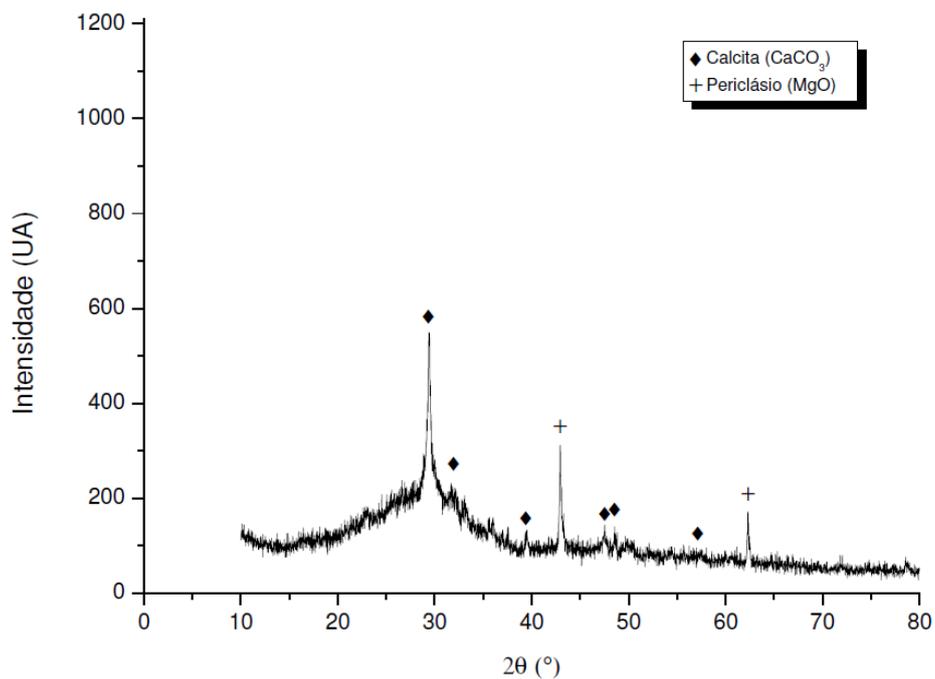


Fonte: Próprio autor

Na Figura 88 é possível observar o difratoograma da pasta com 50% de CCE e 50% de Silica ativa com solução de 5 mol/L de hidróxido de sódio (50CCE50SA 5 mol/L). Analisando os picos foram identificadas fases de Calcita (CaCO₃) e Periclásio (MgO), assim como a pasta 60CCE40SA 5 mol/L, mas com intensidades menores.

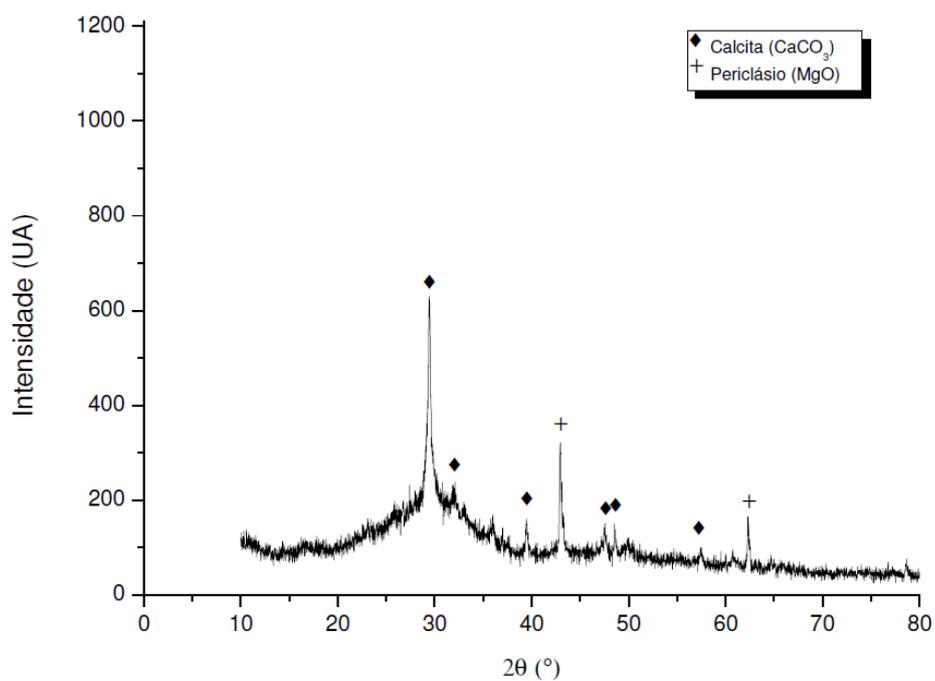
Na Figura 89 é possível observar o difratoograma da pasta com 40% de CCE e 60% de Silica ativa com solução de 5 mol/L de hidróxido de sódio (40CCE60SA 5 mol/L). Analisando os picos foram identificadas fases de Calcita (CaCO₃) e Periclásio (MgO), assim como a pasta 60CCE40SA 5 mol/L, e com intensidades bem próximas.

Figura 88 - Difratoograma da pasta 50CCE50SA 5 mol/L



Fonte: Próprio autor

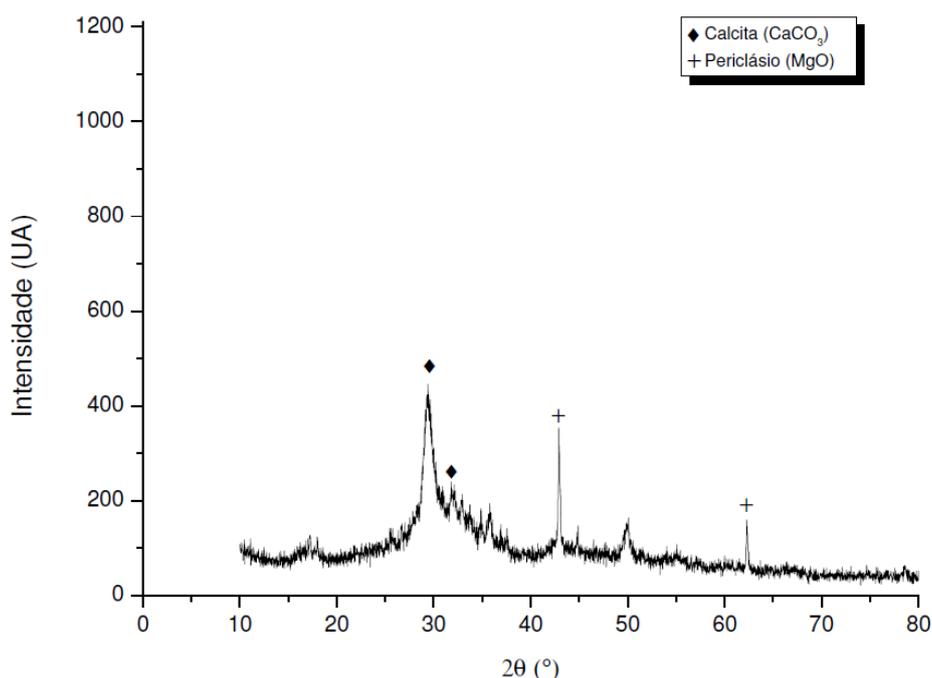
Figura 89 - Difratoograma da pasta 40CCE60SA 5 mol/L



Fonte: Próprio autor

Na Figura 90 é possível observar o difratograma da pasta com 60% de CCE e 40% de Silica ativa com solução de 10 mol/L de hidróxido de sódio (60CCE40SA 10 mol/L). Analisando os picos foram identificadas fases de Calcita (CaCO_3) e Periclásio (MgO), mas com intensidades bem inferiores as apresentadas pelas pastas com 0 e 5 mol/L de hidróxido de sódio.

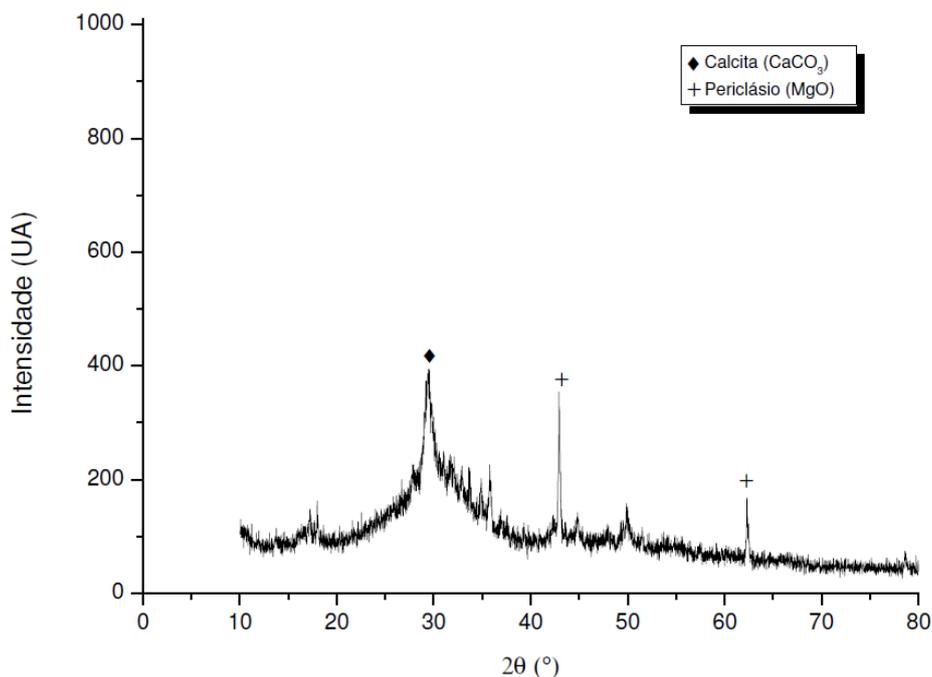
Figura 90 - Difratograma da pasta 60CCE40SA 10 mol/L



Fonte: Próprio autor

Na Figura 91 é possível observar o difratograma da pasta com 50% de CCE e 50% de Silica ativa com solução de 10 mol/L de hidróxido de sódio (50CCE50SA 10 mol/L). Analisando os picos foram identificadas fases de Calcita (CaCO_3) e Periclásio (MgO), mas com intensidades bem inferiores as apresentadas pelas pastas com 0 e 5 mol/L de hidróxido de sódio.

