



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA - CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

ROMILDO ALVES BERENGUER

**QUÍMICA DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO: NOVAS PERSPECTIVAS DE
PROPRIEDADES MICRO E MACROSCÓPICAS DE CONCRETOS**

Recife
2021

ROMILDO ALVES BERENGUER

**QUÍMICA DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO: NOVAS PERSPECTIVAS DE
PROPRIEDADES MICRO E MACROSCÓPICAS DE CONCRETOS**

Tese apresentada como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco.

Área de concentração: Materiais não Metálicos.

Orientadora: Prof. Dr^a. Nathalia Bezerra de Lima

Orientador: Prof. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos

Recife

2021

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB15-861

B488q Berenguer, Romildo Alves
Química de materiais de construção: novas perspectivas de propriedades micro e macroscópicas de concretos / Romildo Alves Berenguer. – 2021.
186 f.: il., fig., tab.

Orientador: Nathalia Bezerra de Lima.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2021.
Inclui referências e apêndices.

1. Materiais não metálicos. 2. Concreto. 3. Argamassa. 4. Adições minerais.
I. Lima, Nathalia Bezerra de (orientador). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2021 - 144

ROMILDO ALVES BERENGUER

**QUÍMICA DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO: NOVAS PERSPECTIVAS DE
PROPRIEDADES MICRO E MACROSCÓPICAS DE CONCRETOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 13 / 08 / 2021

BANCA EXAMINADORA

Participação via Videoconferência

Prof^a. Dr^a. Nathalia Bezerra de Lima (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

Prof^a. Dr^a. Eliana Cristina Barreto Monteiro (Examinadora externa)
Universidade de Pernambuco

Participação via Videoconferência

Prof^a. Dr^a. Marta Lucia Rolim de Almendra Freitas (Examinadora Externo)
Universidade Católica de Pernambuco

Participação via Videoconferência

Prof^o. Dr. Fuad Carlos Zarzar Júnior (Examinador Externo)
Universidade Católica de Pernambuco

Participação via Videoconferência

Prof^o. Dr. Flávio José da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, sou infinitamente agradecido ao nosso senhor Deus, que me deu força, sabedoria, saúde em um momento terrível que o mundo está vivenciando, devido a uma grande contaminação por vírus, também toda força depositada em mim e força para me dedicar e concluir com êxito essa dura caminhada, e sempre me proporcionando sabedoria diante das adversidades.

Aos meus pais, Reginaldo Alves Berenguer (In Memoriam), que tenho plena certeza que nunca saiu do meu lado e nunca deixou de olhar para mim, durante todo o percurso do curso. E não só do curso como da minha vida desde sua partida. E a Mauricea Ana Estevão pelo amor, incentivo, apoio e dedicação; não teria palavras para descrever tamanho amor que sinto por ela, que sempre nos momentos em que eu estava mais desorientado em relação às adversidades, ela sempre me abrilhantou com seus ensinamentos e me deu esse alicerce sólido, para que eu pudesse chegar nesse momento. E sempre foi Pai e Mãe ao mesmo tempo, dedico todo meu empenho e tudo que conquistei para ti, minha eterna rainha, minha supermãe, minha tudo, minha fonte de inspiração, deusa do meu mundo todinho.

Aos meus familiares, que sempre me apoiaram com muito carinho, em especial aos meus irmãos, Reginaldo Alves Berenguer e Regeane Alves Berenguer, que sempre estiveram ao meu lado, mesmo sem falar uma só palavra.

A todos os professores que foram tão importantes para minha formação acadêmica, em especial aos professores Sandro Marden (UFPB), e todos os demais que de maneira direta ou indireta também contribuíram para minha formação. Aos laboratoristas, Sergio (UFPE), Washington (UNICAP), Gleizer (UNICAP), Adriana Campos (CETENE) e André (UFPB), que foram fundamentais com suas experiências e na ajuda com os experimentos e pelo empenho dedicado à elaboração deste trabalho, pois sem ajuda de todos os citados e os não citados esse sonho não teria se concretizado. Ao professor Licarion, pela contribuição nas análises quimiométricas, ao professor Felipe, pela contribuição com as análises dos riscos e segurança do trabalho, a todos os técnicos do INTM, ao instituto INTM, pelo total apoio com a infraestrutura e equipamentos. Agradecimento ao Mestre Nathan Bezerra de Lima, que contribui de maneira singular, em todos os momentos, em todas as etapas, em todas as fases, experimentais, escritas e conclusões.

E aos meus amigos e colegas, que de alguma maneira me apoiaram nesta etapa tão importante da minha vida.

Presto ainda, uma imensa gratidão a minha orientadora, Prof. Dr^a. Nathalia Bezerra de Lima, pela amizade e pela enorme dedicação no exercício da orientação nos últimos anos, que resultou em imensa contribuição para meu desenvolvimento enquanto pesquisador. Sua dedicação e incentivo foram imprescindíveis para a concepção deste trabalho.

Agradeço imensamente ao meu coorientador, Prof. Dr. Tiago Felipe de Abreu Santos, por ter me acolhido em seu grupo (Soldamat) de pesquisa e ter me incentivado ao aprendizado de novas competências na prática de pesquisa, junto aos todos os seus alunos, estimulando o aprendizado de novas ferramentas e incentivando a concepção da prática experimental.

RESUMO

Esta pesquisa, foi dividida em duas partes: (i) uma interpretação Química das atividades pozolânicas das adições minerais; (ii) uma perspectiva Química nas propriedades de concretos e dos riscos à saúde da utilização de resíduos agroindustriais. Na primeira parte, a espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), mostrou que o forte índice das atividades pozolânicas da sílica ativa, medido pelo método de Chapelle modificado, estão relacionadas à sua eficiência em formar sistemas de silicato de cálcio hidratado (*CSH*), quando comparado com as adições de metacaulim e cinzas volantes. Além disso, os valores das propriedades termodinâmicas das reações de hidratação dos concretos, preparados com estas adições minerais, revelaram que as hidratações do cimento Portland foram similares. Os resultados de MEV/EDS mostraram que na superfície dos concretos com adições minerais, apresentaram semelhanças entre si, os quais, apresentam proporções maiores de SiO_2 quando comparados com as amostras de referência. Adicionalmente, a difração de raios-X, mostrou que a presença dos sistemas minerais aumenta a formação da fase amorfa *CSH*. Pela perspectiva macroscópica, as análises quimiométricas das propriedades mecânicas dos concretos, mostraram que ao comparar todos os concretos, os materiais preparados com sílica ativa exibiram as melhores propriedades mecânicas e as referências, apresentaram as mais baixas. Enquanto os materiais preparados com metacaulim e cinzas volantes, suas resistências foram intermediárias, e seus comportamentos mecânicos foram semelhantes dentro do tempo de cura estabelecido, os quais foram estatisticamente comprovados pelo intervalo de confiança com uma significância de 0,05.

Em relação à segunda parte, os experimentos de FRX, mostraram que as adições de cinza de bagaço de cana-de-açúcar, como materiais suplementares, aumentaram a presença de compostos inorgânicos reativos em concretos. Neste estudo foram estudadas duas cinzas, as quais, foram chamadas de SBA I e de SBA II. Propriedades termodinâmicas das reações de hidratação do cimento nos concretos preparados com estas cinzas, indicaram que estas reações químicas são espontâneas. Adicionalmente, análises térmicas mostraram diferenças significativas de perda de massa entre os materiais investigadas. Do ponto de vista estrutural e microestrutural, experimentos de difração de raios-X (DRX), mostraram que para as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar hidratadas, havia quantidades significativas de fases amorfas. Esses resultados revelaram que os concretos preparados com cinzas, precisaram de um tempo de cura superior aos 91 dias para a formação de fases importantes no material, tal como a fase *CSH*. Dados de MEV/EDS revelaram que os concretos de referência e o CSBA II apresentaram uma

quantidade significativa da fase *CSH*, quando comparado ao concreto CSBA I. Pela perspectiva macroscópica, as adições dos sistemas SBA I e SBA II em concretos, intensificaram as resistências à compressão axial (média de 50 MPa) quando comparada às amostras de referência (45 MPa). A partir destes resultados, as análises quimiométricas revelaram que após 365 dias tanto o CSBA I quanto as amostras de referência apresentam, estatisticamente, os mesmos resultados, enquanto o CSBA II apresentou maiores propriedades mecânicas quando comparado ao CSBA I e as de referência. É possível concluir que as cinzas, podem ser utilizadas como substitutos parciais do cimento Portland, que normalmente emite CO₂ em sua fabricação. Sendo assim, a importância da pesquisa, permeia a explicação do comportamento micro e macroscópicos de materiais de construção a partir de estudos das propriedades ligadas a níveis moleculares.

Palavras-chave: concreto; argamassa; adições minerais; termodinâmica; propriedades microscópicas; propriedades macroscópicas.

ABSTRACT

This research was divided into two parts: (i) a chemical interpretation of the pozzolanic activities of mineral additions; and (ii) a chemical perspective on the properties of concrete and the health risks of using agro-industrial residues. In the work (i), the presence of reactive oxides affected the pozzolanic activities of mineral additions to concretes. In this sense, X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) showed that the strong index of pozzolanic activity of the silica fume measured by the modified Chapelle method is due to its efficiency in forming hydrated calcium silicate (*CSH*) systems when compared with the additions of metakaolin and fly ash. The values of the thermodynamic properties of the hydration reactions of the concrete prepared with these mineral additions revealed that the hydrations of the Portland cement were similar. The SEM/EDS results showed that the concretes prepared with these mineral additions presented similarities, which exhibited higher proportions of SiO_2 when compared with the reference concrete. X-ray diffraction showed that the presence of mineral systems increases the formation of the *CSH* amorphous phase. From a macroscopic perspective, chemometric analyzes of the mechanical properties of the concrete prepared in this study showed that the materials prepared with active silica exhibited the best mechanical properties, and the reference presented the lowest. The materials prepared with metakaolin and fly ash, their mechanical behaviors were intermediate within the established curing time, which was statistically confirmed by the confidence interval with a significance of 0.05.

Further, in the second part, the XRF experiments showed that the additions of sugarcane bagasse ash as supplementary materials increased the presence of reactive inorganic compounds in concretes. In this study, two ashes were studied, which were called SBA I and SBA II. In addition, the thermodynamics of the hydrations of the concretes prepared with these ashes indicated that these chemical reactions are spontaneous processes. Thermal analyzes showed significant differences in mass loss between the sugarcane bagasse ashes (SBA I and SBA II). From a structural/microstructural perspective, x-ray diffraction experiments showed that in the hydrated sugarcane bagasse, ashes have significant quantities of amorphous phases. The results revealed that the concretes prepared with sugarcane bagasse ash required a curing time of more than 91 days for the formation of important phases in the material, such as the *CSH* phase. SEM/EDS data revealed that the reference concretes and CSBA II presented a significant amount of the *CSH* phase when compared to the CSBA I concrete. From a macroscopic perspective, the additions of the SBA I and SBA systems II in concrete intensified the axial compression strengths (average of 50 MPa) when compared to the reference samples (45 MPa). By employing the values of mechanical properties, chemometric analyzes revealed that after

365 days, both CSBA I and the reference samples have statistically the same results, while CSBA II showed higher mechanical properties when compared to CSBA I and the reference samples. In short, these results pointed out that sugarcane bagasse ashes can be employed as partial substitutes for cement, which normally emits CO₂ when used in the processing of construction materials. Thus, the importance of research permeates the explanation of the micro and macroscopic behavior of construction materials from studies of linked properties at the molecular level.

Keywords: concrete; mortar; mineral additions; thermodynamics; microstructural properties; mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Efeito fotoelétrico (elétron ganho de energia).....	30
Figura 2 -	Difração de raios X por retículo cristalino segundo a Lei de Bragg.	34
Figura 3 -	Amostra após os procedimentos iniciais (aglomerada).....	39
Figura 4 -	Ensaio dos materiais utilizados na pesquisa, verificação da área específica.	42
Figura 5 -	Dados termogravimétricos dos seguintes materiais a) cimento Portland; b) sílica ativa; c) metacaulim; d) cinza volante. materiais à base de cimento e) concreto de referência; f) concreto com sílica ativa; g) concreto com metacaulim e h) concreto com cinza volante.....	51
Figura 6 -	Média dos valores em triplicata da absorção capilar considerando amostras secas e saturadas dos quatro tipos de concretos (referência, e com adição de sílica ativa, metacaulim e cinza volante).	56
Figura 7 -	Imagens de MEV dos materiais sólidos precursores e dos concretos preparados. (a) cimento Portland; (b) areia; (c) metacaulim; (d) sílica ativa; (e) cinza volante; (f) concreto de referência; (g) concreto com sílica ativa; (h) concreto com metacaulim e (i) concreto com cinza volante. As imagens foram obtidas através do detector SE e magnificação entre 650x e 20 kx.	58
Figura 8 -	Imagens SEM/EDS dos seguintes materiais: (a) concreto de referência; (b) concreto com sílica ativa; (c) concreto com metacaulim e (d) concreto com cinza volante.	62
Figura 9 -	Padrões de difração de raios-X dos materiais precursores e dos concretos.	68
Figura 10 -	Picos característicos dos Padrões de difração de raios-X dos materiais cimentícios, (referência (azul) e com adições de sílica ativa (verde), metacaulim (amarelo) e cinzas volantes (vermelho).	74
Figura 11 -	Distâncias de Cook calculadas para resistência à compressão axial (a, b) e resistência à tração (c, d) dos concretos.	79
Figura 12 -	Gráfico de interação para resistência à compressão axial (a), gráfico de um fator para resistência à tração (b), gráfico de interação de desejabilidade para tempo (c) e tipo de concreto (d).	79
Figura 13 -	Análises TG dos materiais precursores sólidos PC III, SBA I e SBA II, onde foram utilizados os seguintes tempos de cura: (a) 28, (b) 63 e (c) 91 dias.	84
Figura 14 -	Teor de água quimicamente combinada (AQC) e da Portlandita $[Ca(OH)_2]$	85
Figura 15 -	Padrões de difração de raios-X dos seguintes materiais: (a) cimento Portland; (b) cinzas do bagaço de cana-de-açúcar tipo I (SBA I); (c) cinzas do bagaço de cana-de-açúcar tipo II (SBA II); (d) concreto de referência; (e) concreto de bagaço de cana-de-açúcar tipo I (CSBA I); e (f) concreto de bagaço de cana-de-açúcar do tipo II (CSBA II).	93

Figura 16 -	Padrões de difração de raios-X dos concretos de referência, CSBA I e CSBA II aos 28, 63 e 91 dias de cura, onde 2-theta variou de 27° a 36°,.....	98
Figura 17 -	Imagens obtidas pelos detectores de elétrons secundários (SE) e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para (a) concreto referência, (b) CSBA I, e (c) CSBA II. Todas as imagens MEV foram obtidas considerando uma resolução de 25.00 kx.....	102
Figura 18 -	Resíduos estudados e incorporado avaliando a resistência axial à compressão (a) e a resistência à tração (b).	104
Figura 19 -	Gráficos de interação para resistência à compressão axial (a) e resistência à tração (b) considerando os seguintes materiais: ■ concreto de referência, ▲ CSBA I e ● CSBA II.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔH_f	Entalpia estimada de formação das ligações de hidrogênio
$\Delta_r G$	Energia de Gibbs em 298 K
$\Delta_r H$	Entalpia em 298 K
C₂S	Silicato dicálcico
C₃A	Aluminato tricálcico
C₃S	Silicato tricálcico
C₄AF	Ferro Aluminato tetracálcico
CCV	Concreto com adição de Cinza Volante
CH	Portlandita / Hidróxido de Cálcio (CaOH ₂)
CMET	Concreto com adição de Metacaulim
CP V	PC V / Cimento Portland do tipo ARI
CS	Sulfato de Cálcio (CaSO ₄)
CSBA I	Concreto com Adição da Cinza do Bagaço de Cana de açúcar do Tipo I
CSBA II	Concreto com Adição da Cinza do Bagaço de Cana de açúcar do Tipo II
CSH	Silicato de Cálcio Hidratado
CSL	Concreto com adição de Sílica ativa
CV	Cinza Volante / Fly Ash
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Raio-X por Dispersão de Energia
FRX	Fluorescência de Raios X
MAG	Magnificação das Imagens
MET	Metacaulim / Metakaolin
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PC III	Portland cement of the type III of ASTM C150
REF	Concreto de Referência / Reference Concrete
SBA I	Cinza do Bagaço de Cana de Açúcar do Tipo I
SBA II	Cinza do Bagaço de Cana de Açúcar do Tipo II
SCMs	Materiais Cimentícios Suplementares
SE	Elétrons Secundários

SEM	Scanning Electron Microscope
SIL	Sílica Ativa / Sílica Fume
TG	Análises Termogravimétricas