Figura 91 - Difratoograma da pasta 50CCE50SA 10 mol/L

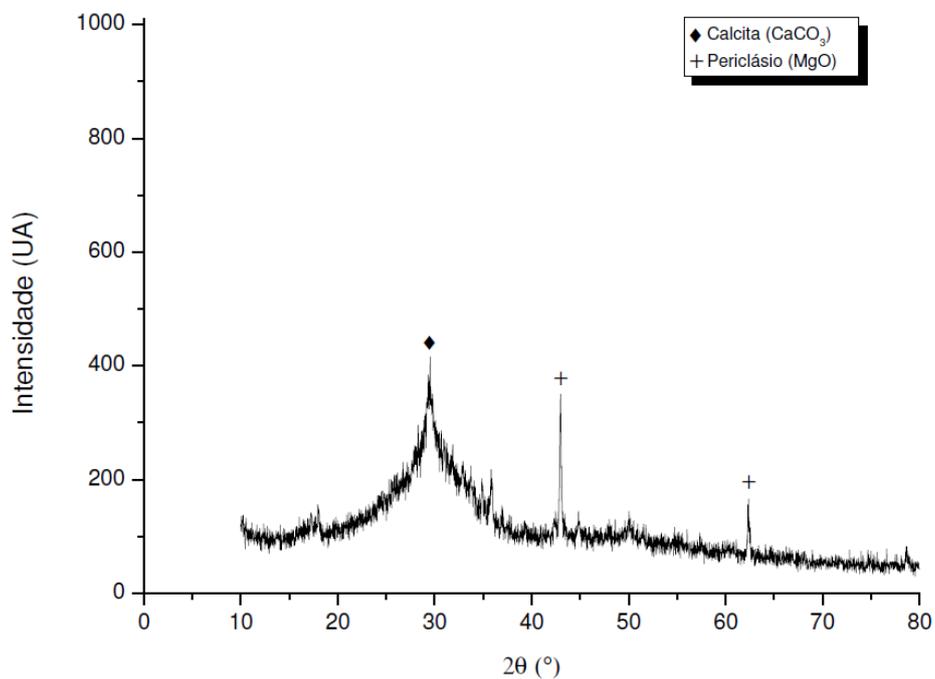


Fonte: Próprio autor

Na Figura 92 é possível observar o difratoograma da pasta com 40% de CCE e 60% de Silica ativa com solução de 10 mol/L de hidróxido de sódio (40CCE60SA 10 mol/L). Analisando os picos foram identificadas fases de Calcita (CaCO₃) e Periclásio (MgO), mas com intensidades bem inferiores as apresentadas pelas pastas com 0 e 5 mol/L de hidróxido de sódio.

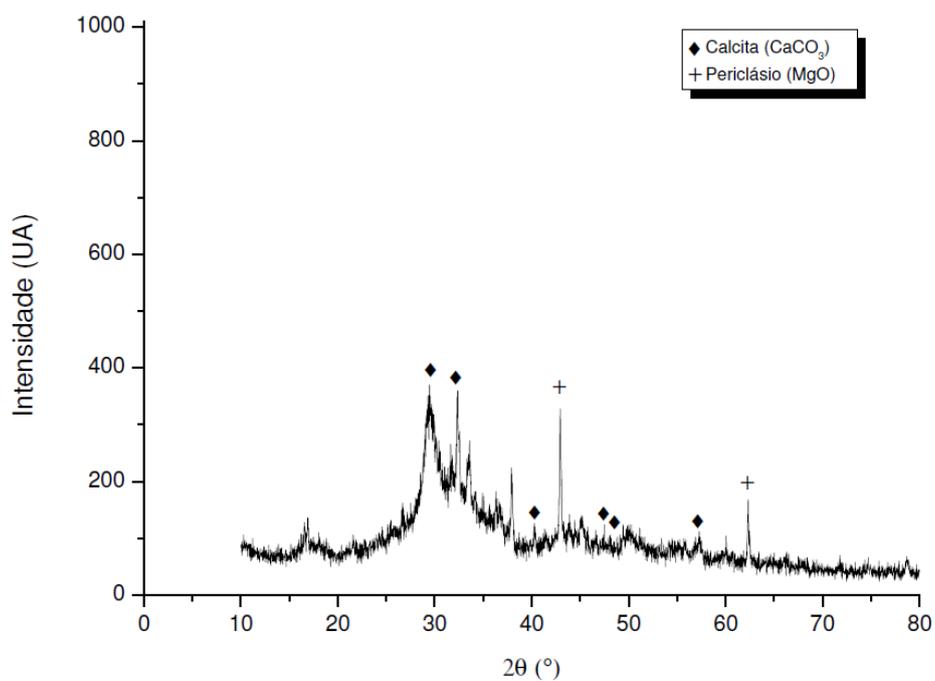
Na Figura 93 é possível observar o difratoograma da pasta com 60% de CCE e 40% de Silica ativa com solução de 15 mol/L de hidróxido de sódio (60CCE40SA 15 mol/L). Analisando os picos foram identificadas fases de Calcita (CaCO₃) e Periclásio (MgO), mas com intensidades inferiores as apresentadas pelas pastas com 0, 5 e 10 mol/L de hidróxido de sódio.

Figura 92 - Difratoograma da pasta 40CCE60SA 10 mol/L



Fonte: Próprio autor

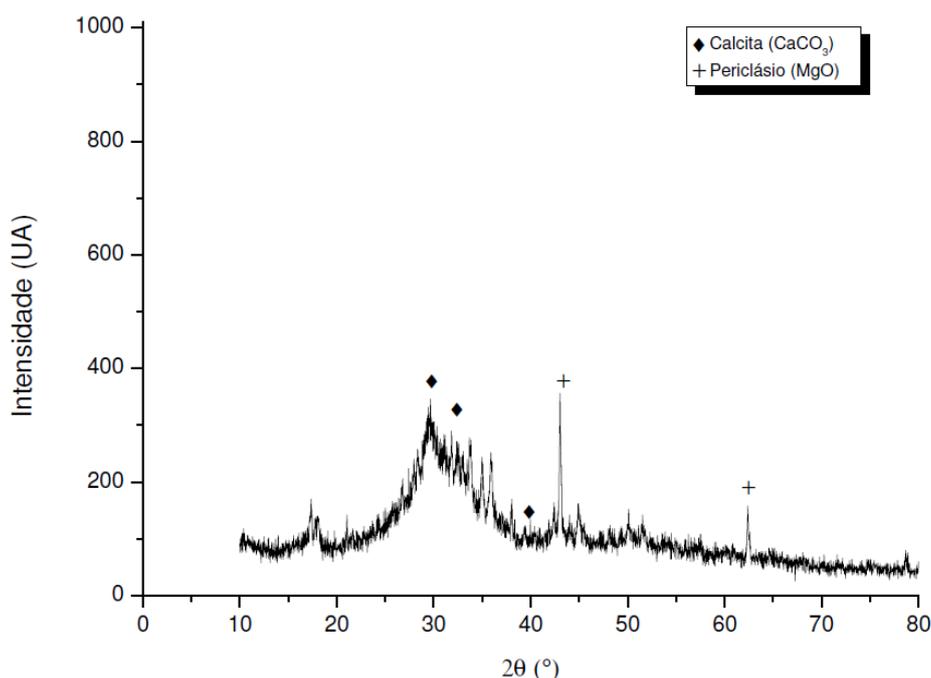
Figura 93 - Difratoograma da pasta 60CCE40SA 15 mol/L



Fonte: Próprio autor

Na Figura 94 é possível observar o difratograma da pasta com 50% de CCE e 50% de Silica ativa com solução de 15 mol/L de hidróxido de sódio (50CCE50SA 15 mol/L). Analisando os picos foram identificadas fases de Calcita (CaCO_3) e Periclásio (MgO), mas com intensidades inferiores as apresentadas pelas pastas com 0, 5 e 10 mol/L de hidróxido de sódio.

Figura 94 - Difratograma da pasta 50CCE50SA 15 mol/L



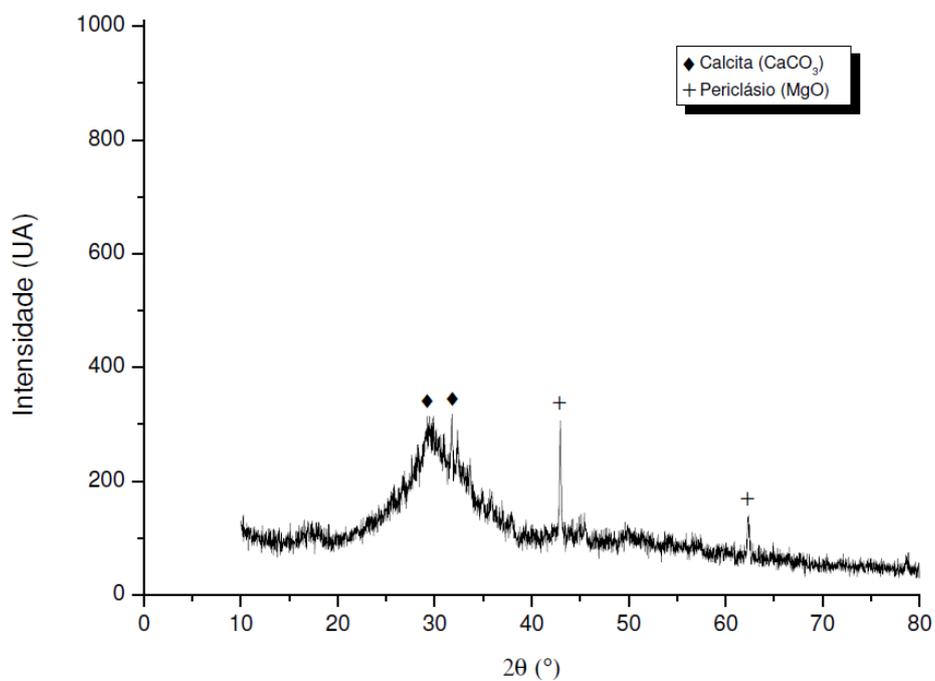
Fonte: Próprio autor

Na Figura 95 é possível observar o difratograma da pasta com 40% de CCE e 60% de Silica ativa com solução de 15 mol/L de hidróxido de sódio (40CCE60SA 15 mol/L). Analisando os picos foram identificadas fases de Calcita (CaCO_3) e Periclásio (MgO), mas com intensidades inferiores as apresentadas pelas pastas com 0, 5 e 10 mol/L de hidróxido de sódio.

Na Figura 96 são apresentados todos difratogramas das pastas e é possível observar com grande clareza as reduções dos picos de cristalinidades das pastas em função do aumento da molaridade da solução de hidróxido de sódio. É possível perceber também que as pastas com a mesma concentração de solução de hidróxido de sódio apresentaram, de forma geral, intensidades distintas variando

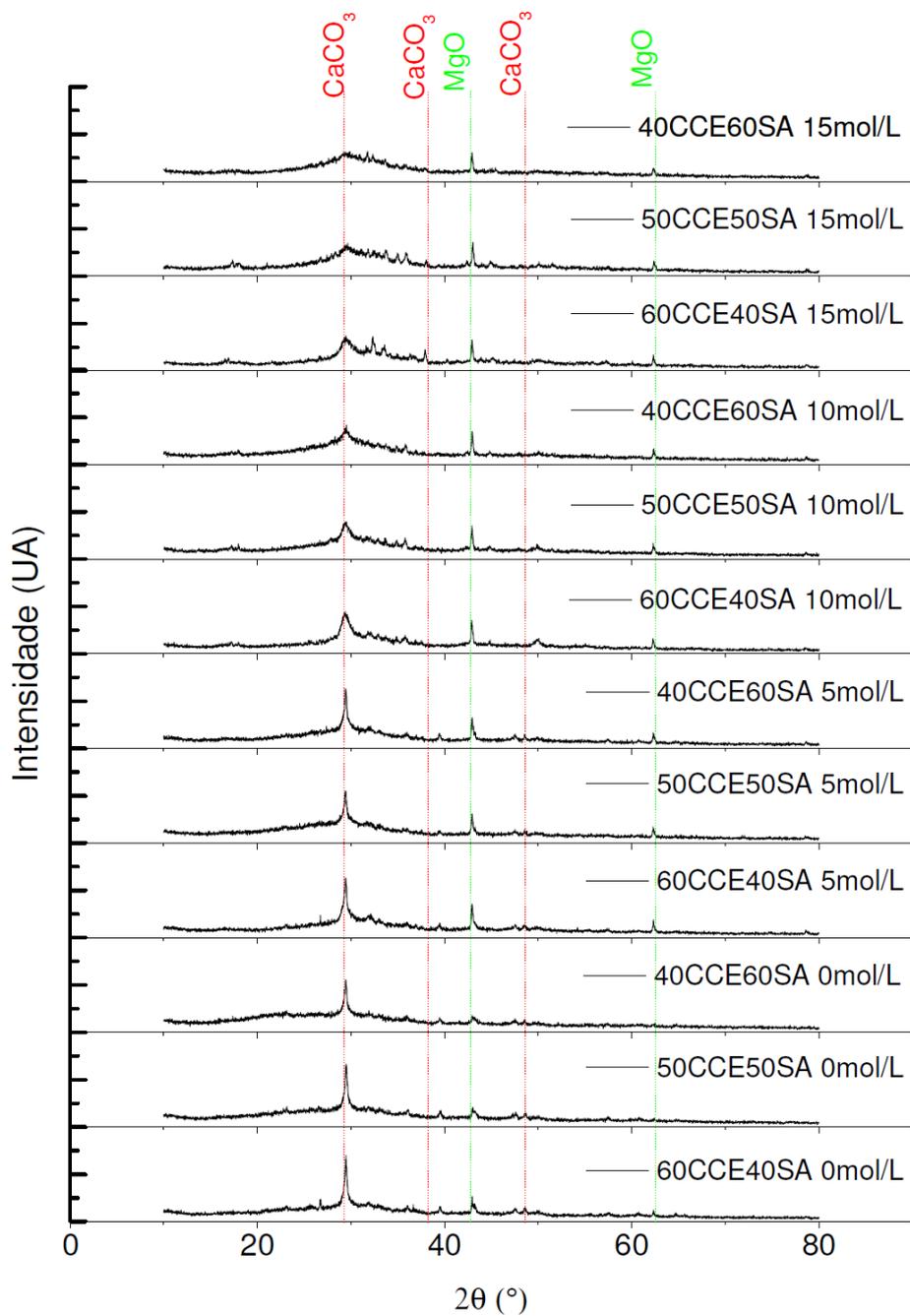
com proporção de CCE e SA, sendo que maiores percentuais de CCE realçaram os picos.

Figura 95 - Difratoograma da pasta 40CCE60SA 15 mol/L



Fonte: Próprio autor

Figura 96 - Difratomogramas das 12 proporções de pasta



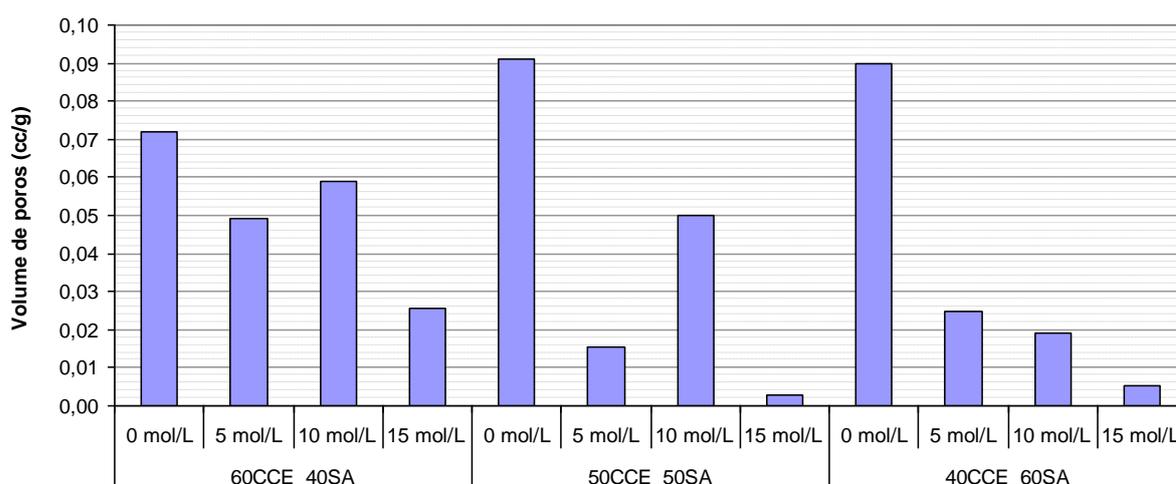
Fonte: Próprio autor

5.2.4 Análise da área superficial e porosidade

Na Figura 97 é apresentado na forma de um gráfico o volume de poros das doze proporções de pasta. Pode-se observar que as pastas com menor volume de poros na faixa avaliada pelo método nas três proporções de CCE e SA foram as proporções com solução de ativador alcalino na concentração de 15 mol/L.

Do ponto de vista de durabilidade, caso essa redução tenha ocorrido pela formação de constituintes estáveis, essa mostra-se interessante, pois diminuirá a exposição à agentes deletérios, proporcionando assim uma maior vida útil. Mas, correlacionando: (i) a ocorrência de expansão macroscópica perceptível a olho nu após a moldagem, (ii) redução da intensidade dos picos nos difratogramas das pastas com maiores concentrações de solução de hidróxido de sódio, (iii) não detecção de novas fases pela difração de raios X com aumento das concentrações das soluções de hidróxido de sódio das pastas, (iv) a presença de estruturas aparentemente não cristalinas visualizadas pela microscopia eletrônica de varredura, acredita-se que o aumento da concentração das soluções foi capaz de forma géis (não cristalino) capazes de reduzir a porosidade na faixa avaliada pelo método DFT pelo preenchimento dos poros e ainda causar expansões significativas na concentração de 15 mol/L.