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Parâmetro químicos/Conformidade.....	25
Tabela 2 –	Parâmetro físicas/Conformidade.	25
Tabela 3 –	Análise da atividade pozzolânica por condutividade no método de Lúxan	27
Tabela 4 –	Caracterização física dos materiais.	43
Tabela 5 –	Dados de espectroscopia de fluorescência de raio-X (FRX) da sílica ativa, metacaulim, cinzas volantes e cimento Portland.....	46
Tabela 6 –	Valores de energia de Gibbs ($\Delta_r G$) e entalpia ($\Delta_r H$) à 298 K das principais reações de hidratação associadas ao processamento dos quatro tipos de concretos (referência, e com adição de sílica ativa, metacaulim e cinza volante).	50
Tabela 7 –	Fases identificadas pelo refinamento de Rietveld dos concretos.	72
Tabela 8 –	Valores médios da resistência à compressão axial dos concretos.	76
Tabela 9 –	Valores médios da resistência à tração dos concretos.....	77
Tabela 10 –	Dados de FRX dos principais compostos inorgânicos do cimento Portland tipo III (CP-V) e das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar tipo I (SBA I) e tipo II (SBA II).	81
Tabela 11 –	Propriedades termodinâmicas das reações de hidratação associadas ao processamento dos concretos.	83
Tabela 12 –	Perdas de massa, quantidade de (AQC, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 real e massa residual).	85
Tabela 13 –	Agentes potencialmente perigosos na fase de pré-mistura do concreto.....	88
Tabela 14 –	Acréscimo dos compostos em cada tipo de concreto.....	89
Tabela 15 –	Compostos hidróxidos que representam risco ocupacional 172.	90
Tabela 16 –	Compostos na etapa do produto preparado 172.	91
Tabela 17 –	Resumo dos principais compostos inorgânicos que compõem os materiais do concreto e seus potenciais riscos à saúde (adaptado de ACGIH 172, Guide to Occupational Exposure Values, 2019).	92
Tabela 18 –	Dados obtidos pelo refinamento de Rietveld dos sistemas inorgânicos, SBA I, SBA II e CP-V.....	96
Tabela 19 –	Valores médios da resistência à compressão axial e da resistência à tração de seis corpos de prova de cada tipo de concreto considerando os tempos de cura de 28, 63, 91 e 365 dias. Os valores médios da resistência à tração estão entre parênteses.	103

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS.....	22
2.1	OBJETIVOS GERAIS	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
2.3	ESCOPO DO TRABALHO	23
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
3.1	MATERIAIS POZOLÂNICOS	24
3.2	CLASSIFICAÇÃO DAS POZOLANAS.....	24
3.3	CHAPELLE MODIFICADO.....	26
3.4	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	26
3.5	ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA (IAP)	27
3.6	DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA COM CAL AOS SETE DIAS DE CURA UMIDA	28
3.7	TERMOGRAVIMETRIA.....	29
3.8	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)	30
3.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	32
3.10	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	33
3.11	ABSORÇÃO CAPILAR.....	35
3.12	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL	35
3.13	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MÉTODO BRASILEIRO)	36
4	METODOLOGIA	37
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS	37
4.2	PREPARAÇÃO DOS CONCRETOS	38

4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	38
4.3.1	Método de Chapelle modificado	38
4.3.2	Espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX).....	39
4.3.3	Análises termogravimétricas (TGA)	39
4.3.4	Análises microscópicas	40
4.3.5	Difração de raios-x método do pó (DRX).....	40
4.3.6	Testes de capacidade de absorção de água	40
4.4	ENSAIOS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS	41
4.4.1	Análises quimiométricas.....	41
4.5	DETERMINAÇÃO DAS ÁREAS ESPECÍFICAS	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1	ESPECTROMETRIA DE FLORESCÊNCIA DE RAIOS-X E ATIVIDADES POZOLÂNICAS.....	44
5.2	PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO DURANTE A PREPARAÇÃO DOS CONCRETOS	49
5.3	ABSORÇÃO CAPILAR DO CONCRETO, MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)..	55
5.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	66
5.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS E ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS	76
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
6.1	ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA HIDRATAÇÃO DOS CONCRETOS	81
6.2	ANÁLISES TÉRMICAS	83
6.3	ADIÇÃO DOS SISTEMAS SBA I/SBA II EM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO E RISCOS À SAÚDE	87
6.4	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	93

6.5	PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS A PARTIR DE ANÁLISES MEV/EDS	101
6.6	PROPRIEDADES MECÂNICAS E ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS	103
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	108
7.1	CONCLUSÕES	108
7.2	PERSPECTIVAS	111
	REFERÊNCIAS	112
	APÊNDICE A – CAPÍTULO 1.....	124
	APÊNDICE B – CAPÍTULO 2.....	152
	APÊNDICE C – PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	178
	APÊNDICE D – HISTÓRICO ESCOLAR	180
	APÊNDICE E – ARTIGOS.....	181

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais com matrizes cimentícias tem sido alvo de estudos, principalmente, quando está envolvido em sua fabricação adições minerais. Os sistemas utilizados como adições minerais, geralmente apresentam atividades pozolânicas diversificadas. Tais atividades são importantes para as propriedades físicas dos concretos. Por exemplo, as adições minerais em misturas de concretos são uma alternativa interessante no que tange os incrementos nas propriedades mecânicas. Sendo alvo de investigações, é importante o conhecimento da natureza química desses sistemas minerais e de suas interações¹⁻².

Um material pozolânico, pode ser definido como um sistema que reage com o composto hidróxido de cálcio e apresentam ou incrementam características cimentícias³. Esses materiais pozolânicos são amplamente empregados em materiais cimentícios na indústria da construção civil⁴⁻⁷. Uma característica importante das adições minerais é em relação à durabilidade do material, por exemplo, na sua resistência a agentes agressivos externos⁸⁻¹².

Para quantificar a atividade pozolânica dos materiais cimentícios, diversos métodos foram reportados¹³⁻¹⁵. Em particular, o método de Chapelle modificado, pode ser considerado uma estratégia simples para quantificar a atividade pozolânica desta classe de material. Este método é baseado na avaliação da quantidade fixada de Portlandita em cada grama do material avaliado¹⁵. O método de Chapelle modificado, avalia os aspectos cinéticos que estão associados às reações pozolânicas entre o hidróxido de cálcio e o sistema investigado¹⁵. Os autores¹⁶ reportaram que as propriedades cinéticas das reações pozolânicas dependem da área superficial específica do material investigado, bem como, da relação entre a quantidade de água e o material sólido analisado.

Um aspecto importante associado às reações pozolânicas, é a temperatura de cura a que as matrizes cimentícias são submetidas. Em geral, o método de Chapelle modificado consiste em misturar 2g de óxido de cálcio, 1g do material investigado e água sob agitação e temperatura constante de 90 °C por 16 horas¹⁵. A mistura é tratada por titulação e a atividade pozolânica é classificada pela razão entre a quantidade de óxido de cálcio “consumido” e a quantidade do material investigado (mg CaO / g material investigado). Se essa relação for ≥ 330 mg de CaO/g do material investigado (que correspondem a 436 mg de Ca (OH)₂/g), o sistema pode ser considerado pozolânico¹⁵.

Recentemente³, foram reportadas propriedades cinéticas e propriedades termodinâmicas associadas às atividades pozolânicas de três tipos de nanopartículas de sílica por um método baseado no uso de sensores eletrônicos de pH³. Os autores concluíram que suas otimizações no método de Chapelle foram úteis para revelar propriedades físico-químicas das complexas

reações dos materiais envolvido nos diversos componentes dos materiais cimentícios, como é o caso dos processos pozolânicos³. Além disso, uma estratégia para aumentar a atividade pozolânica da escória de cobre granulada foi reportada², onde os autores mostraram que a presença de óxido de cálcio na mistura de escória de cobre granulada é capaz de aumentar sua atividade pozolânica². Apesar de avanços importantes terem sido relatados para as atividades pozolânicas de adições minerais em concretos, por meio do emprego de experimentos de DRX e análises térmicas^{17,18}, outros aspectos ainda precisam ser melhor elucidados. É possível citar como exemplo as propriedades termodinâmicas das complexas reações químicas, associadas as atividades pozolânicas de materiais cimentícios.

É importante ressaltar que em relação às complexas reações dos materiais precursores, os quais são envolvidos nos diversos componentes dos materiais cimentícios e de suas hidratações, como é o caso das adições minerais, e dos processos pozolânicos, a água utilizada tem um papel fundamental no entendimento aprofundado desses complexos processos. A relação entre água/cimento (a/c) desempenha papel fundamental nas propriedades mecânicas dos materiais cimentícios¹⁹. Essas razões estão diretamente relacionadas à durabilidade das peças em concreto. Assim, é importante avaliar pela perspectiva da química de materiais, como também o papel da água em propriedades micro e macroscópicas de materiais de construção. Por exemplo, sendo os materiais de construção formados essencialmente por compostos inorgânicos das classes óxidos, hidróxidos, silicatos e aluminatos, moléculas de água podem facilmente formar ligações de hidrogênio com estes sistemas.

As atividades pozolânicas também podem ser associadas às adições minerais nos materiais de construção, onde tais materiais têm como objetivo atingir a vida útil do projeto. Em geral, um tempo de projeto razoável é de cerca de 50 anos²⁰. Além disso, a utilização de recursos naturais como, cimento, areia, água, pedra britada, dentre outros, para as recuperações que não atingiram um tempo mínimo de durabilidade projetada, podem levar ao desperdício e a exploração de mais recursos naturais com consequências danosas ao meio ambiente²⁰. Portanto, adições minerais são amplamente empregadas para melhorar as propriedades micro e macroscópicas de materiais cimentícios, tais como os concretos^{4,21-34}. Essas estratégias são frequentemente realizadas com a utilização de materiais derivados de sílica em quantidades que variam de 20% a 70% em relação à massa de cimento Portland. Em particular, os sistemas pozolânicos são amplamente utilizados para intensificar as propriedades e o desempenho mecânicos por exemplo, dos concretos, a capacidade do material de resistir a ataques de agentes externos, tal como o CO₂^{11,35-38} e íons cloreto^{35,37,39-43}.

As adições minerais geralmente intensificam as propriedades mecânicas de materiais de cimento, onde exemplos incluem a resistência à compressão e a resistência à tração^{23,24,26,44,45}. No entanto, a natureza química reativa das adições minerais que apresentam atividades pozolânicas, também pode ser considerada relevante no que diz respeito à durabilidade do material. Por exemplo, os materiais (cinzas volantes) constituem um material pozolânico razoavelmente reativo, o que podem levar ao aumento nas taxas das velocidades associadas aos processos de carbonatação do concreto⁴⁶⁻⁴⁸.

Um outro aspecto relevante das adições minerais, está relacionado aos demais materiais sólidos utilizados na preparação do concreto (por exemplo, cimento, areia e brita). Estes materiais possuem compostos óxidos em suas composições químicas²¹⁻²⁷. Tais compostos inorgânicos, geralmente, apresentam um certo grau de reatividade química, e, portanto, existe a necessidade de análises cuidadosas no que diz respeito à segurança do trabalho de forma a avaliar seus impactos na saúde e integridade física das pessoas que manuseiam estas substâncias.

Por outro lado, as adições de materiais suplementares, tais como cinzas residuais, em materiais da construção civil, podem ser consideradas estratégias verdes em relação ao meio ambiente⁴⁹⁻⁵³. Por exemplo, as seguintes adições minerais em concretos foram reportadas recentemente: resíduos de alvenaria⁵²; bauxita e caulinita residuais⁵⁰; resíduo de carbonato de cálcio e cinza de bagaço moída⁴⁹.

Em particular, as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) também são consideradas adições suplementares/adições minerais⁴⁴. Essas cinzas podem ser preparadas a partir dos resíduos do bagaço da cana-de-açúcar, os quais, são comumente obtidos em processos agroindustriais, por exemplo, na fabricação de combustíveis e de açúcar⁵⁴. As cinzas do bagaço da cana-de-açúcar de diferentes atividades agroindustriais, normalmente, apresentam elevadas quantidades de sílica e outros compostos óxidos e podem ser utilizadas como material pozolânico. Essas cinzas são classificadas como material com caráter amorfo⁵⁵, e sua utilização em materiais de construção pode agregar valor econômico a esse resíduo agroindustrial. Portanto, um destino ambientalmente adequado e de extrema importância, principalmente quando sua incorporação resulta em aumento nas propriedades mecânicas de concretos. Um aspecto ainda pouco explorado sobre as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar em concretos, é sobre o impacto nas propriedades químicas do material final, por exemplo, a sua reatividade e propriedades termodinâmicas. Portanto, estratégias para identificar e quantificar os efeitos da presença de possíveis compostos inorgânicos reativos decorrentes da adição de cinzas de bagaço de cana em concretos são importantes.

Finalmente, o entendimento da Química dos materiais de construção e de suas complexas reações pode ser importante no design de materiais ainda mais sofisticados. Existem desafios atuais para as indústrias da construção, bem como, por exemplo, podem ser gerados produtos que consigam combinar, de forma satisfatória, resultados de seus desempenhos mecânicos e de durabilidade ⁹⁵. Portanto, é importante a investigação das complexas propriedades químicas capazes de explicar características micro e macroscópicas de materiais de construção. Desta forma, nesta tese serão apresentados e discutidos novos aspectos da complexa Química da hidratação do cimento. Também serão investigados aspectos químicos de fenômenos microestruturais que repercutem as propriedades macroestruturais de materiais cimentícios através das propriedades termodinâmicas das interações de compostos óxidos em nível molecular, extrapolando para as reações pozolânicas e propriedades mecânicas a nível macroscópico.

A hipótese deste trabalho consiste em mostrar que é possível explicar comportamentos micro e macroscópicos de materiais de construção a partir de estudos de propriedades químicas a nível molecular. Para avaliar esta hipótese será apresentado e discutido um estudo inovador acerca de efeitos associados à Química de interações moleculares envolvendo compostos óxidos presentes em materiais de construção, por exemplo, concretos. Neste sentido utilizando nestes materiais diferentes adições pozolânicas disponíveis no mercado, e materiais suplementares alternativos (SCMs), os quais repercutem diretamente nas propriedades desses materiais de construção. Visando atingir a meta de realizar um estudo completo da avaliação dos efeitos da incorporação das adições, este trabalho se dará em uma etapa científica, onde serão realizados ensaios a nível molecular e microestrutural e outra tecnológica, onde será avaliada as principais propriedades macroscópicas dos materiais de construção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral desta tese, se inicia pela elucidação de novos aspectos da complexa Química associada às atividades pozolânicas de um conjunto de sistemas minerais amplamente utilizado em concretos e argamassas (sílica ativa, metacaulim e cinzas volantes). Em seguida, é objetivo a análise de propriedades químicas, microscópicas e macroscópicas de concretos preparados com estas adições minerais a partir das técnicas de FRX, TG, DRX, MEV, MEV/EDS, como também de análises quimiométricas da resistência à compressão e da resistência à tração. Posteriormente, é objetivo a elucidação das propriedades Químicas, microscópicas e macroscópicas de concretos preparados com adição da cinza do bagaço da cana-de-açúcar, utilizando o mesmo conjunto de técnicas da primeira fase desta pesquisa. Finalmente, foi objetivo a análise dos riscos ocupacionais dos compostos inorgânicos presentes nestes materiais, bem como de suas propriedades mecânicas por uma perspectiva da Quimiometria.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Abaixo são listados os objetivos específicos desta tese:

- Interpretação a nível molecular das diferentes atividades pozolânicas de sistemas minerais (sílica ativa, metacaulim e cinzas volantes);
- Investigação de novos aspectos associados à Química e aos riscos à saúde provenientes da utilização de cinzas do bagaço-da-cana de açúcar, como adições minerais, em concretos;
- Preparação de concretos com as adições minerais investigadas ao longo desta pesquisa (sílica ativa, metacaulim, cinzas volantes e cinzas do bagaço-da-cana de açúcar);
- Caracterização de propriedades estruturais e microestruturais dos concretos com adições minerais por FRX, TG, DRX, MEV e MEV/EDS;
- Realização de ensaios de resistência à compressão, resistência à tração de corpos de prova dos concretos;
- Realização das análises quimiométricas das propriedades mecânicas dos concretos preparados com adições minerais.

2.3 ESCOPO DO TRABALHO

A primeira etapa da pesquisa foi dedicada a apresentação de uma abordagem alternativa para análise das atividades pozolânicas de materiais já consolidados no mercado, tais como sílica ativa, metacaulim e cinza volante, através das análises da espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), associado as análises termodinâmicas. Como será detalhado mais adiante, o método Chapelle modificado foi escolhido para avaliar e comparar a eficácia da abordagem de análise alternativa proposta na pesquisa. Foi levado em consideração, a disponibilidade dos equipamentos para a realização da técnica, bem como, ser um consenso acadêmico, de que este método oferece resultados adequados.

Na segunda etapa da pesquisa, foram realizadas análises químicas a partir da técnica de FRX associadas as análises de termodinâmicas em materiais não convencionais, como resíduos agroindustriais (cinza do bagaço de cana de açúcar), os quais já foram amplamente discutidos nos periódicos científicos, e que apresentam resultados controversos, sendo um material considerado suplementar, porém de baixa reatividade. A escolha dos resíduos (cinza do bagaço de cana de açúcar) se deve ao fato da disponibilidade no momento da pesquisa e por se tratar de um resíduo bastante heterogêneo nos seus resultados conforme estabelecido pela literatura. Aumentando assim, ainda mais o desafio da rota de análise utilizada nessa pesquisa, onde os resíduos obtidos foram formados em duas temperaturas distintas, os quais estabelecemos como resíduos do tipo I SBA-I e do tipo II SBA-II obtidos com as seguintes temperaturas de queima (420 °C e 530 °C).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, serão abordadas as principais revisões bibliográficas sobre os temas e técnicas discutidas ao longo da tese.

3.1 MATERIAIS POZOLÂNICOS

Os materiais pozolânicos podem ser divididos em naturais e artificiais⁹⁶. Destaca-se na norma que as pozolanas tidas como naturais são aquelas cuja sua origem é vulcânica, geralmente, de caráter predominante de silício, com aproximadamente 65% de SiO₂ ou de origem sedimentar com atividade pozolânica. Os materiais pozolânicos devem conter uma elevada pureza em suas composições⁹⁷. Por outro lado, as reações pozolânicas foram consideradas como ligeiras reações ligadas a seu amorfismo (fase amorfa) presentes nas amostras⁹⁸. Também foi demonstrado que as reatividades pozolânicas conferem aos materiais desempenho e propriedades únicas⁹⁹. Já as pozolanas artificiais são materiais resultantes de processos industriais ou provenientes de tratamento térmico com elevadas atividades pozolânicas e podem ser divididas em argilas calcinadas, cinzas volantes e outras variedades.