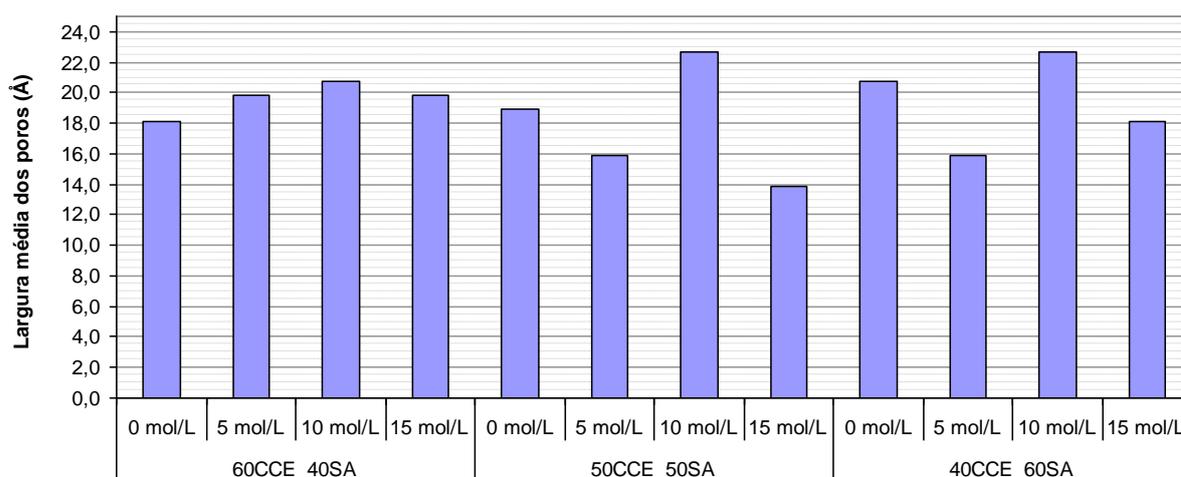
Figura 97 - Volume de poros das pastas



Fonte: Próprio autor

De forma geral os poros caracterizados nesse ensaio podem ser considerados como microporos e mesoporos a partir da análise da largura média dos poros apresentada na Figura 98. Pode-se observar que as dimensões a presença de microporos com dimensões menores que 20\AA , a presença de mesoporos, com dimensões maiores do que 20\AA e menores do que 500\AA .

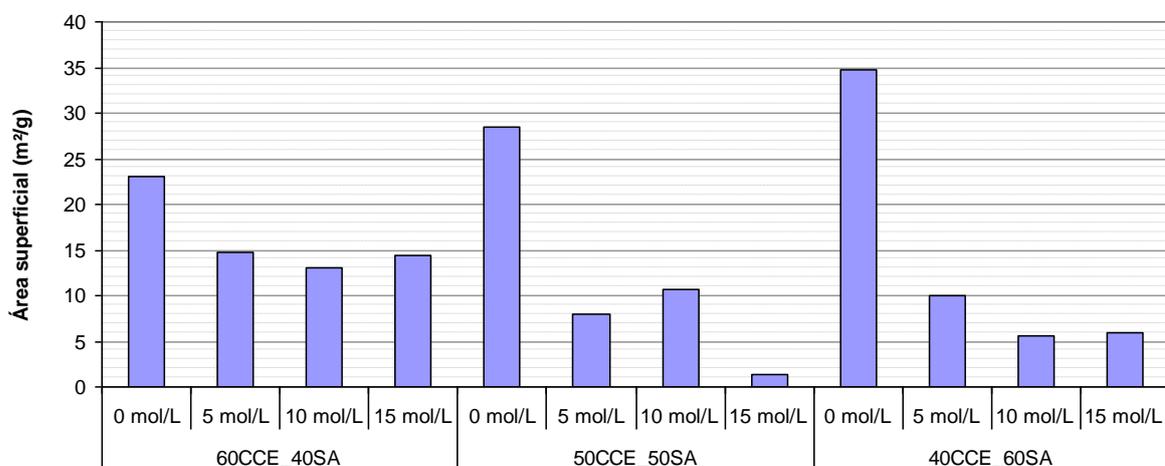
Figura 98 - Largura média dos poros das pastas



Fonte: Próprio autor

Na Figura 99 é apresentada a área superficial das pastas. De forma geral a área superficial não seguiu uma relação direta com o volume de poros.

Figura 99 - Área superficial das pastas



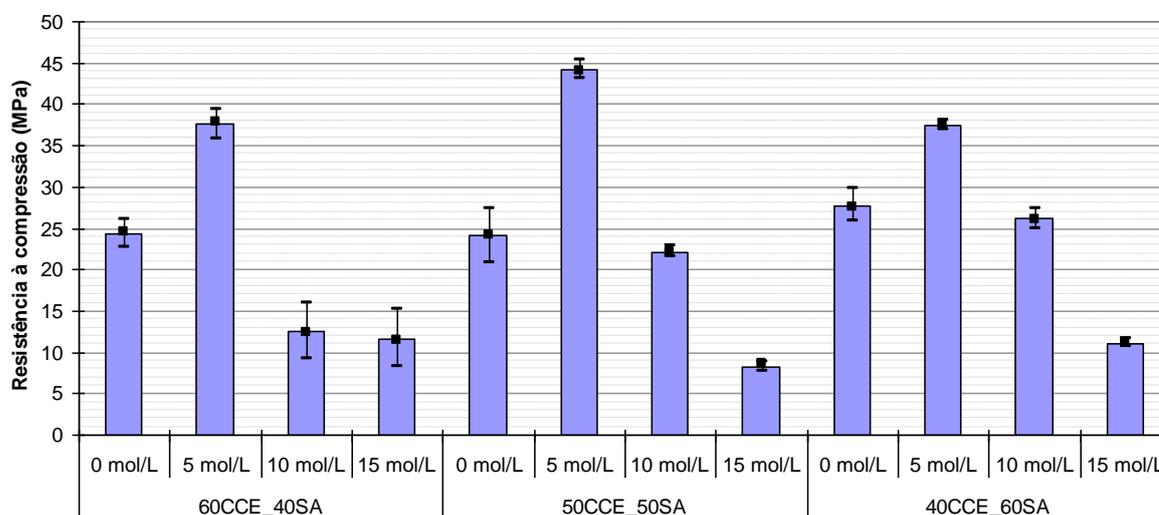
Fonte: Próprio autor

5.2.5 Resistência à compressão

Na Figura 100 são apresentados os resultados de resistência à compressão aos 28 dias das pastas de CCE e SA nas proporções 60CCE40SA, 50CCE50SA e 40CCE60SA sem solução de hidróxido de sódio e com solução nas concentrações de 5, 10, 15 mol/L. De forma geral pode-se perceber um ganho de resistência com a utilização da solução de hidróxido de sódio na concentração de 5 mol/L se comparados com as proporções que não utilizaram solução de ativador alcalino.

Pode-se observar que as pastas com essa concentração de solução apresentaram os maiores resultados de resistência à compressão em todas as proporções. Sendo que o melhor resultado de resistência à compressão apresentado foi a proporção 50CCE50SA 5 mol/L com a resistência à compressão aos 28 dias foi de 44,24 MPa. Com o aumento da concentração da solução de ativador (10 e 15 mol/L), podemos perceber uma redução na resistência à compressão em todas as proporções.

Figura 100 - Resistência à compressão das pastas aos 28 dias



Fonte: Próprio autor

Avaliando os resultados de resistência à compressão e de porosidade pelo método DFT corrobora com a possibilidade de formação de gel expansivo nas pastas com solução de 10 e 15 mol/L com ocorrência de mecanismos deletérios. Acredita-se que o uso da solução de 5 mol/L não gerou géis expansivos em quantidades suficientes para serem deletérios, uma vez que houve apresentou resistência à compressão

elevada. Principalmente, tendo em vista que as demais pastas obtiveram resultados de resistência à compressão inferiores à pasta sem solução, sendo assim necessários estudos de durabilidade em idades mais avançadas.