3.2 CLASSIFICAÇÃO DAS POZOLANAS

No Brasil, a norma que prevê e classifica os materiais como materiais pozolânicos é a NBR ⁹⁶, destaca-se na mesma norma os materiais em classes. Essas classificações dos materiais pozolânicos, se norteiam em basicamente três classes: Classes N, C e E. Essa classificação se dá em função da sua origem, requisitos em suas composições químicas em aspectos físicos pré-estabelecido. Os materiais pozolânicos da Classe N, podemos assim por dizer, que são materiais com uma aceitável pureza, nos requisitos previstos na Tabela 1 da NBR ⁹⁶, são as pozolanas naturais e artificiais que obedecem aos requisitos aplicáveis em norma, como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas. Por outro lado, pesquisadores alertam para os devidos cuidados para os resultados falsos positivos, no que se refere em termos das classificações^{100,101}. Isso porque os resultados encontrados para materiais inertes pelos autores, podem classificar esses materiais inertes como pozolânicos, deixando a comunidade alerta, para análises minuciosas nos materiais tido como pozolânicos convencionais e não convencionais.

Para os materiais considerados como os da classe C, a norma ⁹⁶, prevê as purezas em termos de óxidos, como de caráter inferior, como as cinzas volantes produzidas pela queima de

carvão mineral em usinas termoeletricas, que obedecem também aos requisitos aplicáveis nesta norma brasileira, porém com aspectos minoritários nos parâmetros estabelecidos na mesma norma. Por fim, os materiais classificados como E, que segundo a norma, são materiais pozolânicos cujos requisitos diferem das classes anteriores, podem ainda assim, ser considerados como materiais pozolânicos. Os materiais ainda devem estar em conformidade com os parâmetros químicos e físicos estabelecidos respectivamente nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Parâmetro químicos/Conformidade.

Propriedades	Classes de material pozolânico		
	N	C	E
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ , % mín.	70	70	50
SO ₃ , % máx.	4	5	5
Teor de umidade, % máx.	3	3	3
Perda ao fogo, % máx.	10	6	6
Álcalis disponíveis em Na ₂ O, % máx.	1,5	1,5	1,5

Fonte: Adaptado da NBR 12653 (2015)

Tabela 2 – Parâmetro físicas/Conformidade.

Propriedades	Classes de material pozolânico		
	N	C	E
Material retido na peneira 45µm, % máx.	<20%	<20%	<20%
Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle	≤ 90%	≤ 90%	≤ 90%
Atividade pozolânica com cal aos 7 dias	6 MPa	6 MPa	6 MPa

Fonte: Adaptado da NBR 12653 (2015)

Sendo assim, é importante o entendimento dos parâmetros destacados na ⁹⁶, para enquadrar os materiais como de caráter pozolânico.

3.3 CHAPELLE MODIFICADO

Para o desenvolvimento de materiais alternativos, bem como, adições minerais, é importante realizar avaliações desses materiais visando avaliar os possíveis potenciais de cada material¹⁰⁰⁻¹⁰³. Essas avaliações estão bem estabelecidas através da Ciência de acordo com inúmeros métodos e aplicações. As adições minerais em misturas cimentícias são bastante utilizadas, as quais conferem incrementos nas propriedades dessas misturas, e estão em um crescente aperfeiçoamento das técnicas de avaliações existentes, visando o aperfeiçoamento dos processos de avaliações dos potenciais pozolânicos de cada material. Dentre os métodos existentes, o método Chapelle Modificado¹⁰⁴ leva a resultados satisfatórios, confiáveis e seguros de acordo com possíveis potenciais de cada material¹⁰⁰⁻¹⁰³. A partir desta técnica são avaliadas a cinética das reações pozolânica no sistema do material avaliado pozolana/hidróxido de cálcio¹⁰⁴. A cinética destas reações é essencialmente dependente das áreas específicas dos materiais avaliados (pozolana), como também da relação água/material sólido, além da temperatura de cura à qual são submetidas as matrizes cimentícias¹⁶. A norma¹⁰⁴ descreve o ensaio de Chapelle modificado, como um método de determinação de atividade pozolânica que se baseia na avaliação do teor de portlandita fixada. Os resultados são expressos pelas quantidades de hidróxido de cálcio que interagem com o material pozolânico analisado. Sua metodologia descreve misturas de 2 g de óxido de cálcio (CaO) com 1 g de pozolana e água deionizadas sob agitação e temperatura constante a 90 °C por 16 horas e os resultados são expressos através da titulação (mg CaO/g pozolana).

É importante destacar que o material é considerado pozolânico se o “consumo” de óxido de cálcio for superior ou igual a 330 mg de CaO/g, valor sugerido por¹⁰⁰⁻¹⁰³, que por estequiometria corresponde a 436 mg de Ca(OH)₂ por grama de pozolana.

3.4 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Para a condutividade elétrica, no sentido de avaliar as atividades pozolânicas dos materiais, são necessários interações entre o material avaliado “suposto material pozolânico” e o hidróxido de cálcio através dos princípios das interações que ocorrem entre os materiais envolvidos existe uma afinidade eletromagnética de atração entre os elétrons desses dois compostos¹⁰⁵. Por sua vez, foram averiguadas as possibilidades de verificação da atividade pozolânica através da medição por condutividade elétrica¹⁰⁶⁻¹⁰⁷.

A pozolanicidade de um material é definida através das variações das medidas de condutividade elétrica de uma amostra em solução saturada de hidróxido de cálcio, numa temperatura aproximada de 40°C¹⁰⁷. Levando em consideração esse método, os materiais pozolânicos são classificados em três categorias distintas de acordo com a variação entre a condutividade inicial e final em um intervalo de tempo de 120 segundos, conforme indicado na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise da atividade pozolânica por condutividade no método de Lúxan

Classificação do material	Variação da condutividade de acordo com o método proposto (mS/cm)
Não pozolânico	< 0.4
Pozolanicidade variável	0.4 < x < 1.2
Boa pozolanicidade	> 1.2

Fonte: Adaptado de Luxán; et. al., (1989)

3.5 ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA (IAP)

As atividades pozolânicas nos materiais podem ser determinadas¹⁰⁸, onde os índices avaliados com cimento Portland são classificados como método indireto na sua determinação. Este método se baseia nos requisitos físicos para considerar o material como pozolânico. Os parâmetros físicos para considerar o material pozolânico é de no mínimo 90% de índice de atividade pozolânica com cimento¹⁰⁸.

Na obtenção dos Índices de Atividade Pozolânicas (IAP) dos materiais é necessário utilizar duas diferentes formulações de argamassa¹⁰⁸: (I) argamassa “A”, contendo cimento Portland como aglomerante; e (II) argamassa “B”, contendo 25% dos materiais pozolânicos analisados em substituição ao cimento, os quais posteriormente esses índices (IAP) são calculados. Portanto, a norma define o índice de atividade pozolânica (IAP) para amostras contendo cimento Portland através da Equação (1), onde f_{CB} é a resistência mecânica da argamassa “B” e f_{CA} é a resistência mecânica da argamassa “A”, verificadas aos 28 dias de idade.

$$I_{cimento(\%)} = \frac{f_{CB}}{f_{CA}} \times 100 \quad (1)$$

3.6 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA COM CAL AOS SETE DIAS DE CURA UMIDA

A determinação das atividades pozolânicas dos materiais com a utilização da cal hidratada ¹⁰⁹, se tornou uma técnica de avaliação bastante utilizada em uma ampla gama de trabalhos científicos ¹¹⁰⁻¹¹¹. Essas avaliações devem seguir rigorosamente os parâmetros determinados em norma para se obter bons resultados. Por exemplo, foi reportado que o fenômeno da pozolanicidade é bastante complexo¹⁰¹, e a utilização da técnica com a cal prevista na norma não é suficiente para concluir a avaliação dos materiais e que seriam necessários técnicas complementares¹¹². Por outro lado, as técnicas comumente utilizadas para a comprovação da pozolanicidade dos materiais são muitas vezes técnicas refinadas, as quais necessitam de equipamentos sofisticados e pouco acessíveis¹¹³⁻¹¹⁴.

Inicialmente, as análises das atividades pozolânicas com cal (hidróxido de cálcio), seguem alguns preceitos normativos ¹⁰⁹. Estes, consistem na confecção de três corpos-de-prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, produzidos com uma argamassa que como aglomerante, contém 104 gramas de hidróxido de cálcio P.A. e uma massa de material pozolânico (m) correspondente ao dobro do volume de hidróxido de cálcio. Após a separação das quantidades, estes materiais devem ser misturados e homogeneizados por aproximadamente dois minutos em recipiente fechado. Ainda para confecção da argamassa são utilizados 234 gramas de frações de areia (fina, média fina, média grossa e grossa), e uma quantidade de água de amassamento suficiente para que a mistura obtenha um índice de consistência médio de (225 ± 5) mm, obtidos através do ensaio de abatimento estabelecido na norma ¹¹⁵. A cura dos corpos-de-prova deverá ser realizada nos próprios moldes durante sete dias, sendo que no primeiro dia os corpos-de-prova devem permanecer à temperatura ambiente, e nos dias posteriores à temperatura de (55 ± 2) °C. Após a cura ter sido realizada, os corpos-de-prova são retirados dos moldes, capeados e, após quatro horas da retirada da estufa, é determinada a carga de ruptura à compressão, conforme a norma¹¹⁵. Assim, a resistência à compressão do material será definida pela média dos resultados de resistência dos três corpos-de-prova moldados. Conforme estabelecido na norma ⁹⁶, são classificados como materiais pozolânicos destinados ao uso com cimento Portland, aqueles materiais que obtiverem uma resistência a compressão média mínima de 6 MPa no ensaio de determinação da atividade pozolânica.

3.7 TERMOGRAVIMETRIA

Ao longo do tempo pesquisadores observaram a real necessidade e a importância de manipular o fogo, bem como, controlar de forma eficiente a temperatura, seja para aquecer um material ou resfriá-lo ¹¹⁶⁻¹¹⁸. Assim, a evolução das técnicas termoanalíticas está intimamente ligada às manipulações do fogo, associadas ao controle das temperaturas. Com o advento e evolução da mineralogia e metalurgia, associada com a ferramenta da termodinâmica clássica, foi possível atingir as sofisticações instrumentais dos dias atuais. Assim, a partir do momento em que o homem conseguiu dominar e manipular o fogo, foi possível também começar a manipular materiais em gerais, tais como, os metais e construir os primeiros instrumentos termoanalíticos.

Em relação aos desenvolvimentos de pesquisas relacionadas com os métodos termoanalíticos e seus fundamentos teóricos, encontram-se consolidados desde o fim do século XIX com a termodinâmica clássica e acelerando todos os desenvolvimentos a partir da segunda metade do século XX ¹¹⁸.

Em uma análise termoanalítica, as amostras são submetidas em um ambiente fechado e controlado, cuja temperatura é controlada por dispositivos programado, e suas alterações são devidamente registradas, por exemplo, a perda de massa dos materiais analisados. Estes materiais são monitorados através de detectores e termopar adequados que produzem sinais elétricos de saída análogos à transformação ocorrida. As termoanálises permitem informações extraordinárias em relação à variações de massa, estabilidade térmica, água livre, água quimicamente combinada, pontos de fusões, ponto de ebulições, calores de transições, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores e transições vítreas dentre outros dados relevantes ¹¹⁹.

Os eventos térmicos característicos nas interpretações dos resultados da TG em estudos com matrizes cimentícias, são destacados entre 30°C e 400°C, representando a perda de água, decomposição da etringita e dos compostos hidratados (C-S-H, C-A-H e C-A-S-H) ^{120,121,122-123}. A segunda faixa, entre 400°C e 450°C, representa a decomposição da portlandita e a terceira, entre 450°C e 730°C, para a decomposição/carbonatação (descarbonatação) da calcita. Vale salientar, que os eventos térmicos destacados e fixados por esses pesquisadores em suas análises, teve como objetivo principal quantificá-los. Em resumo, se destacam as análises dos produtos hidratados do cimento Portland, os quais perdem água quimicamente combinada no intervalo de 100°C a 300°C para os C-S-H, 400°C a 500°C para Ca(OH)_2 e de 700°C a 800°C para a calcita.

3.8 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

As técnicas aos longos dos tempos, vêm sendo cada vez mais aprimoradas, suas sofisticações as tornam mais velozes e eficazes. Um exemplo interessante é a técnica analítica baseada em fluorescência de raios-X. Esta, consiste na detecção dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos das amostras, após sua excitação por uma fonte de radiação. No momento em que um feixe de raios-X ou radiação gama incide na matéria podem ocorrer, inúmeras interações por efeito fotoelétrico, no qual um fóton incidente é completamente absorvido pelo átomo do material e um elétron é ejetado de um nível atômico, deixando um espaço (buraco) ¹²⁴.

Para que aconteça o fenômeno, ou seja, para que os elétrons sejam “ejetados” e obtenha a emissão do fóton (Figura 1), é necessário ceder ao átomo uma energia superior que a sua energia de ligação ¹²⁴. O valor quantitativo dessa energia, poderá ser calculada de modo aproximado a partir da teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio e dos experimentos de Moseley, como mostra a Equação (2) ¹²⁴.

$$E = \frac{[13,65 \times (Z - b)^2]}{n^2} \text{ (eV)} \quad (2)$$

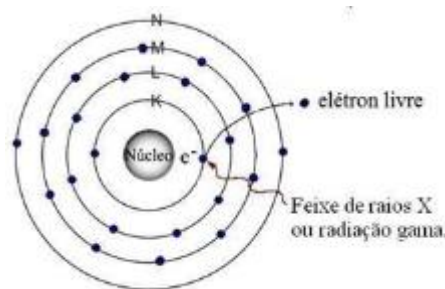
Onde:

Z= número atômico

n= número da camada atômica

b= constante de Moseley (1 e 7,4), para camada K e L respectivamente

Figura 1 - Efeito fotoelétrico (elétron ganho de energia)



Fonte: Adaptado de (LA CALLE, DE *et.al.*, 2020)

Por sua vez, o átomo estando excitado retornará ao seu estado fundamental através da transição dos elétrons dos níveis mais externos para os níveis mais internos, ocupando o orbital de menor energia e a diferença de energia de transição do elétron da camada mais externa para a camada mais interna, se torna característico de cada átomo e é igual à diferença entre as

energias de ligação entre a camada inicial e final ¹²⁵. Os resultados destas transições eletrônicas podem levar a liberações de energia na forma de fótons¹²⁶. Quando a energia destes fótons estiver na faixa de energia dos raios-X, então, serão denominados de raios-X característicos. A depender do tipo de cada material e seus respectivas átomos, as transições eletrônicas entre as camadas mais internas (K, L e M) podem resultar nas emissões de diferentes raios-X característicos. Portanto, quando um elétron sofre transições entre camadas, por exemplo da camada L para a camada K, tem-se a formação de linhas de emissão de raios-X característicos K_{α} . Se a transição for da camada M para a camada K, tem-se linhas de emissão de raios-X característicos $K_{\beta 1}$. Analogamente, originam-se as linhas de emissão de raios-X característicos L_{α} e L_{β} através de uma transição eletrônica das camadas M e N, respectivamente ¹²⁷.

É importante ressaltar que as letras gregas usadas nos resultados das emissões de raios-X (α , β e γ) são utilizadas para designar a ordem das intensidades dos raios-X provenientes de uma determinada camada excitada¹²⁴. As radiações seguirão ordens inversas entre as energias e a probabilidade de ocorrer. Como exemplo, a radiação correspondente a denominação β terá a menor probabilidade de ocorrência e maior energia que a denominação α . Já para a transição γ terá menor probabilidade de ocorrência e será mais energética que a transição β . Para os sub-índices 1, 2 e 3 indicam a transição entre as subcamadas ¹²⁵.

Destaca-se ainda, que o rendimento da fluorescência pode ser definido como o número de fótons de raios-X emitidos em relação ao número de buracos gerados, sendo dependente do número atômico do elemento e da transição envolvida¹²⁶. Em relação a identificação dos tipos de raios-X, esta pode ser realizada a partir das energias dispersivas e comprimentos de onda. Para isso, as identificações de raios-X podem ser realizadas pelo (WDXRF - *Wave Length Dispersive X-Ray Fluorescent*) através da dispersão do comprimento de onda característicos, ou por dispersões de energias características (EDXRF - *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) ¹²⁶.

Dentro do campo da fluorescência de raios-X por dispersão de energia, é possível destacar as inúmeras variantes das formas convencionais, com o objetivo de otimizar as medidas. Dentre as variantes, é possível citar a fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF - *Total Reflection X-Ray Fluorescence*) e fluorescência com microfeixe (μ -XRF - *Micro X-Ray Fluorescence*). A técnica se mostra bastante utilizada na área da engenharia civil, em termos de análises dos materiais utilizados nas construções em gerais²⁰⁻²⁷. A literatura reporta ainda, que os resultados através do FRX são essenciais para análise da atividade pozonalica dos minerais utilizados como adições na fabricação de concreto duráveis²⁰⁻²⁷.

3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para a caracterização dos materiais com matrizes cimentícias, a utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura se torna cada vez mais imprescindível. Essa técnica é bastante útil quando são ultrapassados os limites das observações dos materiais com microscópios ópticos¹²⁸. A microscopia eletrônica de varredura nos permite observar a formação dos cristais de interesse em uma amostra cimentícia¹²⁹. Esta técnica permite observar não só a formação dos cristais nas amostras cimentícias, como também é possível analisar aspectos das fases cristalinas e não cristalinas através das mudanças nas misturas dos ingredientes utilizados¹⁹. Nessa mesma linha, foi demonstrado que as mudanças na morfologia das amostras contendo materiais cimentícios são bastante significativas, quando as proporções dos ingredientes são alteradas¹³⁰. Mudanças significativas são detectadas facilmente quando as amostras cimentícias contêm adições minerais pozolânicas¹³¹. A partir deste trabalho, são identificadas as mudanças nas morfologias das amostras devido ao efeito das reações pozolânicas, as quais são mais pronunciadas ao decorrer do tempo. Essas mudanças nas morfologias das amostras contendo materiais pozolânicos ocorre devido as reações mais lentas, proporcionando incrementos significativos nas propriedades mecânicas desses materiais¹⁹.