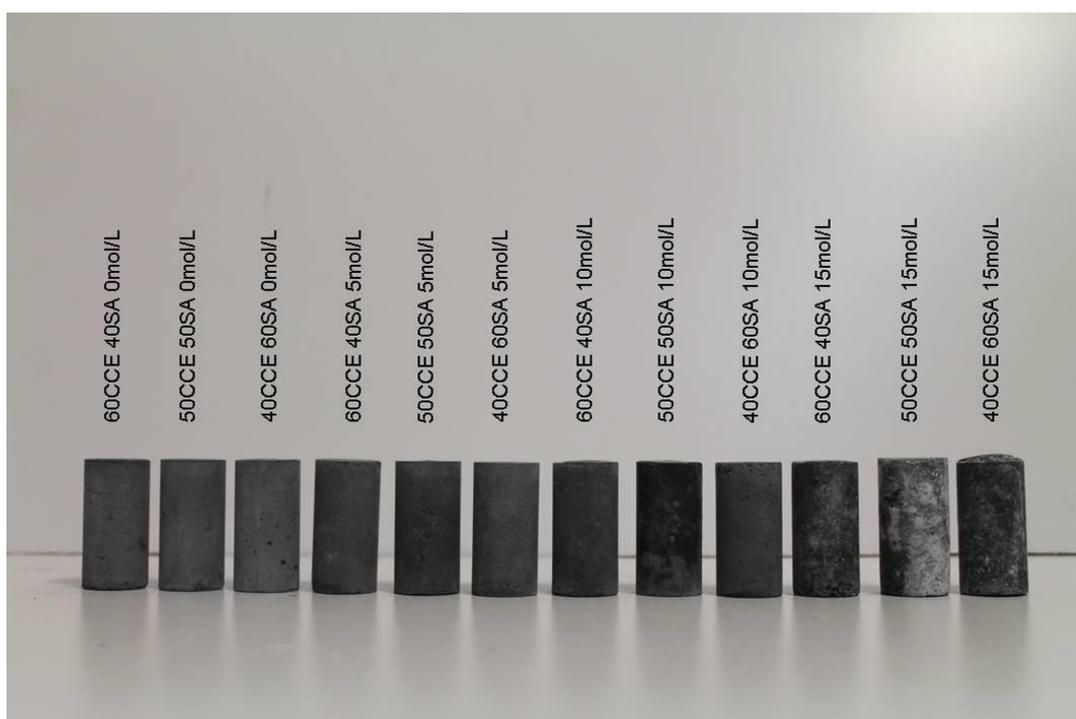
Um fato importante é a relação entre a resistência à compressão das pastas com 0 e 5 mol/L e os difratogramas das mesmas. Houve um aumento da resistência à compressão com uso da solução de hidróxido de sódio 5 mol/L em relação as pastas sem hidróxido de sódio, mas as intensidades e quantidades de picos nos difratogramas não foram alteradas significativamente.

5.3 Caracterização das Argamassas

5.3.1 Análise visual

Na Figura 101 é possível perceber que as expansões apresentadas pelas argamassas com solução de 15 mol/L quase não foram percebidas a olho nu em relação as pastas com a mesma concentração (Figura 52).

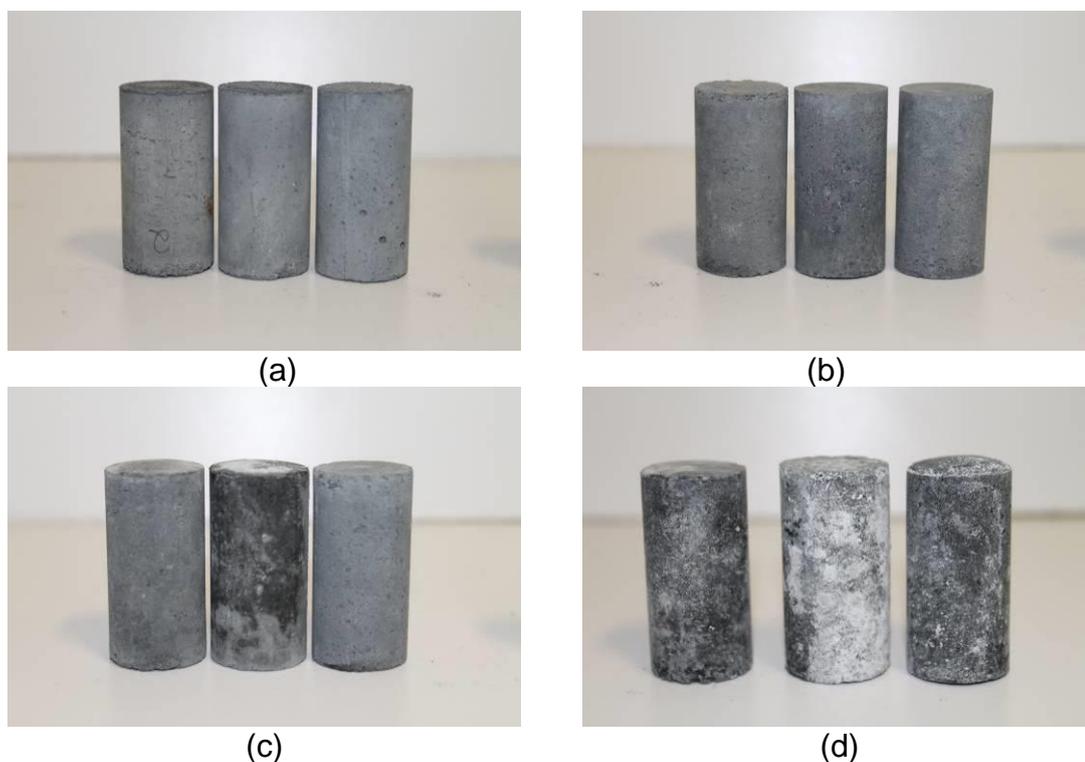
Figura 101 - Corpos de provas cilíndricos



Fonte: Próprio autor

É possível observar manchas esbranquiçadas nas proporções com a solução de 15 mol/L, acredita-se que são eflorescências formadas pelo excesso de sódio das misturas. Na Figura 102 é possível observar com maiores detalhes.

Figura 102 - Destaque dos corpos de prova cilíndricos



Fonte: Próprio autor

(a) argamassa dosada sem ativador alcalino da esquerda para a direita 60CCE40SA, 50CCE50SA e 40CCE60SA e (b) argamassa dosada com solução de ativador alcalino, 5mol/L, da esquerda para a direita 60CCE40SA, 50CCE50SA e 40CCE60SA e (c) argamassa dosada com solução de ativador alcalino, 10mol/L, da esquerda para a direita 60CCE40SA, 50CCE50SA e 40CCE60SA e (d) argamassa dosada com solução de ativador alcalino, 15mol/L, da esquerda para a direita 60CCE40SA, 50CCE50SA e 40CCE60SA.

5.3.2 Massa específica/Absorção/Índices de vazios

Os valores da absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica das proporções de argamassa aos 28 dias podem ser observados na Tabela 19. A absorção por imersão e índices de vazios apresentou variações significativas. De forma geral para todas as proporções a adição de solução alcalina corroborou para a diminuição da absorção de água e índices de vazios das proporções de argamassas.

Tabela 19 - Absorção por imersão, índices de vazios e massa específica

Aglomerante	Solução	Índices de vazios após saturação em água (%)	Absorção após imersão em água (%)	Massa específica da amostra seca (g/cm ³)	Massa específica real (g/cm ³)
60CCE_40SA	0 mol/L	21,90	9,85	2,22	2,85
	5 mol/L	17,79	7,28	2,44	2,87
	10 mol/L	17,56	7,83	2,24	2,74
	15 mol/L	13,78	6,48	2,13	2,97
50CCE_50SA	0 mol/L	22,41	10,05	2,23	2,91
	5 mol/L	18,53	7,82	2,37	2,74
	10 mol/L	15,93	7,34	2,17	2,72
	15 mol/L	18,52	8,55	2,17	2,58
40CCE_60SA	0 mol/L	22,38	10,53	2,12	2,64
	5 mol/L	20,09	9,17	2,19	2,47
	10 mol/L	16,28	7,37	2,21	2,66
	15 mol/L	15,78	6,96	2,27	2,69

Fonte: Próprio autor

A argamassa de cimento Portland obteve índice de vazios, absorção de água, massa específica seca e real de 19,79%, 9,21%, 2,15 g/cm³ e 2,68 g/cm³, respectivamente. Esses valores encontram-se entre os limítrofes dos resultados encontrados pelas argamassas desenvolvidas.

A mesma argamassa de cimento Portland moldados em corpos-de-prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura obteve índice de vazios, absorção de água, massa específica seca e real de 14,47%, 6,68%, 2,16 g/cm³ e 2,53 g/cm³, respectivamente. Comparando os resultados de índice de vazios e absorção de água para a argamassa de cimento Portland moldada em: (i) moldes cilíndricos de 25 mm de diâmetro e (ii) moldes cilíndricos 50 mm de altura e cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, percebe-se que houve um aumento do índice de vazios e absorção de água com a redução dos corpos-de-prova. Isso, provavelmente, deve-se ao fato da dificuldade de moldar os corpos-de-prova.

Na Figura 103 na forma gráfica é apresentado a absorção por imersão das argamassas. De forma geral para todas as proporções a adição de solução alcalina corroborou para a diminuição da absorção de água, provavelmente pela geração de uma matriz mais densa com menor número de poros permeáveis à água.

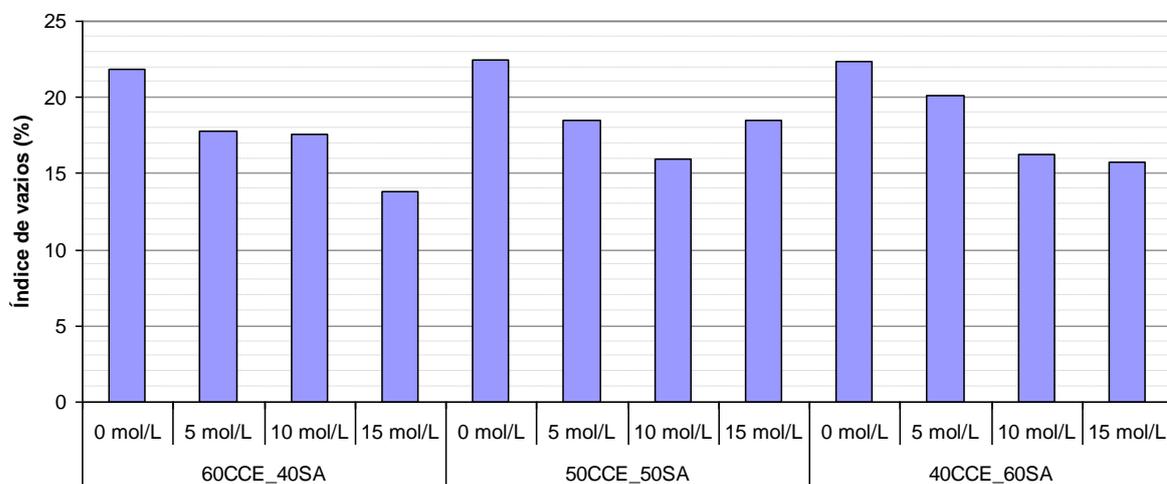
Figura 103 - Absorção de água



Fonte: Próprio autor

Nas Figura 104, Figura 105 e Figura 106 são apresentadas na forma gráfica os índices de vazios e as massas específicas das argamassas.