As imagens formadas da morfologia das amostras ocorrem a partir do sinal captado e podem apresentar diferenças significativas e características na varredura de uma superfície, devido ao resultado ser expresso com a capacidade de amplificação de um sinal obtido com a interação dos feixes de elétrons nas superfícies das amostras¹³². Além disso, diferentes sinais de diferentes profundidades podem ser emitidos pelas amostras e como consequência direta, esses sinais podem ser captados pelos detectores¹¹¹.

Através dos detectores de elétrons secundários (SE) surgem imagens de alta resolução conhecidas atualmente com visualizações da topografia das amostras¹³³. Adicionalmente, as imagens produzidas pelos sinais captados pelo detector SE, são menos sensíveis ao número atômico em comparação aos elétrons retroespalhados (BSE)¹³³. Quando sua finalidade for para esse tipo de imagem utiliza-se usualmente amostras fraturadas. Os detectores de elétrons secundários (SE), captam os elétrons em todas as direções e sentidos das superfícies das amostras, permitindo obter imagens com aspectos em três dimensões¹⁹.

Os detectores de elétrons retroespalhados (BSE) geram resultados com informações sobre a superfícies das amostras polida¹¹¹. A emissão dos elétrons retroespalhados (BSE), aumenta em relação ao aumento do número atômico do material analisado, permitindo assim a individualização das fases por meio de contraste de tons de cinza em função do número atômico

(Z)¹¹¹. Para as amostras cimentícias, ou seja, pastas hidratadas, as fases têm variações de um branco brilhante ao preto, seguidas respectivamente, cimento anidro, hidróxido de cálcio, silicato de cálcio hidratado e outros hidratado¹³⁴.

A versatilidade da técnica de microscopia, leva as pesquisas para um outro patamar, pois podem existir microscópios eletrônicos de varreduras com detectores acoplados de análises de raios-X, os quais, possibilitando análises qualitativas, semiquantitativas e quantitativas dos elementos químicos presentes na superfície das amostras¹⁰³⁻¹³⁵. São possíveis as quantificações, a partir das análises químicas em um ponto específico das amostras, utilizando o detector de energia dispersivas (EDS). A técnica utilizando detectores de espectroscopia de raios-X por dispersão de energias (EDS), os quais, permitem a identificação e a determinação da composição química em pontos específicos de interesse.

A utilização dos detectores EDS permite a estimativa da composição dos principais produtos de hidratação das amostras de matriz cimentícias através dos quantitativos das massas atômicas dos óxidos de acordo com a representação abaixo:

$$\begin{array}{lll}
 C - S - H: & 0,8 \leq \frac{Ca}{Si} \leq 2,5 & \frac{(Al + Fe)}{Ca} \leq 0,2 \\
 CH: & \frac{Ca}{Si} \geq 10 & \frac{(Al + Fe)}{Ca} \leq 0,04 \quad \frac{S}{Ca} \leq 0,04 \\
 AFm: & \frac{Ca}{Si} \geq 4 & \frac{(Al + Fe)}{Ca} \leq 0,4 \quad \frac{S}{Ca} \leq 0,15
 \end{array}$$

3.10 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) é imprescindível nas análises de materiais inorgânicos sólidos, extrapolando para vários tipos de materiais possíveis, em especial para os possíveis materiais pozolânicos¹³⁶. De acordo com diversos trabalhos reportados^{103,136-139}, a técnica de difração de raios-X é essencial nas análises dos materiais, em diversos níveis escalar, seja, para análises de nanopartículas, micropartículas ou até mesmo macropartículas, porque são observados os planos cristalográficos, a formação de fases, a identificação das fases, determinação da orientação cristalográfica através dos índices de Miller, mudanças de fases, quantificação das fases cristalinas, quantificação das fases amorfas, dentre outras possibilidades.

A técnica de DRX é bastante utilizada nas caracterizações dos materiais, em especial nas caracterizações dos possíveis materiais pozolânicos, onde o caráter amorfo, tem elevada

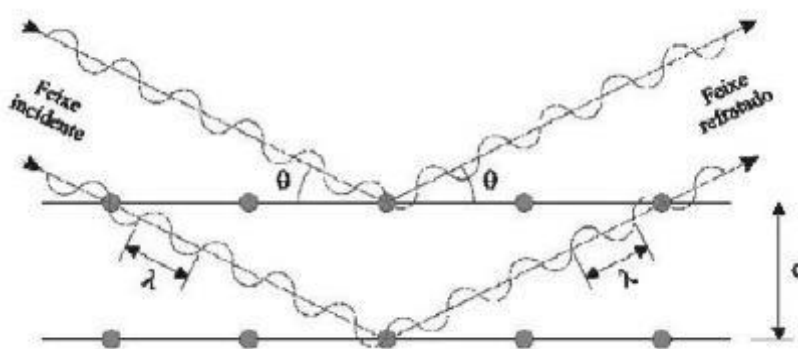
relevância para a possível utilização desse material¹³⁹. Foi reportado que materiais pozolânicos¹⁴⁰ apresentaram consumo da portlandita pelos materiais pozolanicos, em que os autores, demonstraram uma combinação de técnicas elucidando o consumo da fase portlandita, e o surgimento de uma outra fase, porém de caráter amorfo (sendo essa fase chamada de *CSH*).

A técnica de DRX permite a determinação da composição mineralógica dos sólidos cristalinos presentes em um material¹⁰³. A identificação das fases cristalinas é baseada na comparação do perfil determinado pelo ensaio com conjuntos de difração padrões pré-existent, com os dados disponibilizados pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (sigla em inglês JCPDS) e pelo *National Institute of Standards and Technology* (sigla em inglês NIST/USA).

A base teórica das análises por difração está associada ao fato de que na grande parte dos sólidos (cristalinos), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si, por distâncias interplanares na mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Quando um feixe de raios-X incide sobre um material cristalino, um feixe de raios difratados é produzido.

O ângulo de difração (θ) depende do comprimento de onda (λ) dos raios-X e da distância interplanar (d), de acordo com a Lei de Bragg (Figura 2). A difração é um fenômeno que deve atender a Lei de Bragg. E quando isto não acontece, o material exibe um caráter amorfo¹³⁹. É importante ressaltar que a distância interplanar é a distância entre dois planos cristalinos adjacentes, os quais, podemos calcular quando atende a Lei de Bragg ($2.d.\text{sen}\theta = n\lambda$).

Figura 2 - Difração de raios X por retículo cristalino segundo a Lei de Bragg.



Fonte: Adaptado de Cordeiro (2006)

3.11 ABSORÇÃO CAPILAR

A absorção capilar é um fenômeno que ocorre em geral nas estruturas porosas, consistindo resumidamente, na ação das forças de atração dos poros da estrutura sobre as moléculas de um material no estado líquido, os quais possuem mais energia do que as moléculas do mesmo material em estado sólido ¹⁴². Para a realização das análises e execução do ensaio de absorção de água por capilaridade devem seguir os procedimentos normativos ¹⁴³, esta norma prevê medidas da massa e altura da mancha de água nas argamassas.

A medida da absorção capilar de materiais de construção (por exemplo, concreto e argamassa) é importante para garantir a integridade das estruturas durante a sua vida útil, sendo uma associação direta com a durabilidade destes materiais. A durabilidade dos elementos estruturais baseados em concreto pode ser definida como a habilidade para resistir às ações dos ataques químicos através das absorções ¹⁴¹. Isto pode contribuir para o processo de deterioração. O estudo da interação e interfaces entre a camada superficial do concreto com o ambiente externo é importante nas análises dos processos e evoluções das degradações das estruturas em concreto que estão sendo avaliadas. Estes processos e suas evoluções, geralmente, estão associados a fenômenos físico-químicos entre compostos constituintes do concreto e agentes agressivos, em presença de água ¹⁴¹. Desta forma, a avaliação da absorção capilar é relevante na estimativa da durabilidade das estruturas de concreto.

3.12 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL

A resistência à compressão axial é uma das propriedades mecânicas de elevada importância na construção civil, em especial em elementos estruturais ¹⁴⁴. Sendo assim, essa propriedade mecânica é comumente levada em consideração, parcialmente ou totalmente como parcela significativa nas contribuições dos cálculos estruturais. A resistência à compressão é um dos fatores que permite às estruturas suportarem as mais diversas cargas, as quais, as estruturas estão sendo submetidas. No Brasil, esta propriedade é medida a partir de amostras ou corpos de prova cilíndricos padrão, e pode ser calculada de acordo com a Equação (3) ¹⁴⁵.

$$F_c = \frac{P}{S} \quad (3)$$

Onde:

P= Carga de ruptura

S= Área do topo do cilindro

F_c= Resistência à compressão

3.13 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MÉTODO BRASILEIRO)

A resistência à tração, de forma semelhante à resistência à compressão, também é uma propriedade de grande relevância nos dimensionamentos dos elementos estruturais na construção civil. A sua determinação está descrita na norma ¹⁴⁶ e podem ser calculadas através do ensaio de compressão diametral. O ensaio consiste em comprimir longitudinalmente o corpo de prova cilíndrico 15 x 30 cm segundo a direção do seu diâmetro e seus resultados são obtidos a partir da Equação (4):

$$Fts = \frac{2 \times P}{\pi \times D \times L} \quad (4)$$

Onde:

P= Carga de ruptura

D= Diâmetro do corpo de prova

L= Comprimento do corpo de prova

Fts= Resistência à tração

4 METODOLOGIA

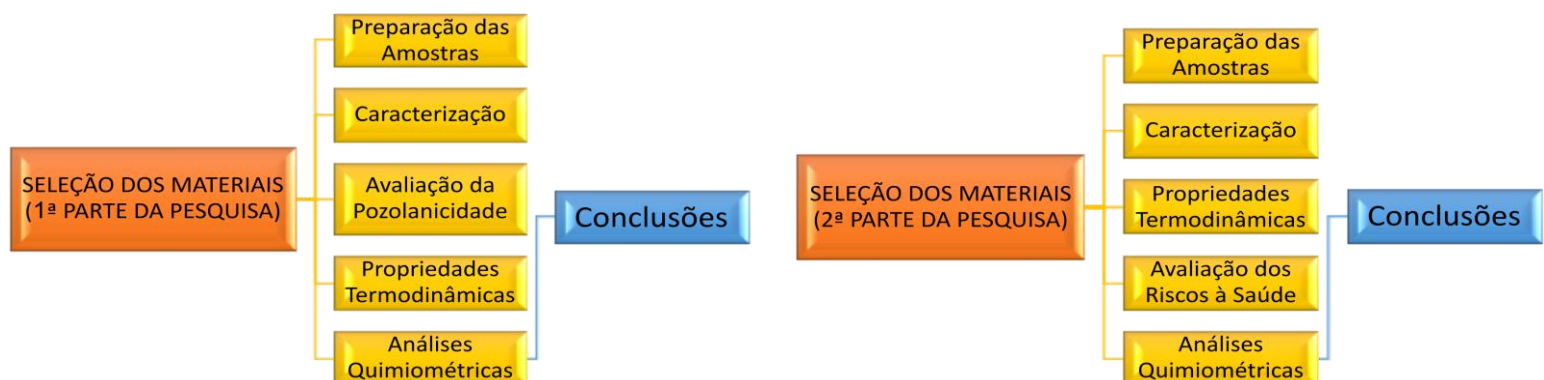
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Na primeira etapa da pesquisa foram utilizados os seguintes materiais: cimento Portland (CP V ¹⁴⁷, ou do tipo III da ASTM ¹⁴⁸; (fonte tecnosil); sílica ativa (fonte tecnosil); metacaulim (fonte HP Ultra); cinzas volantes (fonte local); areia padronizada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Brasil de acordo com ¹⁴⁹; cascalho nº 19 (fonte local); e água destilada e deionizada.

Para a segunda etapa da pesquisa foram utilizadas duas amostras de materiais cimentícios suplementares, as cinzas de cana-de-açúcar do tipo I (SBA - I) e tipo II (SBA - II), as quais foram obtidas em dois estabelecimentos locais. O critério da escolha dos resíduos SCBA-I e SCBA-II foi baseado em duas agroindústrias que produzem milhares de toneladas desses resíduos com destinação final os lixões e aterros sanitários, e por apresentarem variações nas temperaturas de queima de 420 °C e 530 °C, bem como, a obtenção das mesmas, respectivamente nos locais de coleta dos resíduos, tornando-se materiais semelhantes entre si, e com aspectos em termos de arranjos estruturais diferentes.

A metodologia utilizada para todo o desenvolvimento desta pesquisa, seguiu o fluxograma demonstrado no esquema abaixo, que define as atividades realizadas durante todo o desenvolvimento da pesquisa

Esquema 1 – Fluxograma utilizado na pesquisa.



Fonte: O autor (2021)

4.2 PREPARAÇÃO DOS CONCRETOS

As amostras de concreto de referência, foram preparadas a partir da proporção entre cimento Portland, areia e água de 1:3:0,48. Para isso foram utilizados 624 g de cimento Portland, 1,872 g de areia e 300 mL de água, os quais foram colocados em um misturador eletromecânico 3010 Contenco. Posteriormente, as amostras com adições minerais (sílica ativa, metacaulim e cinzas volantes) foram preparadas utilizando as mesmas quantidades de cimento, areia e água das amostras de referência, porém com 93,6 g do sistema mineral. Essa quantidade de adição mineral corresponde a 15% do cimento. As amostras (corpos de provas), foram preparados na forma cilíndricas com dimensões de 5cm x 10cm.

Por sua vez, na segunda etapa da pesquisa, as amostras foram preparadas da mesma forma e dos mesmos materiais anteriores, porém com as adições das cinzas de cana-de-açúcar do tipo I e do tipo II. Além disso, todos os exemplares foram armazenados em condições ambientais favoráveis e os seguintes tempos de cura foram considerados para cada tipo de material: 28, 63, 91 e 365 dias.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.3.1 Método de Chapelle modificado

Para a realização das análises dos materiais pozolânicos, dentre várias técnicas disponíveis, foi escolhido o Chapelle Modificado, devido a disponibilidade de equipamentos e materiais, bem como, a melhor aceitação científica do método de acordo com pesquisadores^{16,102,153}.

Para realizar os ensaios pelo método de Chapelle modificado¹⁵, foram utilizados 1g do material investigado (sílica ativa, metacaulim ou cinza volante) e 2g de óxido de cálcio, os quais foram adicionados a 250 mL de água destilada/deionizada, em um Erlenmeyer aquecido a 90 ± 5 °C. O sistema foi deixado sob agitação por 16h. O teste padrão foi realizado a partir do branco contendo apenas uma solução de 1g de óxido de cálcio em 250 mL de água destilada/deionizada.

Posteriormente, foram preparadas soluções de sacarose em 250 mL de água, as quais foram adicionadas em frascos do tipo Erlenmeyer contendo a solução aquosa do material investigado avaliado. Esta mistura foi agitada durante 15 minutos. Além disso, 50 mL desta mistura foi titulada com uma solução de ácido clorídrico 0,1 M usando 1g/L de solução de fenolftaleína como indicador. O mesmo procedimento foi realizado para a solução padrão (branco).

Para quantificar o índice de atividade pozolânica (I_{PA}) pelo método de Chapelle modificado, a seguinte expressão deverá ser empregada: $I_{PA} = \frac{28 \times (V_1 - V_2) \times Fc}{m_1}$, onde V_1 é o volume da solução de HCl 0,1 M empregada no teste da solução padrão (Branco), V_2 é o volume da solução de HCl 0,1 M utilizada no teste da solução com o sistema investigado, m_1 é a massa do material investigado e Fc é 1,32 - fator de correção para o uso da solução de HCl 0,1 M¹⁵.

4.3.2 Espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX)

Para as análises de FRX foi utilizado o equipamento Shimadzu, modelo XRF 1800, onde as amostras passaram por um procedimento inicial através da preparação das pastilhas, utilizando uma matriz cilíndrica de 35 mm de diâmetro. As amostras foram submetidas a uma carga de 150 kN, durante um intervalo de tempo de 1 minuto. Em um segundo momento, as pastilhas passaram por um processo de secagem em uma estufa com temperatura de aproximadamente 90°C. Posteriormente, foi observado a ocorrência de formação de aglomerados nas amostras. Mas de acordo com a Figura 3, isso não aconteceu e não foi necessário procedimentos adicionais, como, por exemplo, adicionar ácido bórico ou ácido acetilsalicílico na mistura e aplicar novamente os procedimentos anteriores.

Figura 3 - Amostra após os procedimentos iniciais (aglomerada).



Fonte: O autor (2021)

4.3.3 Análises termogravimétricas (TGA)

As análises de TGA foram realizadas usando o equipamento STA 449 F3 JUPITER NETZSCH. As condições experimentais consistiram em uma atmosfera inerte (N_2), vazão

máxima de 100 ml/min e faixa de aquecimento de 30 °C a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, valores de massa de 20 mg $\pm$ 0,5 e taxa de purga de 50 °C/min.

4.3.4 Análises microscópicas

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento TESCAN, modelo MIRA3, com feixe principal de elétrons gerado a partir do filamento de tungstênio com tensão de 15 kV e detectores SE e EDS, em uma distância de trabalho de 40 mm. Para a aquisição das imagens, as amostras de concreto foram colocadas em um recipiente com fita de carbono e metalizadas com uma fina camada de ouro. As magnitudes de imagens consideradas (MAG) variaram de 650kx a 25,00kx. Para análises químicas pontuais e locais, foi utilizado o detector EDS e mapas eletrônicos foram gerados usando um detector OXFORD (X-Maxn).

4.3.5 Difração de raios-x método do pó (DRX)

Os experimentos de DRX foram realizados utilizando as seguintes condições: varredura entre 7° e 80° (2 θ), tempo de 1s (segundos) e incremento 1°, velocidade angular de 0,02°/segundos e fenda divergente de 1 grau. As fases presentes nas amostras dos materiais precursores foram identificadas a partir do *software* DIFFRAC plus-EVA. Esse *software* se baseia no *Crystallography Open Database*. Além disso, esses dados foram refinados usando o *software* DIFFRAC.SUITE TOPAS. Os experimentos de DRX foram realizados utilizando um equipamento D8 Advance Diffractometer Bruker, o qual contém um tubo alvo de cobre com comprimento de onda (λ) de 1,54060 Å, corrente de 10 mA e tensão de 30 kV.

4.3.6 Testes de capacidade de absorção de água

Para os testes da capacidade de absorção de água por capilaridade, as amostras foram imersas em um recipiente com água a um nível constante de 5mm $\pm$ 1mm acima da face inferior, onde posteriormente foram determinadas as massas saturadas nos seguintes tempos de análises: 3h, 6h, 24h, 48h e 72h. Todas as amostras tiveram suas massas medidas até o ponto de constância de massa e após cada tempo considerado e os valores de capacidade de absorção de água (A%) foram calculados usando a seguinte equação: $A\% = (M_{sat} - M_d) / M_d \times 100\%$, onde M_{sat} é a massa saturada da amostra após imersão em água e M_d é a massa da amostra seca.

A velocidade da absorção capilar pode ser monitorada pelo ganho de massa, sendo um fenômeno que ocorre em estruturas porosas e consiste na ação das forças de atração dos poros da estrutura sobre os líquidos que estão em contato com a superfície ^{112,142}.

4.4 ENSAIOS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os ensaios de resistência à compressão axial, foram realizados considerando amostras saturadas com superfície seca. Em relação aos ensaios de resistência à compressão axial, a velocidade de aplicação da carga foi de 0,4 MPa/s, enquanto para os ensaios de resistência à tração o valor correspondente foi de 0,05 MPa/s. Os ensaios do comportamento mecânico dos corpos de prova cilíndricos preparados na primeira e na segunda etapa da pesquisa foram realizados em uma prensa hidráulica SOLOTEST de 200t. Os seguintes tempos de cura foram considerados em ambos os experimentos para avaliar as propriedades mecânicas: 28, 63, 91, 365 dias.

4.4.1 Análises quimiométricas

As análises quimiométricas foram realizadas a partir dos dados das propriedades mecânicas (resistências à compressão e à tração) dos materiais. As ferramentas de design de experimento (DOE) são utilizadas para identificar qual parâmetro tem real influência nos resultados e qual a melhor condição para realizar o experimento, buscando alcançar produtos com parâmetros de alta qualidade. Geralmente, o DOE considera parâmetros que são contínuos para serem avaliados em dois níveis diferentes. Na primeira etapa da pesquisa, foram analisados quatro tipos de amostras distintas: referência, amostras com adições de sílica ativa (CSL), com adições de metacaulim (CMET) e com adições de cinza volante (CCV) os quais, foram avaliados em quatro momentos distintos 28, 63, 91 e 365 dias. Para cada resposta foi construída uma superfície de resposta que descreve graficamente o modelo de mínimos quadrados, que foi empregado para identificar o valor do parâmetro que confere a maior resistência à compressão axial e resistência à tração individualmente ¹⁵⁴. A função de resposta foi construída usando os critérios de Derringer e Suich para identificar os parâmetros que resultam no maior valor para ambas as respostas simultaneamente ¹⁵⁴.

Posteriormente, na segunda etapa da pesquisa foram analisados os resultados mecânicos das amostras suplementares, os dados experimentais consistem em três exemplares diferentes: (1) referência (REF), base tipo cana-de-açúcar (2) (CSBA I) e (CSBA II), avaliados em quatro momentos distintos: (1) 28, (2) 63, (3) 91, (4) 365. Esses parâmetros têm uma característica não contínua, além desses 2 fatores apresentarem três e quatro níveis, respectivamente, por isso

foram modelados com uma abordagem categórica multinível ¹⁵⁴. As seguintes respostas de qualidade foram avaliadas: (1) resistência à tração e (2) resistência à compressão. Desta forma, dois projetos de superfície foram construídos, um para cada resposta ¹⁵⁵ e uma única resposta de desejo foi construída usando a função desejável de Derringer e Suich ¹⁵⁶, que torna possível avaliar ambas as respostas em conjunto.

4.5 DETERMINAÇÃO DAS ÁREAS ESPECÍFICAS

Para a determinação das áreas específicas, foi realizada através do método Brunauer, Emmett e Teller (BET) nos materiais utilizados na pesquisa. A determinação deste parâmetro se baseou pelo fato de que materiais de mesma granulometria, podem apresentar áreas superficiais específicas diferentes, devido aos defeitos causados na sua microestrutura, vazios interiores, ou até mesmo falsos positivos, devido a forma e rugosidade das partículas ¹⁵⁷. Para ¹⁵⁸, tais análises são fundamentais para as avaliações das reatividades dos materiais, a técnica consiste na medida e quantificação das alterações sofridas por uma mistura de nitrogênio (N_2) e hélio (He), quando uma amostra é submetida à variação de pressão e temperatura no N_2 líquido. As equações matemáticas desenvolvidas por Brunauer, Emmet e Teller (BET), nos dar as devidas condições de calcular as áreas específicas de diversos materiais. Para a realização do ensaio, se utilizou de um aparelho da marca Micromeritics ASPA 2420 Surface Area and Porosity Analyzer, de acordo com a Figura 4, e seus resultados são calculados automaticamente pelos softwares do equipamento e estão listados na Tabela 4.

Figura 4 - Ensaio dos materiais utilizados na pesquisa, verificação da área específica.



Fonte: O autor (2021)

Além das áreas específicas foram realizados ensaios das distribuições granulométricas das partículas, os quais, estão demonstrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Caracterização física dos materiais.

Grandeza	Cimento	CV	MET	SIL
Área superficial específica (m ² /g) (BET)	1,80	11,16	16,91	20,42
Distribuição de partículas D ₁₀ µm	0,94	0,18	0,34	2,99
Distribuição de partículas D ₅₀ µm	5,90	9,76	5,72	63,67
Distribuição de partículas D ₉₀ µm	29,15	92,30	34,36	372,00

Fonte: O autor (2021)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

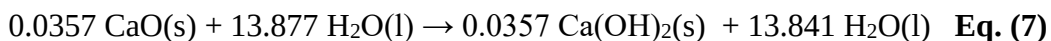
“Uma interpretação Química das atividades pozolânicas de adições minerais em concretos”

Para avançar novos aspectos associados à Química de materiais de construção, neste capítulo da tese foram estudadas as atividades pozolânicas de um conjunto de sistemas minerais que são frequentemente aplicados a concretos. Assim, neste capítulo é apresentada uma estratégia para avaliar propriedades micro e macroscópicas destes materiais por uma perspectiva de interface entre a Química, a Ciência e a Engenharia de materiais. A estratégia é realizada a partir da combinação de técnicas de caracterização, tal como a espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), como análises de propriedades termodinâmicas das complexas reações químicas dos materiais preparados. A espectroscopia de FRX foi utilizada para investigar aspectos químicos das atividades pozolânicas de três adições minerais, popularmente conhecidas e já estabelecidas nos concretos: sílica ativa; metacaulim; e cinzas volantes. Em seguida, a espectroscopia FRX em conjunto com análises termogravimétricas foram utilizadas para avaliar as propriedades termodinâmicas das reações de hidratação à preparação dos concretos. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) foram utilizadas para avaliar aspectos microestruturais da superfície dos concretos. As propriedades estruturais dos materiais também foram estudadas através da realização de experimentos de difração de raios-X (DRX). Por uma perspectiva macroscópica, os comportamentos mecânicos de resistência à compressão axial e resistência à tração foram investigados por análises quimiométricas.

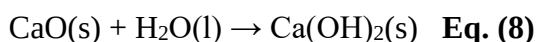
5.1 ESPECTROMETRIA DE FLORESCÊNCIA DE RAIOS-X E ATIVIDADES POZOLÂNICAS

Para as análises dos índices das atividades pozolânicas (I_{PA}) das adições minerais utilizadas nos concretos foi utilizado o método de Chapelle modificado. Os valores dos índices de atividade pozolânica dos sistemas minerais estudados foram 1498 mg CaO/g sílica ativa, 1195 mg CaO/g metacaulim e 380 mg CaO/g cinzas volantes. Como esperado, tanto a sílica ativa quanto o metacaulim exibiram uma forte reatividade/atividade pozolânica quando comparados com o valor correspondente da cinza volante, a qual apresentou uma baixa atividade pozolânica. O método de Chappelle modificado é composto por comparações entre uma amostra de referência (uma solução aquosa de óxido de cálcio) e uma solução investigada (uma solução aquosa de uma mistura de óxido de cálcio e o material suspeito de ter atividade pozolânica). A

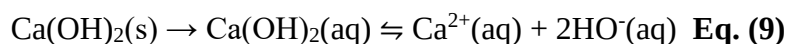
amostra de referência pode ser interpretada, em uma perspectiva global, como a hidratação do óxido de cálcio (2g de CaO em 250 mL de água), ou seja, por uma perspectiva Química, de acordo com a Equação (7):



Essa equação pode ser interpretada em termos das reações de hidratação entre óxido de cálcio e água na proporção estequiométrica 1:1:



Ao ser considerada a nomenclatura específica da Química do cimento, a Equação (8) corresponde a $\text{C} + \text{H} \rightarrow \text{CH}$. A reação de hidratação do óxido de cálcio é um processo espontâneo, cuja energia de Gibbs ($\Delta_r G = -57,0 \text{ kJ / mol}$) é governada pela entalpia de reação ($\Delta_r H = -64,5 \text{ kJ / mol}$) de acordo com ⁶⁷. Quando o hidróxido de cálcio está em um meio aquoso, existe a possibilidade de ocorrer um equilíbrio químico:



Devemos levar em consideração, que o equilíbrio químico mostrado na Equação (9) pode ser associado à presença de todas as espécies em meio aquoso. Tais espécies são formadas na amostra de referência (branco) do método de Chapelle modificado. A dissolução parcial do hidróxido de cálcio em meio aquoso, deve-se à sua baixa solubilidade e ao equilíbrio entre o composto iônico Ca(OH)_2 , e suas correspondentes espécies catiônicas (Ca^{2+}) e aniônicas (HO^-) que tendem a ser formadas. A primeira etapa da dissolução do hidróxido de cálcio em meio aquoso (água) é um processo não espontâneo ($\Delta_r G = +187,4 \text{ kJ/mol}$), e não é energeticamente favorável ($\Delta_r H = +212,1 \text{ kJ/mol}$). Esse tipo de reação não espontânea, ocorre devido ao hidróxido de cálcio ser um sólido iônico e sua dissolução leva à quebra de suas ligações iônicas. Esta quebra de ligações corresponde a processos endotérmicos típicos. As espécies Ca(OH)_2 , Ca^{2+} e 2HO^- em meio aquoso são capazes de interagir com as moléculas de água do solvente. Além disso, o hidróxido de cálcio é capaz de formar ligações de hidrogênio estáveis de acordo com ⁶⁷, e os íons Ca^{2+} e HO^- são solvatados pelo solvente (água) ¹⁵⁹. Além disso, as amostras padrões utilizadas no método de Chapelle modificado podem ser consideradas misturas que contêm, essencialmente, hidróxido de cálcio em meio aquoso.

A partir da interpretação química do comportamento do óxido de cálcio e hidróxido de cálcio em meio aquoso, podemos avaliar propriedades termodinâmicas de reações químicas que ocorrem no método de Chapelle modificado. No entanto, a natureza química das atividades

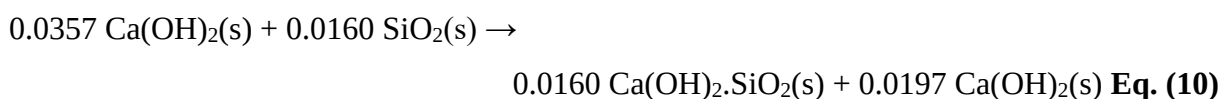
pozolânicas de um material podem não ser facilmente estabelecidas. A utilização do método Chappelle modificado para mensurar atividades pozolânicas das adições minerais, foi essencialmente uma técnica para avaliar soluções/misturas de 2 g (0,0356 mol) do óxido de cálcio e 1 g do sistema investigado que foram adicionados em um meio aquoso. Assim, todos os materiais investigados nessa qualificação são essencialmente compostos por materiais inorgânicos, como compostos óxidos e hidróxidos. E para avaliar a Química das atividades pozolânicas da sílica ativa, como também do metacaulim e da cinza volante, a Tabela 5 mostra os dados obtidos através da técnica de fluorescência de raio-X (FRX) destes sistemas, como também do cimento Portland, que mais na frente foi utilizado para preparar novas amostras.

Tabela 5 – Dados de espectroscopia de fluorescência de raio-X (FRX) da sílica ativa, metacaulim, cinzas volantes e cimento Portland.

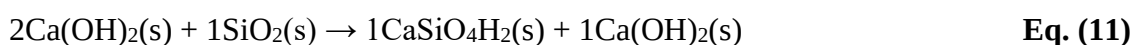
Compostos Inorgânicos	Sílica Ativa	Metacaulim	Cinza Volante	Cimento Portland
SiO ₂	95.563%	63.920%	70.113%	18.924%
CaO	0.292%	0.143%	1.582%	60.594%
MgO	0.521%	1.064%	0.812%	4.742%
Fe ₂ O ₃	0.813%	2.553%	5.242%	2.692%
SO ₃	0.401%	0.052%	0.501%	2.862%
K ₂ O	0.964%	2.632%	2.391%	0.322%
Al ₂ O ₃	0.123%	28.014%	17.342%	5.351%
Na ₂ O	0.954%	0.071%	0.662%	0.284%

Fonte: O autor (2021)

A Tabela 5 mostra os principais componentes inorgânicos, ou seja, os principais óxidos de maior expressão global das adições minerais. Para a sílica ativa o principal componente é o dióxido de silício com (~ 96%) e, quando 1g do sistema mineral é adicionado à solução de referência, a seguinte reação global pode ocorrer:



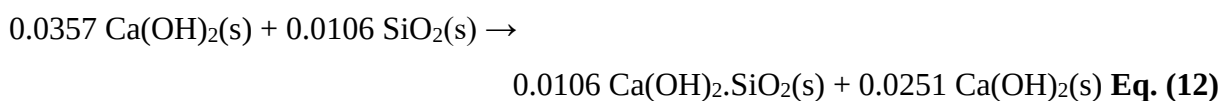
Esta equação é equivalente a:



Um aspecto importante da sílica ativa é exibir elevada atividade pozolânica. Este comportamento pode ser atribuído à sua pureza significativa em termos de óxido de silício (~ 96%). Isso leva a possibilidade do impacto menor em outros compostos de óxido que podem

competir com a transformação deste material em fases de silicatos de cálcio hidratados (*CSH*), as quais podem ser associadas as propriedades mecânicas dos materiais cimentícios. Um outro aspecto está relacionado a elevada fase amorfa da sílica ativa. Este alto grau de amorfismo favorece a ocorrência de reações pozolânicas ao longo do tempo. Portanto, o elevado índice de atividade pozolânica da sílica ativa (I_{PA} de 1498 mg CaO/g de sílica ativa) medido pelo método de Chapelle modificado, aparentemente, deve-se à sua grande capacidade de formar o sistema de silicato de cálcio hidratado, quando comparado com as adições minerais que apresentam menor atividade pozolânica. Nesse sentido, a natureza química das atividades pozolânicas da adição mineral metacaulim passa a ser avaliada.

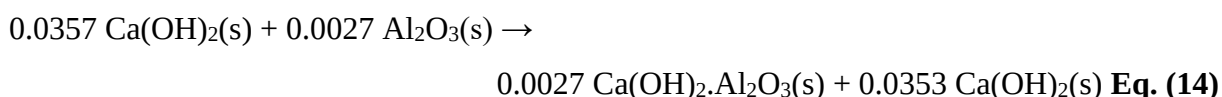
Para a adição mineral metacaulim, essencialmente composto por SiO_2 (~ 64%) e Al_2O_3 (~ 28%). Ambos os sistemas correspondem a 92% deste sistema mineral de acordo com a Tabela 5. A princípio, tanto o dióxido de silício quanto o óxido de alumínio são capazes de reagir com o hidróxido de cálcio presente na solução padrão utilizada no método Chapelle modificado. Da mesma forma, para o caso da sílica ativa, o dióxido de silício presente em 1g de metacaulim (63,92%, ou seja, 0,0106 mol em 1g do material), no qual a principal reação global é:



Sendo equivalente a:



A Equação (13) revela que o dióxido de silício é o reagente limitante, o que pode levar a uma maior capacidade desse composto inorgânico reagir com o hidróxido de cálcio presente no método Chapelle modificado. A quantidade de óxido de alumínio (28,01%, ou seja, 0,0027 mol em 1g de metacaulim) também é um fator importante nas reações desse sistema e se torna capaz de resultar em uma via alternativa das reações:



Esta equação é equivalente a:



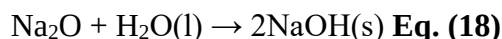
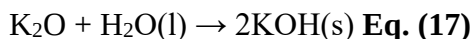
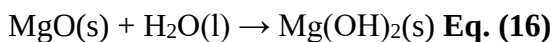
A formação das fases hidratadas de aluminato de cálcio são processos espontâneos de acordo com ¹⁶⁰. Fases ainda mais complexas podem ser formadas quando o sistema metacaulim é adicionado à solução padrão do método Chapelle modificado ¹⁶¹. Como exemplo, estudos recentes mostraram que a fase *CASH* é formada por processos espontâneos ¹⁶⁰.