Figura 104 - Índices de vazios



Fonte: Próprio autor

Figura 105 - Massa específica da amostra seca



Fonte: Próprio autor

Figura 106 - Massa específica real



Fonte: Próprio autor

5.3.3 Resistência à compressão

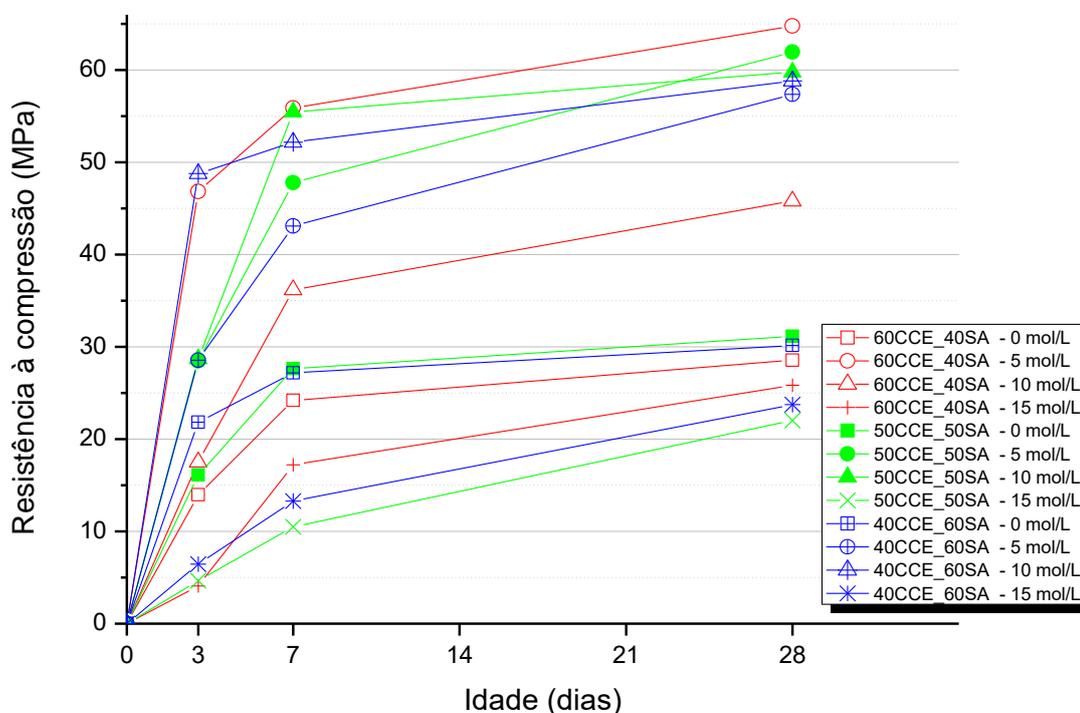
Na Figura 107 são apresentados os resultados de resistência à compressão das argamassas das diversas proporções. Analisando os resultados percebe-se que todas as proporções com solução de hidróxido de sódio 5 mol/L apresentaram-se no grupo de argamassas que obtiveram resistência à compressão acima de 55 MPa

aos 28 dias. Composto esse grupo pode acrescentar as argamassas 50CCE50SA 10 mol/L e 40CCE60SA 10 mol/L. A argamassa 60CCE40SA 10 mol/L apresentou resultados de resistência à compressão próximos a esse primeiro grupo citado acima.

As argamassas produzidas com as soluções de 5 e 10 mol/L apresentaram resistência à compressão superiores a 34 MPa aos 7 dias de idade, limite mínimo esse exigido para o cimento Portland de alta resistência inicial - ARI - Tipo V (ABNT, 1991). As argamassas produzidas com as soluções de 15 mol/L apresentaram os piores resultados de resistência à compressão.

As argamassas produzidas com as soluções de 0 mol/L apresentaram resultados de resistência à compressão aos 28 dias próximos aos 30 MPa. Tendo em vista somente os parâmetros mecânicos, esses resultados poderiam enquadrar esses aglomerantes na classe de resistência 25, classe esta prevista pelas normas brasileiras de cimento Portland.

Figura 107 - Resistência à compressão



Fonte: Próprio autor

5.4 Projeção da redução de emissões de CO₂

Para a avaliação de possíveis reduções de emissões de CO₂ ocasionadas pela substituição do cimento Portland pelo aglomerante de baixo carbono foi dosada uma argamassa de acordo com a NBR7215 (ABNT, 1997). Na Tabela 20 são apresentadas as quantidades de materiais na dosagem e com essas quantidades foram projetadas os dados da Tabela 21.

Tabela 20 - Quantidades das dosagens

Mistura	Concentração	Quantidades (g)			
		Cimento Portland de alta resistência inicial	Aglomerante de baixo carbono	Agregado	Água ou solução
CC Referência		624,0	0,0	1872	312
60CCE_40SA	0 mol/L	0,0	624,0	1872	312
	5 mol/L	0,0	624,0	1872	312
	10 mol/L	0,0	624,0	1872	312
	15 mol/L	0,0	624,0	1872	312
50CCE_50SA	0 mol/L	0,0	624,0	1872	312
	5 mol/L	0,0	624,0	1872	312
	10 mol/L	0,0	624,0	1872	312
	15 mol/L	0,0	624,0	1872	312
40CCE_60SA	0 mol/L	0,0	624,0	1872	312
	5 mol/L	0,0	624,0	1872	312
	10 mol/L	0,0	624,0	1872	312
	15 mol/L	0,0	624,0	1872	312

Fonte: Próprio autor

Com base na Tabela 21 foi realizada uma previsão de consumo de aglomerante para um microconcreto de 30MPa de resistência à compressão. Acredita-se que consumos de aglomerante superiores a 450Kg por m³ de microconcreto pode interferir negativamente nas propriedades do estado fresco, devido o alto teor de finos na massa. Com isso os valores superiores a 400kg/m³ foram destacados com a cor vermelha.

No processo de produção do clínquer, além do alto consumo de energia, são emitidos diversos gases poluentes, destacando-se o dióxido de carbono (CO₂) e dióxido de enxofre (SO₂). Aproximadamente 90% das emissões de CO₂ oriundas da fabricação de cimento ocorrem durante a produção do clínquer, nos processos de calcinação/descarbonatação da matéria prima, e de queima de combustíveis no forno (ABCP, 2012). Para cada tonelada de clínquer produzido são lançados na

atmosfera de 870 kg de CO₂ (RUIZ-SANTAQUITERIA et al., 2009) a 670 kg de CO₂ (SÁ et al., 2011). Segundo Scrivener e Kirkpatrick (2008) a indústria do cimento é responsável por cerca de 5 a 8% das emissões mundiais de CO₂, contribuindo assim de forma significativa.

Com base nos resultados de SÁ et al. (2011), foi realizada um projeção da emissão de CO₂ no processo de fabricação do aglomerante por calcinação do CaCO₃ e queima de combustíveis fosseis. Foi estimada um aprisionamento de CO₂ pela a retenção do carbono presente nas fases de Carbonato de magnésio (MgCO₃) e Carbonato de cálcio (CaCO₃) detectadas na difração de raios X e pela matéria orgânica ainda presente na CCE, que foi possível ser observada nas imagens da análise visual e de microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 21 - Projeção de dosagens de microconcretos

Mistura	Concentração	Consumo de aglomerante por m ³ de microconcreto (Kg/m ³)			Água ou solução/ cimento	Água ou solução/ Aglomer. de baixo carbono	Fc28 (MPa)	Consumo de aglomerante por MPa adquirido em 1 m ³ de microconcreto [(Kg/MPa)/m ³]	
		Cimento Portland de alta resistência inicial	Aglomer. de baixo carbono	Água ou solução				Cimento Portland de alta resistência inicial	Aglomer. de baixo carbono
CC Referência		508,7	0,0	254,4	0,50	0,00	41,89	12,14	0
60CCE_40SA	0 mol/L	0,0	470,7	235,3	0,00	0,50	28,54	0	16,49
	5 mol/L	0,0	470,7	235,3	0,00	0,50	64,03	0	7,35
	10 mol/L	0,0	470,7	235,3	0,00	0,50	45,82	0	10,27
	15 mol/L	0,0	470,7	235,3	0,00	0,50	25,84	0	18,22
50CCE_50SA	0 mol/L	0,0	471,7	235,9	0,00	0,50	31,15	0	15,14
	5 mol/L	0,0	471,7	235,9	0,00	0,50	61,97	0	7,61
	10 mol/L	0,0	471,7	235,9	0,00	0,50	59,76	0	7,89
	15 mol/L	0,0	471,7	235,9	0,00	0,50	22,01	0	21,44
40CCE_60SA	0 mol/L	0,0	472,7	236,4	0,00	0,50	30,16	0	15,67
	5 mol/L	0,0	472,7	236,4	0,00	0,50	57,36	0	8,24
	10 mol/L	0,0	472,7	236,4	0,00	0,50	58,84	0	8,03
	15 mol/L	0,0	472,7	236,4	0,00	0,50	23,74	0	19,91

Fonte: Próprio autor

A análise térmica apresentada na Figura 51 é apresentada a perda total de massa no valor de 28%. Retirando as perdas de massa relacionadas a Calcita, Calcita de Magnésio, Portlandita e Silvita, resta aproximadamente 18% de perda, que acredita-se está relacionado ao calcinação do Carbonato de magnésio, Carbonato de cálcio e pirolise da matéria orgânica.

Na Tabela 22 são apresentados os resultados de emissões de CO₂ para os microconcretos estimados. É válido ressaltar que as emissões relacionadas a moagem da CCE, transporte da CCE e da SA e fabricação do NaOH não foram consideradas. Mas por outro lado, também não foram consideradas as emissões reduzidas com o uso do eucalipto como biomassa. Analisando os resultados é possível observar que dos microconcretos supostamente viáveis foram possíveis reduções de emissões de CO₂ próximas a 300kg por m³ de microconcreto. Com isso acredita-se que o aglomerante desenvolvido pode ser considerado como aglomerante de baixo carbono.

Tabela 22 - Emissões de CO₂ para os microconcretos

Mistura	Concentração	Consumo de aglomerante para 1 m ³ de microconcreto de 30 MPa	Emissão de CO ₂ no processo de fabricação do aglomerante por calcinação e queima de combustíveis fósseis (Kg/Kg)	Sequestro de CO ₂ por aprisionamento de carbono de constituição da CCE (estimativa de 18%)	Emissão de CO ₂
CC Referência		364,33	244,10	0	244,10
60CCE_40SA	0 mol/L	494,78	0	89,06	-89,06
	5 mol/L	220,54	0	39,70	-39,70
	10 mol/L	308,22	0	55,48	-55,48
	15 mol/L	546,48	0	98,37	-98,37
50CCE_50SA	0 mol/L	454,30	0	81,77	-81,77
	5 mol/L	228,35	0	41,10	-41,10
	10 mol/L	236,80	0	42,62	-42,62
	15 mol/L	643,05	0	115,75	-115,75
40CCE_60SA	0 mol/L	470,21	0	84,64	-84,64
	5 mol/L	247,24	0	44,50	-44,50
	10 mol/L	241,02	0	43,38	-43,38
	15 mol/L	597,37	0	107,53	-107,53

Fonte: Próprio autor

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho concluiu que é possível desenvolver um aglomerante de baixo carbono a partir de cinza de cavaco de eucalipto (CCE) e a foligem proveniente dos filtros das chaminés da produção de ferrosilício, chamada comercialmente de Sílica ativa (SA). A cinza de cavaco de eucalipto e a sílica ativa apresentam propriedades necessárias para o uso proposto.

Os aglomerantes compostos por diferentes proporções de CCE e sílica ativa apresentam propriedades avaliadas adequadas para o uso como aglomerante, com exceção das proporções com solução de hidróxido de sódio 15 mol/L. As proporções com solução de hidróxido de sódio 5 mol/L e 10 mol/L apresentaram resistência a compressão similares ao cimento Portland de alta resistência inicial, mas a estrutura das pastas com solução de hidróxido de sódio 10 mol/L apresentaram-se comprometidas pela avaliação por meio de microscopia eletrônica de varredura.

A solução de hidróxido de sódio influenciou significativamente na micro e macroestrutura dos compósitos obtidos com o aglomerante desenvolvido. As soluções de 5 e 10 mol/L influenciaram significativamente as propriedades físicas, químicas e mecânicas. O trabalho pode concluir que, apesar dos valores de resistência mecânica e índices de vazios/absorção de água das argamassas com 5 e 10 mol/L estarem próximos, os resultados de resistência a compressão e microscopia de poros das pastas indicam o aglomerante desenvolvido com soluções de 5 mol/L melhores e provavelmente mais duráveis, pois não foi percebidas fissuras nas pastas.

Quanto a redução de emissões de CO₂ ocasionadas pela substituição do cimento Portland pelo aglomerante composto por diferentes proporções de CCE e sílica ativa, os aglomerantes com solução de hidróxido de sódio 5 e 10 mol/L apresentaram potencial para serem considerados aglomerantes de baixo carbono. É válido ressaltar que mais estudos são necessários, principalmente estudos de durabilidade.

Em linhas gerais, os aglomerantes de baixo carbono 60CCE40SA 5 mol/L e 50CCE50SA 5mol/L apresentaram melhores que os demais. Com base nos resultados de microscopia, volume de poros, diâmetro de poros, absorção de água e estimativa de redução de emissões, pode-se concluir que os aglomerantes de baixo carbono 60CCE40SA 5 mol/L e 50CCE50SA 5mol/L possuem uma maior tendência de serem mais duráveis e sustentáveis.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland. **História do cimento Portland**, <http://www.abcp.org.br/conteudo/basico-sobre-cimento/historia/uma-breve-historia-do-cimento-portland>, acessado em 25/01/2016.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11172**: Aglomerante de origem mineral. Rio de Janeiro, 1990.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: Materiais Pozolânicos. Rio de Janeiro, 2015.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13207**: Gesso para a construção civil – Especificação. Rio de Janeiro, 1994.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13956**: Sílica ativa para uso com Cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5732**: Cimento Portland comum. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 2015.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5735**: Cimento Portland de Alto Forno. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7214**: Areia normal para ensaio de cimento - Especificações. Rio de Janeiro, 2015.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecido - Determinação da absorção de água, índices de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 18**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **BIG - Banco de Informação de Geração**, <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil>, acessado em 24/02/2016.

ALANAZI, H.; YANG, M.; ZHANG, D.; GAO, Z. Bond strength of PCC pavement repairs using metakaolin-based geopolymer mortar. **Cement and Concrete Composites**. v. 65, p. 75-82, 2016.

ASHBY, M. F. **Materials and Sustainable Development**. Ed. Elsevier, 2012. 312p.

BAUER, L. F. **Materiais de Construção**. Ed. Livros Técnicos e Científicos Ltda., 5. ed., v. 1, 1997. 951p.

BAUER, L. F. **Materiais de Construção**. Ed. Ltc, v. 2, 1992. 478p.

BELIE, N.; KRATKY, J.; VLIERBERGHE, S. Influence of pozzolans and slag on the microstructure of partially carbonated cement paste by means of water vapour and nitrogen sorption experiments and BET calculations. **Cement and Concrete Research**. v. 40, p. 1723-1733, 2010.

BHATTY, J.I.; REID, K.J.; DOLLIMONE, D.; GAMLEN, G.; MANGABHAI, R.; ROGERS, P.; SHAH, T. The derivation of Kinectic Parameters in Analysis of Portland Cement for Portlandite and Carbonate by thermogravimetry. **American Society for Testing and Materials**. p. 204-215, 1988.

BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layes. **Journal of the American Chemical Society**. p. 309-319, 1938.

CASTALDELLI, V.; AKASAKI, J.; MELGES, J.; TASHIMA, L.; BORRACHERO, M.; MONZÓ, J.; PAYÁ, J. Use of Slag/Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA) Blends in the Production of Alkali-Activated Materials. **Materials**. v. 6, p. 3108-3127, 2013.

CAVALCANTE, J. **Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Procedimento em Escala Comercial**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1998. Tese, doutorado em Engenharia Química.

CEMBUREAU - The European Cement Association. **Activity Report**. http://www.cembureau.eu/sites/default/files/Activity%20Report%202014_websitew_1.pdf, acessado em 12/02/2016.

CHANG, J. A study on the setting characteristics of sodium silicate-activated slag pastes. **Cement and Concrete Research**. v. 33, p. 1005-1011, 2003.

CHEAH, C. B.; PART, W. K.; RAMLI, M. The hybridizations of coal fly ash and wood ash for the fabrication of low alkalinity geopolymer load bearing block cured at ambient temperature. **Construction and Building Materials**. v. 88, p. 41-55, 2015.

CINCOTTO, M. A.; KAUPATEZ, R. M. Z. **Tecnologia das edificações**. São Paulo, Ed PINI, 1988.

COOK, D.J.; PAMA, R.P.; PAUL, B.K. Rice husk Ash-Lime-Cement Mixes for use in Masonry Units. **Building and Environment**. v.12, p. 281-288, 1977.

CORDEIRO, G.; TOLEDO, R.; TAVARES, L.; FAIRBAIRN, E. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 39, p. 110-115, 2009.

COUTINHO, A. S. **Fabrico e Propriedades do betão: Propriedades das matérias primas**. Ed. LNEC, v. 1, 1988, 646p.

DAVIDOVITS J., Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. **Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 37, p. 1633-1656 ,1991.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. G. C. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos, 2012, 48p.

DESAI, J.B.; DIGHE, R.S. Effect of rice hull ash cement on the compressive strength of concrete, **Strength of Building Materials**. v. 52, p. 215-216, 1978.

DONGXU, L.; ZHONGZI, X.; ZHIMIN, L.; ZHIHUA, P.; CHENG, L. The activation and hydration of glassy cementitious materials. **Cement and Concrete Research**. v. 32, p. 1145-1152, 2002.

DOW CORNING SILÍCIO DO BRASIL. **Certificado de análise sílica ativa, lote 0008234980**. (No prelo).

DUXSON, P.; JIMÉNEZ, F.; PROVIS, J.; LUKEY, G.; PALOMO, A.; VAN DEVENER. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**. v. 42, p. 2917-2933, 2007.