Uma via alternativa das reações envolvendo o sistema que contém a adição mineral metacaulim ocorre a partir da hidratação do Al_2O_3 , ao invés da hidratação do óxido de cálcio na amostra padrão do método Chapelle modificado. No entanto, a hidratação do óxido de alumínio, em vez do óxido de cálcio não é energeticamente favorável para ocorrer, devido a entalpia das reações de hidratação (+3,0 kJ/mol), onde a energia de Gibbs correspondente é de apenas -2,0 kJ/mol. Esses valores termodinâmicos, indicam que a hidratação do óxido de alumínio, leva a uma situação de equilíbrio, como foi reportado anteriormente ⁶⁷.

A principal diferença das atividades pozolânicas da sílica ativa em relação ao metacaulim, aparentemente, deve-se à possibilidade da formação de uma maior diversidade de fases quando se considera o metacaulim ao invés da sílica ativa.

Por outro lado, as composições químicas do metacaulim com a cinza volante, essencialmente, ambas são compostas por SiO_2 e Al_2O_3 (Tabela 5). Seus valores de atividade pozolânica correspondentes são substancialmente diferentes: 1195 mg CaO/g de metacaulim e 380 mg CaO/g de cinzas volantes. Esses valores indicam que apenas o metacaulim é um material pozolânico de excelente performance em relação a cinza volante. Nesse sentido, aspectos químicos, condições de obtenção dentre outros fatores, também precisam ser considerados quando as adições minerais são originalmente preparadas por sistemas de aquecimento que são descartados pelas empresas, como a cinza volante, e várias outras cinzas, como a cinza do bagaço da cana de acordo com ^{41,44}, e cinza de casca de arroz ^{27,47,162}.

Como pode ser visto na Tabela 5, as cinzas volantes estudadas na presente pesquisa, apresentam uma quantidade maior de compostos óxidos que podem realizar reações de hidratação competitivas quando comparadas com a sílica ativa e o metacaulim. Esses compostos óxidos são: CaO; MgO; K_2O e Na_2O . Ainda de acordo com a Tabela 5, para a sílica ativa e o metacaulim, o somatório desses compostos óxidos competitivos representam 2,72% e 3,90% de suas composições químicas, respectivamente. O valor correspondente para a cinza volante é de 5,49%, ou seja, comparando os sistemas de metacaulim e cinza volante, um aumento de 41% dos compostos óxidos que são capazes de competir com a hidratação do óxido de cálcio livre presente na solução investigada pelo método Chapelle modificado. As reações alternativas de hidratação são apresentadas nas Equações (16) a (18).



Os valores de $\Delta_r G$ das reações de hidratação apresentados nas Equações (16) a (18) são -27,0 kJ/mol, -130,4 kJ/mol e -146,7 kJ/mol, respectivamente. Os valores correspondentes das entalpias $\Delta_r H$ são -37,1 kJ/mol; -200,2 kJ/mol e -150,9 kJ/mol, respectivamente. Todos esses compostos hidróxidos em meio aquoso são capazes de realizar reações competitivas à hidratação do óxido de cálcio, e, naturalmente, podem levar à redução da formação do sistema silicato de cálcio hidratado (*CSH*). Assim, havendo mais possibilidades de reações de hidratação quando o método Chapelle é realizado, as fases hidratadas alternativas ao *CSH* podem ser formadas, tais como silicato de magnésio, silicato de potássio, aluminato de potássio, silicatos de sódio e aluminato de silicato de sódio. Quanto mais possibilidades de formação de diferentes tipos de fases estão presentes no sistema, estas implicam em possíveis reduções nas reações associadas às atividades pozolânicas de um sistema mineral, como foi observado no caso das cinzas volantes. Portanto, a natureza das atividades pozolânicas dos sistemas minerais, aparentemente, está associada às possibilidades de formação das fases de silicato e aluminato, que são possíveis pela hidratação de um conjunto de sistemas de óxidos. Se um material pozolânico de melhor performance é desejado, então uma maior seletividade das fases que podem ser formadas deve ser considerada. Por isto, um controle mais rigoroso da pureza do material sempre precisa ser realizado para se obter grandes atividades pozolânicas.

5.2 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO DURANTE A PREPARAÇÃO DOS CONCRETOS

Levando em consideração que as reações de hidratação associadas com o processamento dos concretos envolvem sistemas inorgânicos simples, os quais têm as suas propriedades termodinâmicas muito bem estabelecidas ¹⁶³, os valores de energia de Gibbs ($\Delta_r G$) e entalpia ($\Delta_r H$) dessas reações podem ser facilmente quantificadas, como mostrado na Tabela 6.

A partir da Tabela 6, é verificado que todas as reações de hidratação associadas ao processamento dos materiais à base de cimento são semelhantes. Essas reações são processos espontâneos ($\Delta_r G$ média -398,2 kJ/mol), onde a entalpia de reações correspondente média é $\Delta_r H$ -455,2 kJ/mol. Portanto, os resultados das propriedades termodinâmicas das reações de hidratação associadas ao processamento dos concretos, revelaram que as adições minerais

consideradas não são capazes de afetar, de forma significativa, a hidratação do cimento Portland quando os materiais foram preparados.

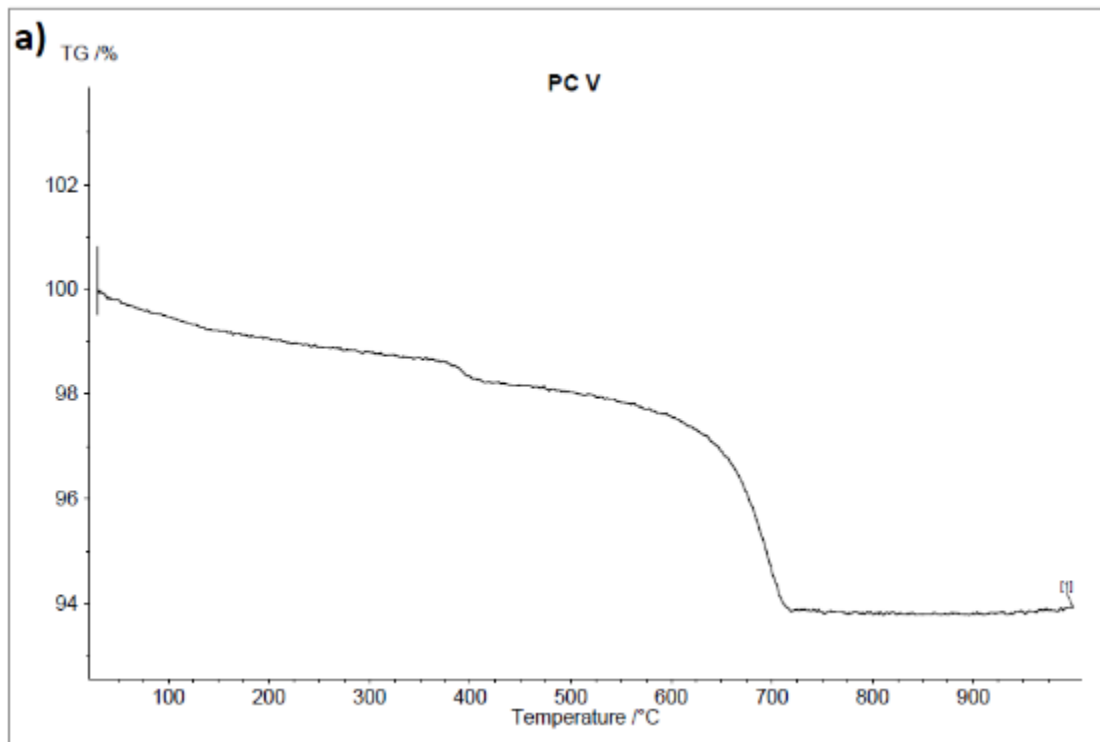
Tabela 6 – Valores de energia de Gibbs ($\Delta_r G$) e entalpia ($\Delta_r H$) à 298 K das principais reações de hidratação associadas ao processamento dos quatro tipos de concretos (referência, e com adição de sílica ativa, metacaulim e cinza volante).

	Reação de Hidratação	$\Delta_r G$ (kJ.mol⁻¹)	$\Delta_r H$ (kJ.mol⁻¹)
Cimento Portland	6.74 CaO(s) + 0.74 MgO(s) + 0.02 K ₂ O(s) + 0.03 Na ₂ O(s) + 16.65 H ₂ O(l) → 6.74 Ca(OH) ₂ (s)+0.74 Mg(OH) ₂ (s)+0.04 KOH(s)+0.06 NaOH(s)+9.07 H ₂ O(l)	-399.7	-457.0
Sílica Ativa	6.75 CaO(s) + 0.75 MgO(s) + 0.03 K ₂ O(s) + 0.04 Na ₂ O(s) + 16.65 H ₂ O(l) → 6.75 Ca(OH) ₂ (s)+0.75 Mg(OH) ₂ (s)+0.06 KOH(s)+0.08 NaOH(s)+9.01 H ₂ O(l)	-399.1	-456.4
Metacaulim	6.74 CaO(s) + 0.76 MgO(s) + 0.05 K ₂ O(s) + 0.03 Na ₂ O(s) + 16.65 H ₂ O(l) → 6.74 Ca(OH) ₂ (s)+0.76 Mg(OH) ₂ (s)+0.10 KOH(s)+0.06 NaOH(s)+8.99 H ₂ O(l)	-398.0	-456.1
Cinza Volante	6.77 CaO(s) + 0.76 MgO(s) + 0.05 K ₂ O(s) + 0.04 Na ₂ O(s) + 16.65 H ₂ O(l) → 6.77 Ca(OH) ₂ (s)+0.76 Mg(OH) ₂ (s)+0.10 KOH(s)+0.08 NaOH(s)+8.94 H ₂ O(l)	-394.2	-451.1

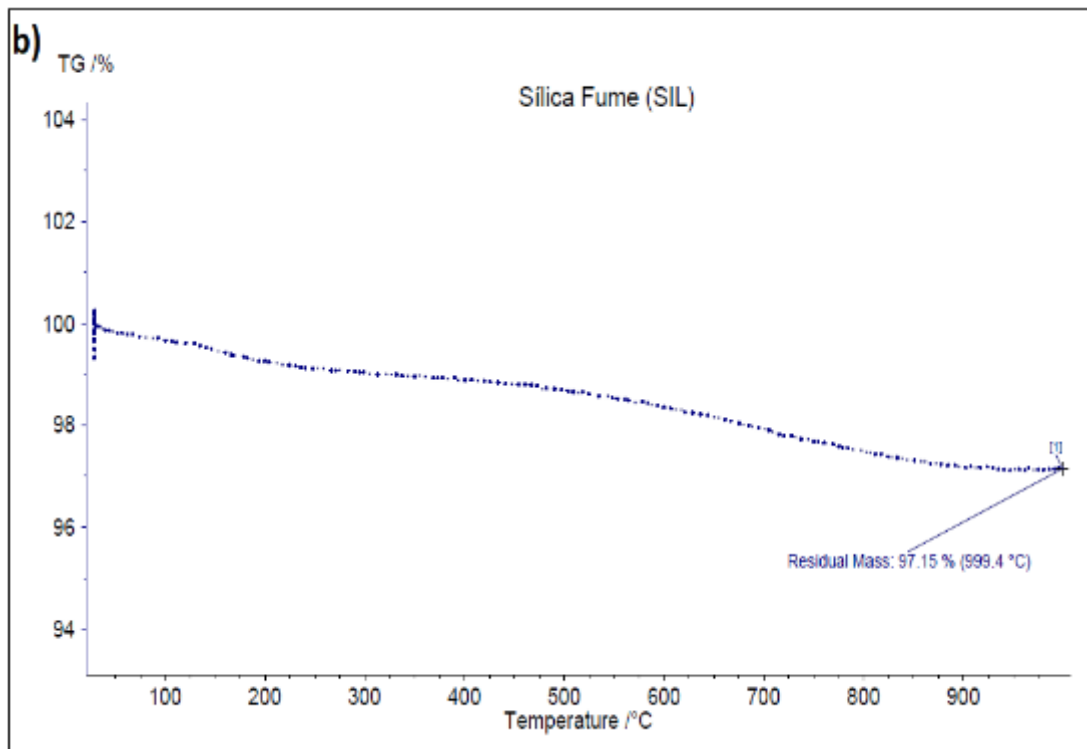
Fonte: O autor (2021)

Para avaliar outros aspectos energéticos dos concretos sob altas temperaturas, foram realizadas análises termogravimétricas, Figura 5(a), (b), (c) e (d), para as amostras precursoras e para os concretos após 28 dias de cura úmida (Figura 5(e), (f), (g) e (h)).

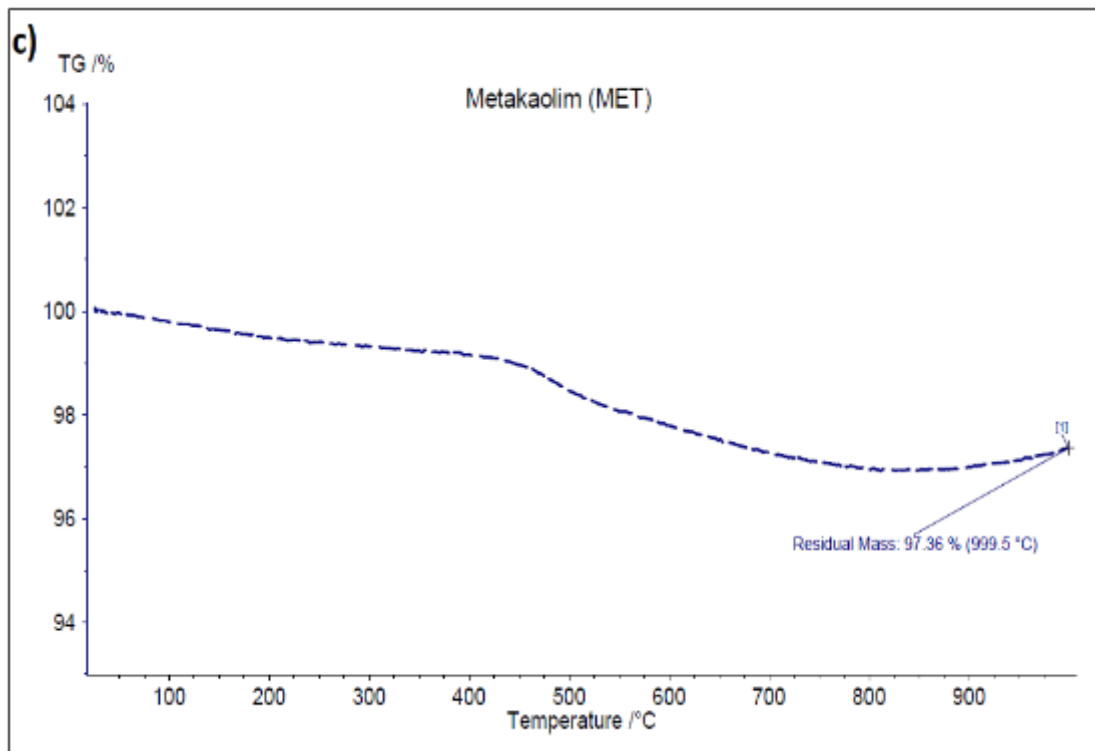
Figura 5 - Dados termogravimétricos dos seguintes materiais a) cimento Portland; b) sílica ativa; c) metacaulim; d) cinza volante. materiais à base de cimento e) concreto de referência; f) concreto com sílica ativa; g) concreto com metacaulim e h) concreto com cinza volante.



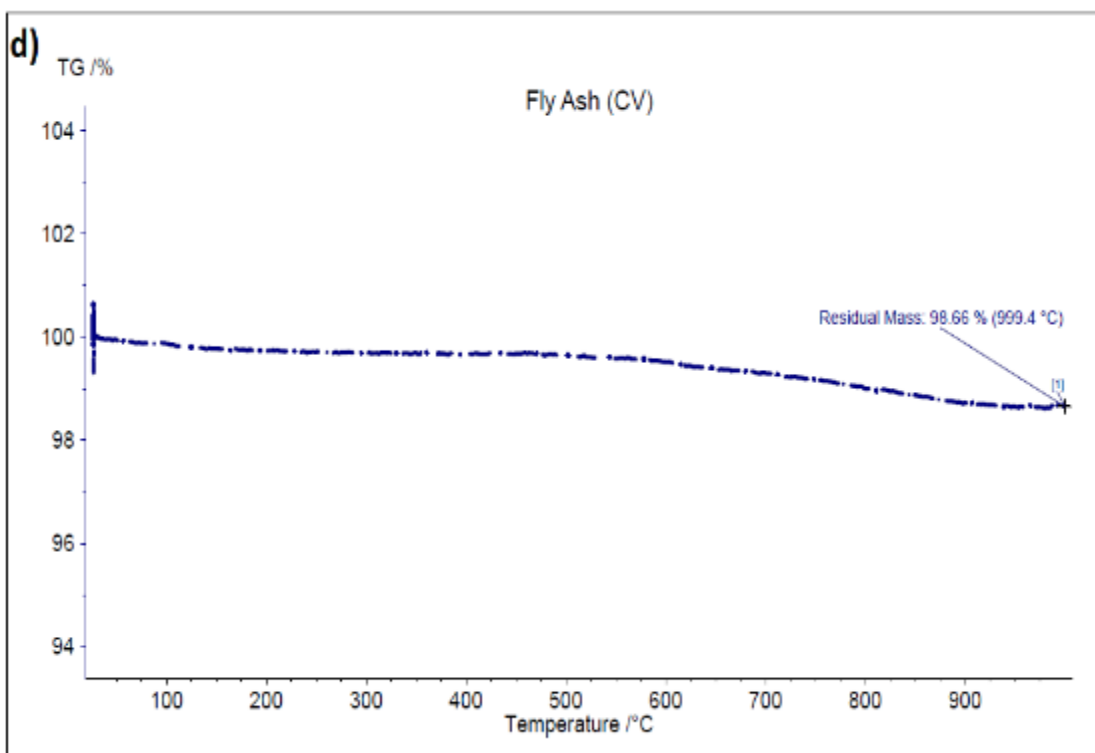
Fonte: O autor (2021)



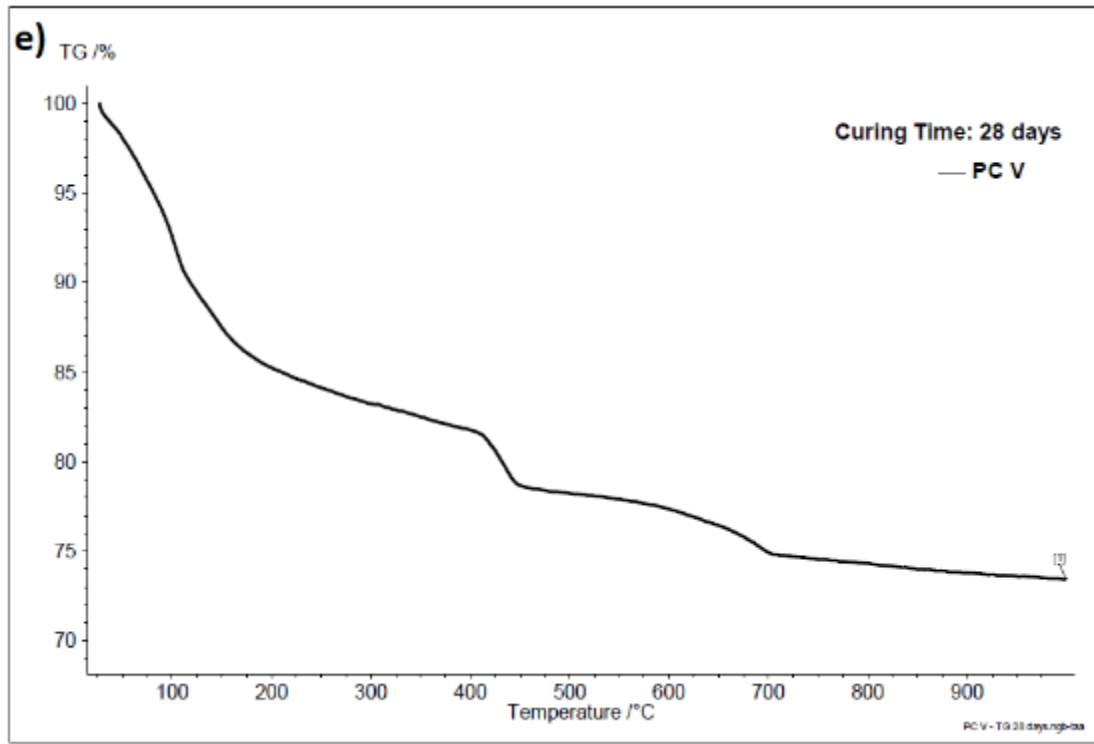
Fonte: O autor (2021)



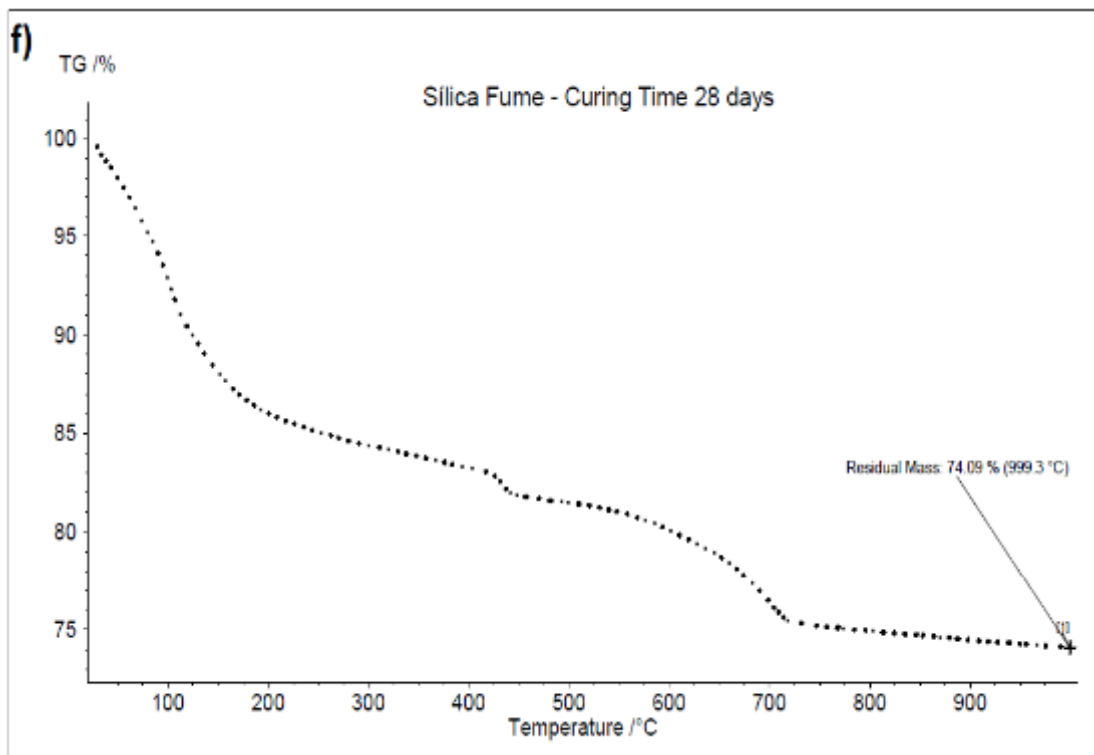
Fonte: O autor (2021)



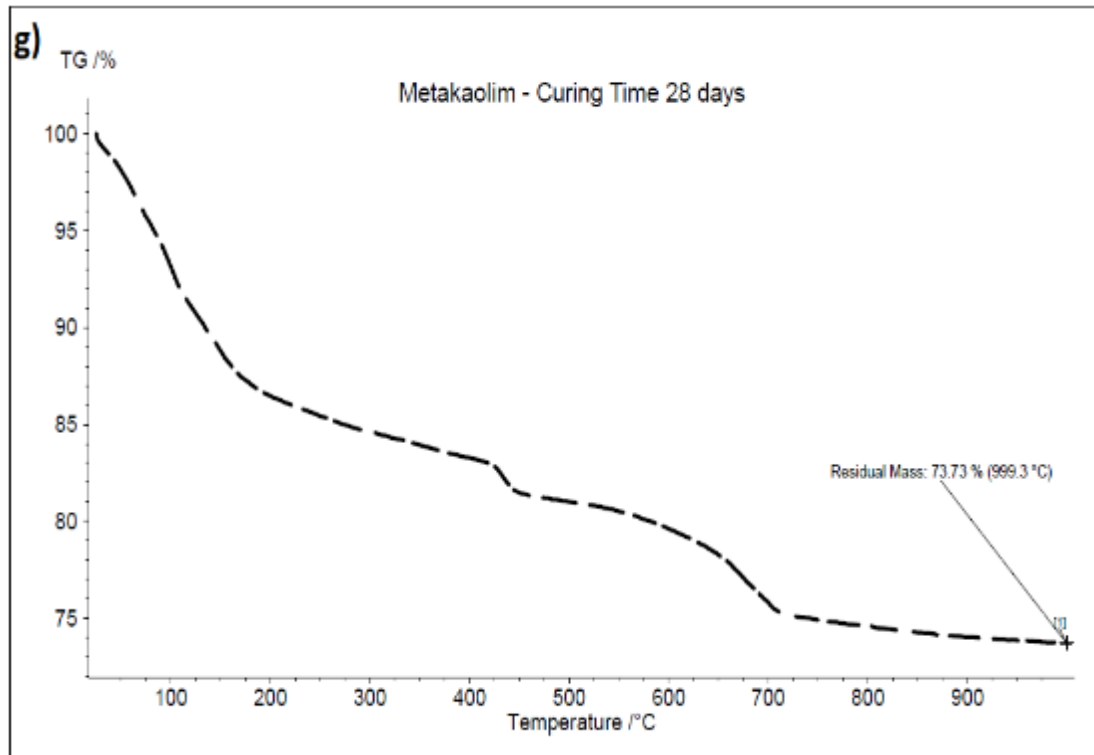
Fonte: O autor (2021)



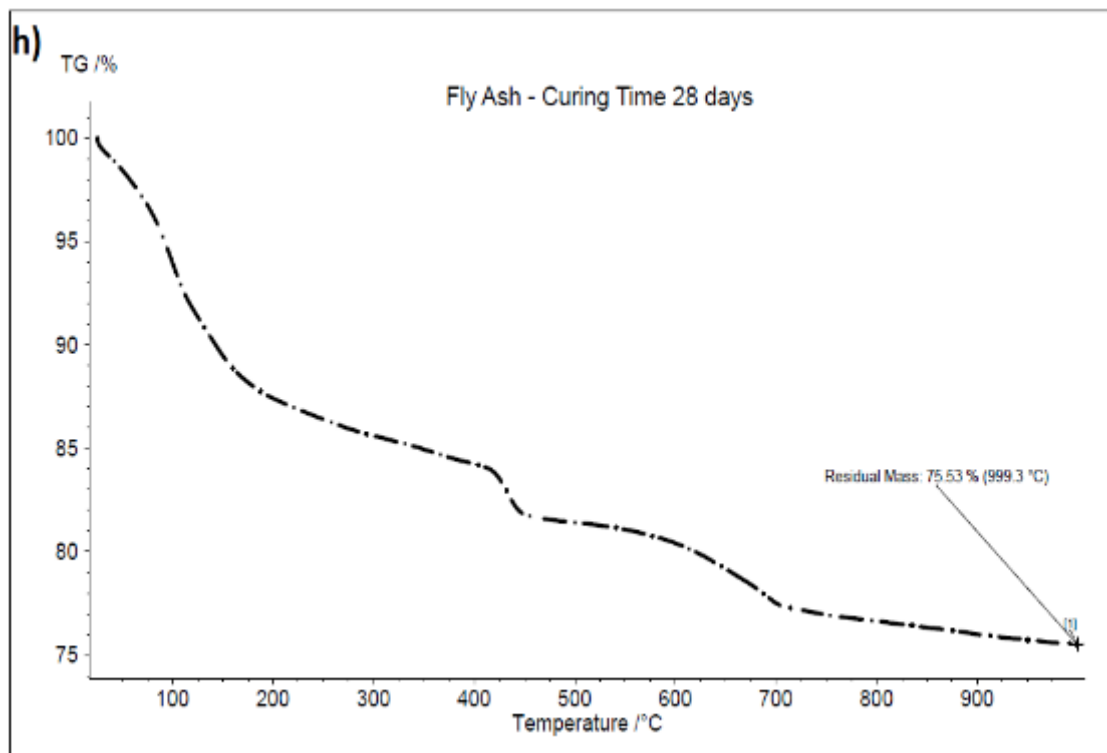
Fonte: O autor (2021)



Fonte: O autor (2021)



Fonte: O autor (2021)



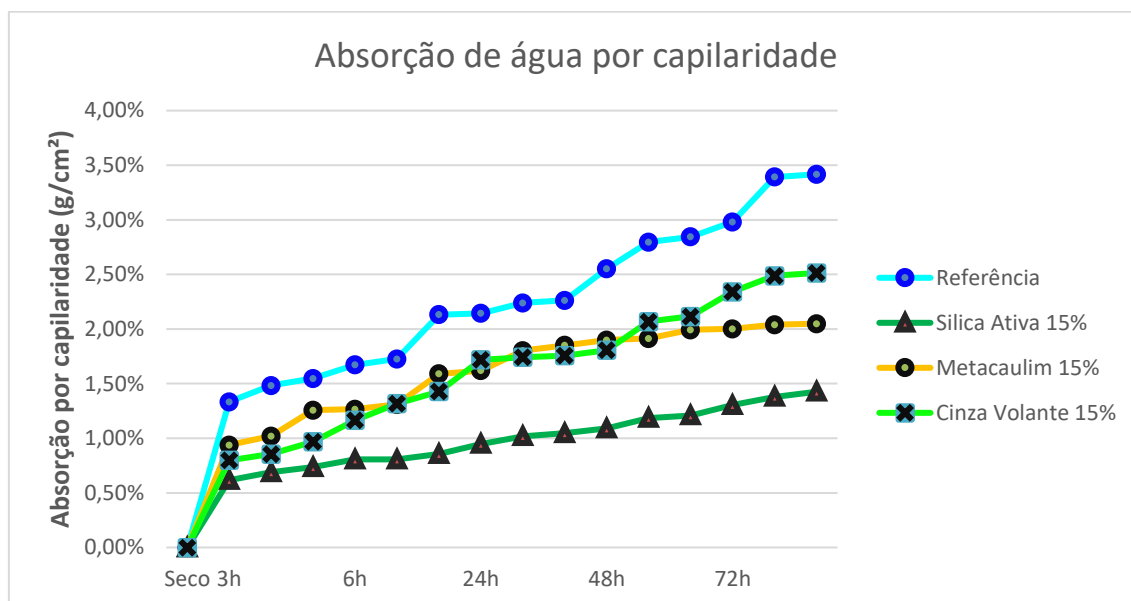
Fonte: O autor (2021)

As análises termogravimétricas da Figura 5(e), (f), (g) e (h), mostraram que os concretos preparados com adições minerais apresentaram perda de massa na temperatura entre 400 °C e 450 °C. Este comportamento já foi reportado ¹⁴⁰, em que os autores associaram este fenômeno com a perda de massa da decomposição da portlandita. Os autores também reportaram que a portlandita é capaz de interagir com os compostos inorgânicos presentes nas adições minerais formando possíveis complexos *CSH*. Os valores da perda de massa dos materiais expostos a temperaturas entre 400 °C a 450 °C, podem ser ordenados da seguinte forma: referência (Figura 5(e)) > concreto com adições de cinza volante (Figura 5(h)) > concreto com metacaulim (Figura 5(g)) > concretos com sílica ativa (Figura 5(f)). Estas análises revelam que as adições minerais são capazes de interagir com os principais componentes dos concretos, os quais tendem a estabilizar o material do ponto de vista energético. Ao considerar todas as adições minerais e o cimento Portland, não há perdas de massa significativa, quando comparadas só as adições minerais. Em comparação aos concretos de referências, ou seja, concretos sem adições minerais, a perda de massa sob temperaturas mais elevadas é mais acentuada. Isso reforça a hipótese de que ocorrem interações químicas entre a portlandita e os sistemas minerais. A partir das análises termogravimétricas também foi verificada uma pequena decomposição dos materiais por processos de carbonatação quando as amostras foram expostas às temperaturas entre 700 °C e 800 °C. Os valores correspondentes de perda de massa (> 1%) indicaram que a portlandita foi capaz de reagir com o CO₂.

5.3 ABSORÇÃO CAPILAR DO CONCRETO, MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

A partir da norma ASTM C1585 ¹⁶⁴, a capacidade de absorção de água por concretos pode ser avaliada. A Figura 6 apresenta os valores médios da capacidade de absorção de água dos materiais analisados na presente pesquisa, onde foram considerados intervalos de 3, 6, 24, 48 e 72 horas de ensaio.

Figura 6 - Média dos valores em triplicata da absorção capilar considerando amostras secas e saturadas dos quatro tipos de concretos (referência, e com adição de sílica ativa, metacaulim e cinza volante).