FALINI, G.; FERMANI, S.; GAZZANO, M.; RIPAMONTI, A. Structure and morphology of synthetic magnesium calcite. **Journal of Materials Chemistry**. v. 8, p. 1061-1065, 1998.

GERLACH, W. Die Gitterstruktur der Erdalkalioxyde. **Zeitschrift fuer Physik**. v. 9, p. 184-192, 1922.

GLUKHOVSKY, V. D., Hight Strength Slag Alkaline Cements. **7^o International Congress on the Chemistry of Cement**, Paris, v. 3, p. 164-168, 1980.

HENDERSON, D. M.; GUTOWSKY, H. S. A nuclear magnetic resonance determination of the hydrogen positions in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ T = 25 C^o. **American Mineralogist**. v. 47, p. 1231-1251, 1962.

HINDIYARTI, L. **Gas phase sulfur, chlorine and potassium chemistry in biomass combustion**. Denmark: Department. Chemical. Engineer, 2007. Technical University of Denmark, Ph.D Thesis.

HOT, J.; AUGÉARD, E.; EKHOOT, M. An investigation of Ca/Si silica fume characteristics and its possible utilization in cement-based and alkali-activated materials. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 456-465, 2015.

IBA - Indústria Brasileira de Árvores. **Dados e Estatísticas**. <http://iba.org/pt/>, acessado em 22/01/2016.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key world energy statics**. <http://www.iea.org/>, acessado em 10/01/2016.

IMBABI, M. S.; CARRIGAN, C.; MCKENNA, S. Trends and developments in green cement and concrete technology. **International Journal of Sustainable Built Environment**. v. 1, p. 194-216, 2012.

IRFAN, K.; KHAIRUN, A.; SURIATI, S.; ZAKARIA, M. Sodium silicate-free geopolymers as coating materials: Effects of Na/Al and water/solid ratios on adhesion strength. **Ceramics International**. p. 2794-2805, 2015.

ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo, Ibracon, 2011, 931p.

JENSEN, P. A.; FRANDSEN, F. J.; DAM-JOHANSEN, K.; SANDER, B. Experimental investigation of the transformation and release to gas phase of potassium and chlorine during straw pyrolysis. **Energy Fuels**. v. 14, p. 1280-1285, 2000.

JIMÉNEZ, V.; MARTINEZ, L.; GARCÍA, P.; TIBURCIO, C.; NAVA, J. Influence of sugar-cane bagasse ash and fly ash on the rheological behavior of cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials**. v. 40, p. 691-701, 2013.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A.; DA SILVA, M.G. Cinzas e Aglomerantes Alternativos. In: FREIRE, W. J.; LUDOVICO, A. **Tecnologia e materiais alternativos de construção**. Ed. UNICAMP, 2003, p.145-190.

JUENGER, M.; WINNEFELD, J.; PROVIS, J.; IDEKER. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**. v. 41, p. 1232-1243, 2011.

KAKALI, G.; TSIVILIS, S.; AGGELI, E.; BATI, M. Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO₃. **Cement and Concrete Research**. v. 30, p. 1073-1077, 2000.

LAPIDES, I.; KALLAI, L. Reactions of metakaolinite with NaOH and colloidal silica - Comparison of different samples. **Applied Clay Science**. v. 35, p. 94-98, 2007.

MA, X.; ZHANG, Z.; WANG, A. The transition of fly ash-based geopolymer gels into ordered structures and the effect on the compressive strength. **Construction and Building Materials**. v. 104, p. 25-33, 2016.

MALHOTRA, V.M. Introduction: sustainable development and concrete technology. **Concrete International**, v. 24, p. 22-31, 2002.

MARKGRAF, S. A.; REEDER, R. J. High-temperature structure refinements of calcite and magnesite Sample: T = 400 C°. **American Mineralogist**. v. 70, p. 590-600, 1985.

MASERA, O.; GHILARDI, A.; DRIGO, R.; TROSSERO, M. WISDOM: A GIS-based supply demand mapping tool for woodfuel management. **Biomass and Bioenergy**. v. 30, p. 618-637, 2006.

MASLEN E. N., STRELTSOV V. A., STRELTSOVA N. R., ISHIZAWA N. Electron density and optical anisotropy in rhombohedral carbonates. **Acta Crystallographica**. p. 929-939, 1995.

MC-BAUCHEMIE. **Manual técnico Superplastificante MC-PowerFlow 1180**, <http://www.mcbauchemie.com.br/produtos/download/fichastecnicas>, acessado em 25/07/2015.

METHA, P.K. Proprieties of blended cements made from rice husk ash. **Journal of The American Concrete Institute**. v.74, p. 440-442, 1977.

METHA, P.M.; MONTEIRO,P.J.M. **Concreto: Microestrutura, Propiedades e Materiais**. São Paulo, 2ª. ed., 2014, 751p.

MOREIRA, J. M. Potencial e participação das florestas na matriz energética. **Brazilian Journal of Forestry Research**. v. 31, p. 363-372, 2011.

NISHIGUCHI, S.; TABATA, T. Assessment of social , economic , and environmental aspects of woody biomass energy utilization: Direct burning and wood pellets. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 57, p. 1279-1286, 2016.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; PINZÓN, L.; ORDÓNEZ, L. Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 77, p. 321-325, 2002.

PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de Construção**. Ed. Globo, v. 1, 1997. 438p.

POGGIALI, F.S.J **Desempenho de microconcretos fabricados com cimento Portland com adições de cinza de bagaço de cana-de-açúcar**. 2010, Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Dissertação, mestrado em Construção Civil.

PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; VAN DEVENTER, J.S.J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites—a reexamination of existing results. **Chemistry of Materials**. p. 12-17, 2005.

QUANTACHROME INSTRUMENTS. **Gás sorption system operation manual**. PN 05069, Rev W, 2014.

RAJAMMA, R.; BALL, R.; TARELHO, L.; ALLEN, G.; LAMBRINCHA, J.; FERREIRA, V. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. **Journal of Hazardous Materials**. v. 172, p. 1049-1060, 2009.

RAKHIMOVA, N. R.; RAKHIMOV, R. Z. Alkali-activated slag-blended cements with silica supplementary materials. **Inorganic Materials**. v. 48, p. 960-964, 2012.

REIG, L.; TASHIMA, M.; BORRACHERO, M.; MONZÓ, J.; CHEESEMAN, C.; PAYÁ, J. Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. **Construction and Building Materials**. v. 43, p. 98-106, 2013.

RESENDE, D.S. **Estudo do efeito da incorporação de cinza de cavaco de Eucalipto como material cimentício suplementar**. 2013, Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, Tese, doutorado em Engenharia de Materiais.

RIPPER, T.; SOUZA, V. C. M., **Patologia, Recuperação e Reforço de Estruturas de Concreto**. Ed. PINI, 2001, 255p.

RUIZ-SANTAQUITERIA, C.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PALOMO, A. Cementos de bajo impacto ambiental: activación alcalina de aluminosilicatos. **X Congreso Latinoamericano de Patología y XII Congreso de Calidad en la Construcción**. CONPAT 2009. Valparaíso-Chile. 2009.

SÁ, J.S. et al. Cinza do bagaço de cana-de-açúcar para utilização em concretos: aplicação experimental. In: **53º IBRACON - Congresso Brasileiro de Concreto**. Florianópolis-SC, 2011.

SAKONWAN, H.; SITCHAI, H.; PRASIT, T.; SANTI, M.; VANCHAI, S.; PRINYA, C. Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste. **Cement and Concrete Composites**. p. 9-14, 2014.

SCRIVENER, K. L.; KIRKPATRICK, R. J. Innovation in use and research on cementitious material. **Cement and Concrete Research**. v. 38, p. 128-136, 2008.

SIGMA ALDRICH. **Certificado de análise do Hidróxido de sódio micropérolas P.A, nº 029452**. (No prelo).

SILVA, S.; BIESEKI, L.; MAIA, A. Synthesis of zeolite a with high degree of structural order from a kaolin waste from the Jari region. **Pespectiva Erechim**. p. 67-72, 2015.

SNIC - Sindicato Nacional da Industria do Cimento. **Resultados Preliminares 2015**. <http://www.snic.org.br/pdfresultado/Resultados%20Preliminares%20Dezembro%202015.pdf>, acessado em 22/01/2016.

TORGAL, F. M.; ALVES, S. P.; CASTRO GOMES, J. P. Properties and durability of alkali activated binders: a review. **Cement and concrete Research**. p. 1315-1322, 2008.

UZAL B., TURANLI L. Blended cements containing high volume of natural zeolites: Properties, hydration and paste microstructure. **Cement and Concrete Composites**. p. 101-109, 2011.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P.; BRICE, D. G. Chemical Research and Climate Change as Drivers in the Commercial Adoption of Alkali Activated Materials. **Waste and Biomass Valorization**. v. 1, p. 145-155, 2010.

VIEIRA, C. M.F; BORLINI, M. C.; MONTEIRO, S. N. Use of eucalyptus firewood ash into clayey ceramic. **Materials Science Fórum**. v. 661, p. 860-865, 2010.

YONGJIA H., LINNU L., LESLIE J., JENNIFER L., PARAMITA M. •SHUGUANG H. Effect of calcium–silicon ratio on microstructure and nanostructure of calcium silicate hydrate synthesized by reaction of fumed silica and calcium oxide at room temperature. **Materials and Structures**. p. 311-322, 2014.