Fonte: O autor (2021)

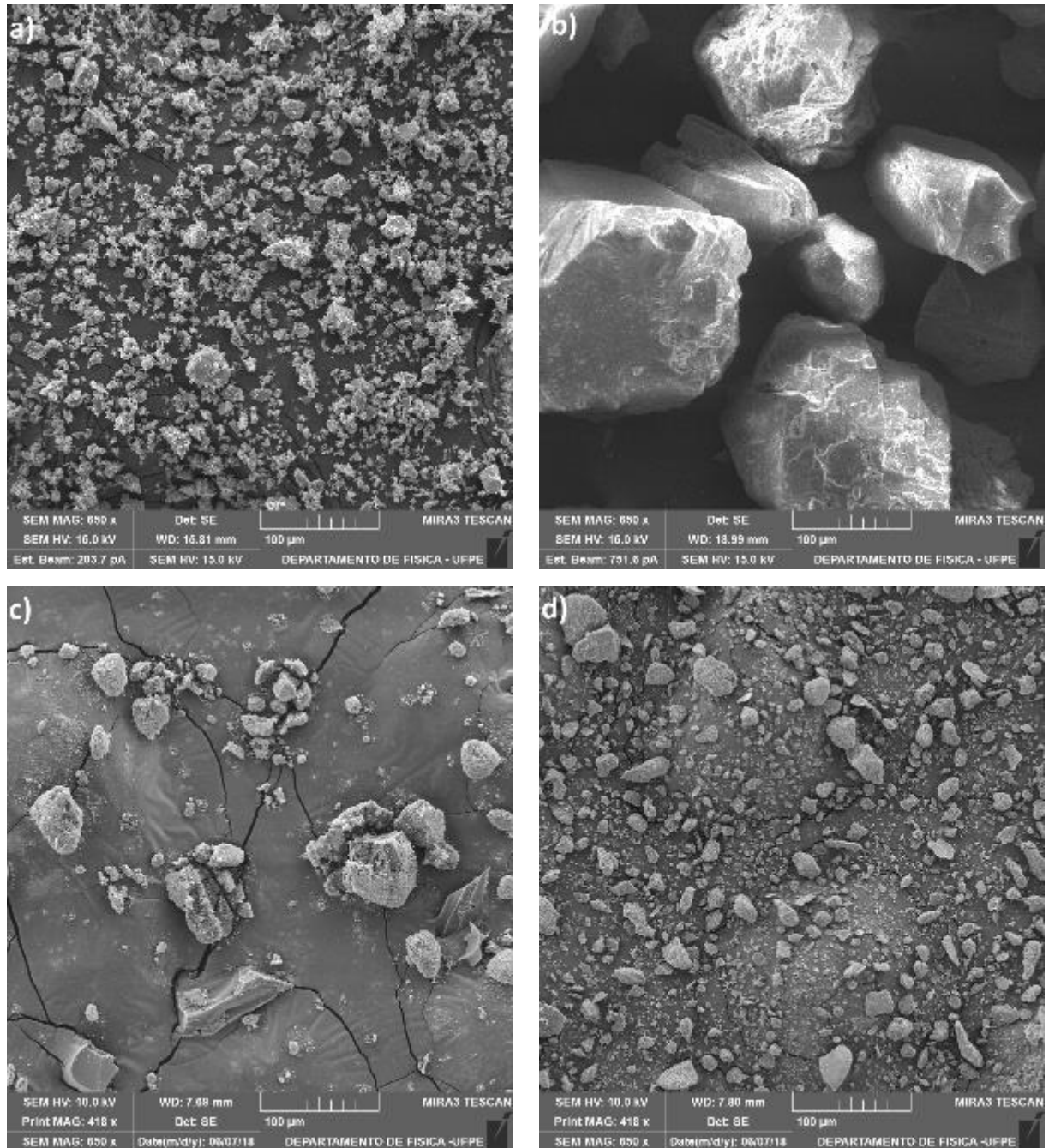
A partir da Figura 6, observa-se que as amostras de referência exibiram uma maior capacidade de absorção de água (uma média de 3,6% após 72 horas) quando comparadas com as amostras preparados com adições minerais de cinza volante, metacaulim e sílica ativa, que exibiram valores da capacidade de absorção de água após 72 horas de 2,45%, 2,03% e 1,37%, respectivamente. Esses valores de capacidade dos materiais em absorverem água por capilaridade, podem ser entendidos conforme a capacidade de seus componentes, que são essencialmente compostos por óxidos e hidróxidos, capazes de interagirem com as moléculas de água. Recentemente, foi reportado que a natureza dessa interação química consiste em ligações de hidrogênio ⁶⁷.

Nesta parte da tese é considerada a hipótese das diferentes capacidades dos materiais em interagir com moléculas de água, os quais terem um papel importante na formação de cristais, ou seja, na formação cristalina da microestrutura do material. As diferenças nas absorções de água pelos materiais analisados também estão relacionadas com a suas porosidades, onde uma grande quantidade de defeitos estruturais tende a facilitar a formação de ligações de hidrogênio entre os componentes inorgânicos das amostras (principalmente hidróxido de cálcio) e moléculas de água.

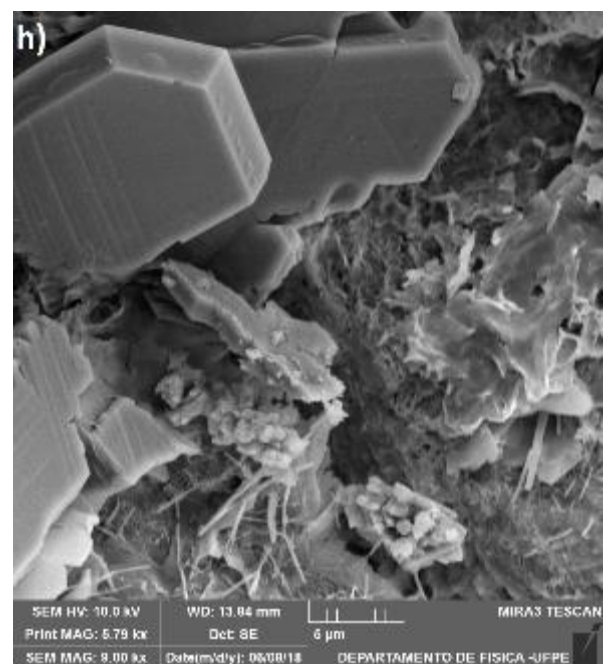
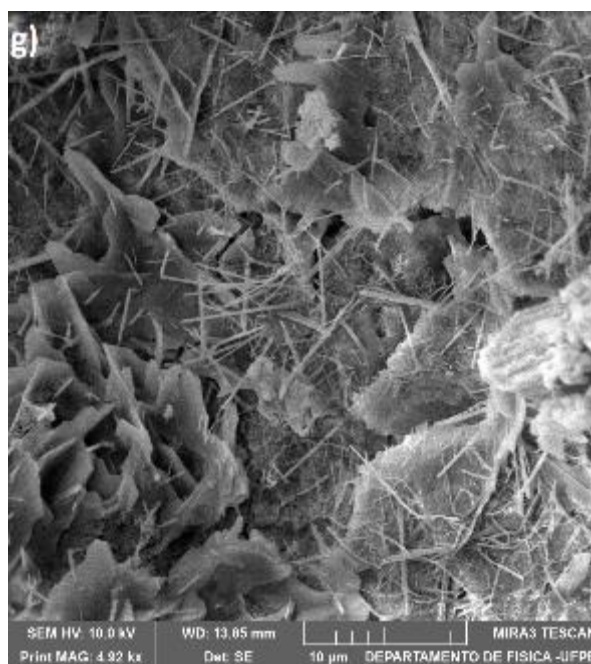
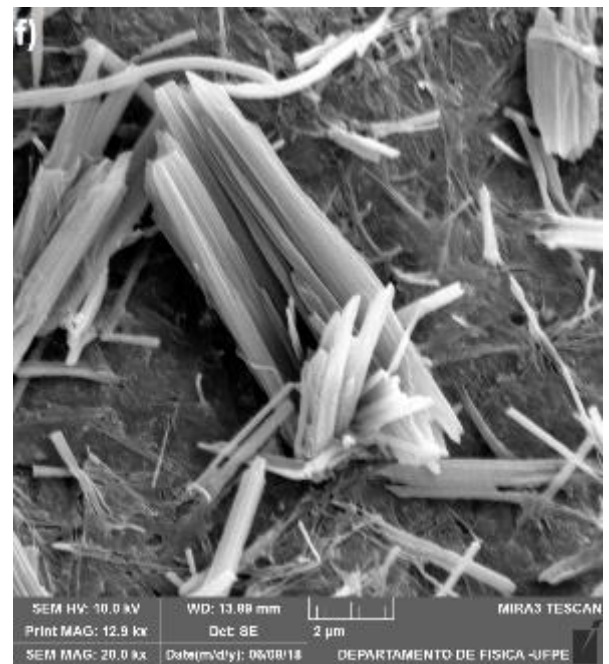
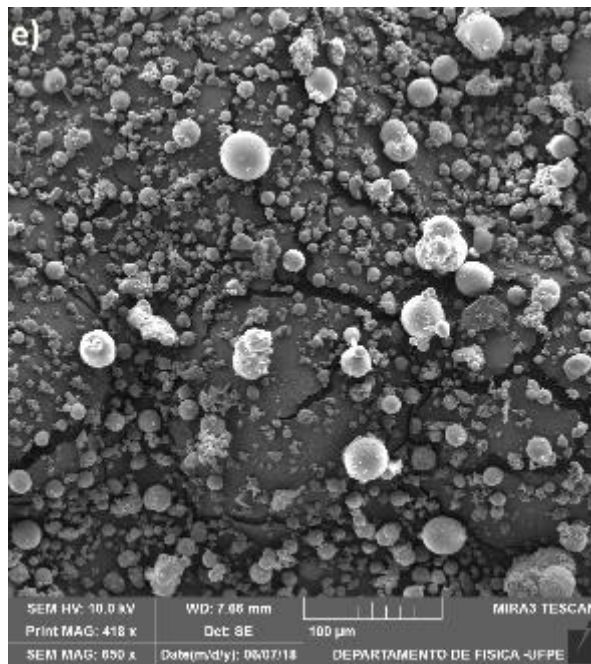
Quando as adições minerais são realizadas, a porosidade dos materiais, em geral, é reduzida, o que tende a diminuir a probabilidade de formação da ligação de hidrogênio entre o material e a água ⁶⁷. As amostras preparadas com sílica ativa, aparentemente, preservam as características da areia (SiO_2) em sua superfície, o que pode levar à formação de ligações de hidrogênio energeticamente mais fracas em comparação com outros materiais à base de cimento, como os concretos ⁶⁷. Os valores da capacidade de absorção de água medidos para os concretos com adições de metacaulim e cinzas volantes podem ser associados à quantidade de SiO_2 dessas adições minerais (~64% para metacaulim e 70% das cinzas volantes). Quando comparada à sílica ativa, que possui 96% de SiO_2 (Tabela 5), outros componentes presentes na superfície dos concretos, como o hidróxido de cálcio, são capazes de interagir de forma mais eficiente com moléculas de água via ligações de hidrogênio ⁶⁷. A maior capacidade dos componentes principais dos concretos com metacaulim e cinzas volantes, de interagir com as moléculas de água (H_2O), quando comparados com o material com sílica ativa, aparentemente, é um aspecto importante da natureza da capacidade dos concretos em absorverem água. Além disso, as áreas da superfície específicas dos sistemas minerais foram ($20,42 \text{ m}^2/\text{g}$), ($16,91 \text{ m}^2/\text{g}$) e ($11,16 \text{ m}^2/\text{g}$), para sílica ativa, metacaulim e cinzas volantes, respectivamente. Estas áreas específicas podem ser associadas ao método Chapelle modificado, onde tanto a sílica ativa quanto o metacaulim exibiram os maiores valores de I_{PA} (1498 mg CaO/g para sílica ativa e 1195 mgCaO/g para metacaulim).

Para avaliar outros aspectos da superfície das amostras através das suas respectivas morfologias, as Figuras 7 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) e (i) representam as imagens de MEV de todos os materiais precursores (ingredientes) e dos concretos preparados.

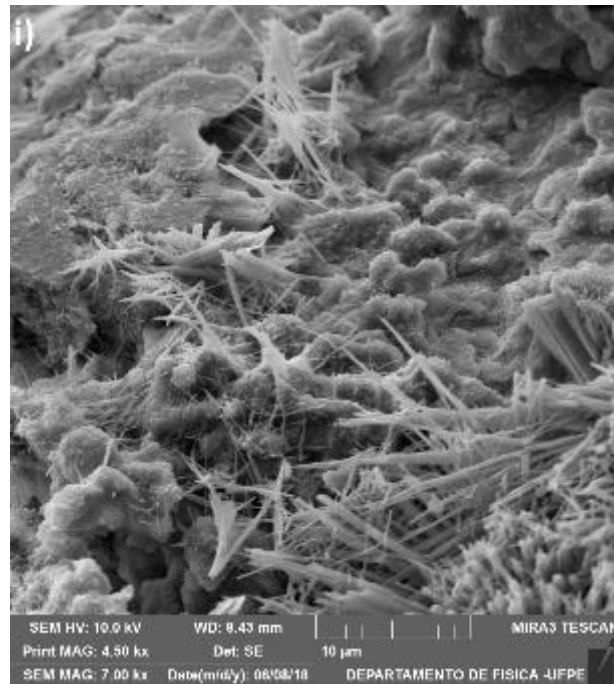
Figura 7 - Imagens de MEV dos materiais sólidos precursores e dos concretos preparados. (a) cimento Portland; (b) areia; (c) metacaulim; (d) sílica ativa; (e) cinza volante; (f) concreto de referência; (g) concreto com sílica ativa; (h) concreto com metacaulim e (i) concreto com cinza volante. As imagens foram obtidas através do detector SE e magnificação entre 650x e 20 kx.



Fonte: O autor (2021)



Fonte: O autor (2021)



Fonte: O autor (2021)

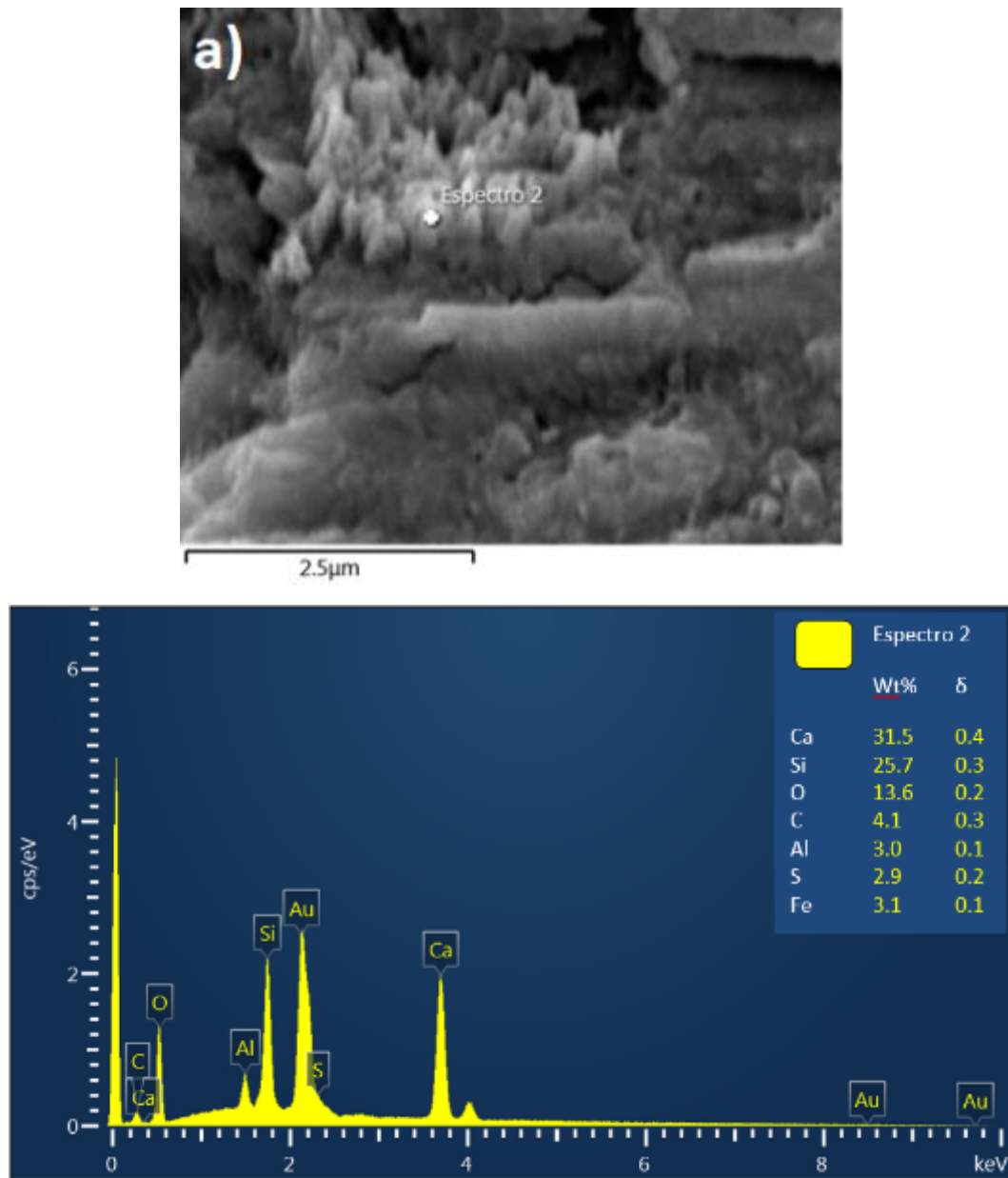
De acordo com a Figura 7 (a) a morfologia do cimento Portland não é homogênea e o material apresentou grãos aglomerados. Estes grãos podem ser formados devido à temperatura utilizada em seu processamento de fabricação (1450 °C) ou devido a interação com a umidade do Ar. De acordo com a Figura 7 (b), podemos observar a morfologia dos grãos da areia, presente no momento da mistura e que se apresenta com uma variação em sua morfologia. A morfologia superfície da sílica ativa apresentada na Figura 7 (c) é composta por aglomerados esféricos. Aspectos semelhantes foram verificados para o metacaulim como pode ser visto na Figura 7 (d), onde aglomerados também foram identificados. Por outro lado, a morfologia da superfície das cinzas volantes, Figura 7 (e), consiste em aglomerados que não estão bem definidos quando comparada com a sílica ativa e metacaulim. As partículas da cinza volante (Figura 7 (e)) são esferas bem definidas, com tamanhos variados. Nas imagens de MEV das amostras de analisadas, verificou-se a formação de fases de cimento hidratado, como a etringita na amostra de referência, Figura 7 (f). Neste caso, é possível identificar bastões bem definidos e característicos. Para os concretos com adição de sílica ativa (Figura 7 (g)), a formação da fase CSH é facilmente identificada com suas formas do tipo “folha”.

Para o concreto com adições de metacaulim (Figura 7 (h)), a presença da portlandita (hidróxido de cálcio) foi identificada facilmente, devido a sua fase ser bem definida por sua morfologia em formato hexagonal. Para o concreto preparado com cinza volante (Figura 7 (i)), todas as fases foram facilmente identificadas. Esses resultados mostraram a maior seletividade de fases quando a sílica ativa (Figura 7 (g)) é utilizada, enquanto a utilização da cinza volante (Figura 7 (i)) leva à possibilidade de uma maior diversidade de fases. E a diversidade de fases no concreto afeta a atividade pozolânica. Em particular, a fase *CSH* compõe 50% a 60% dos concretos de acordo com ¹⁹.

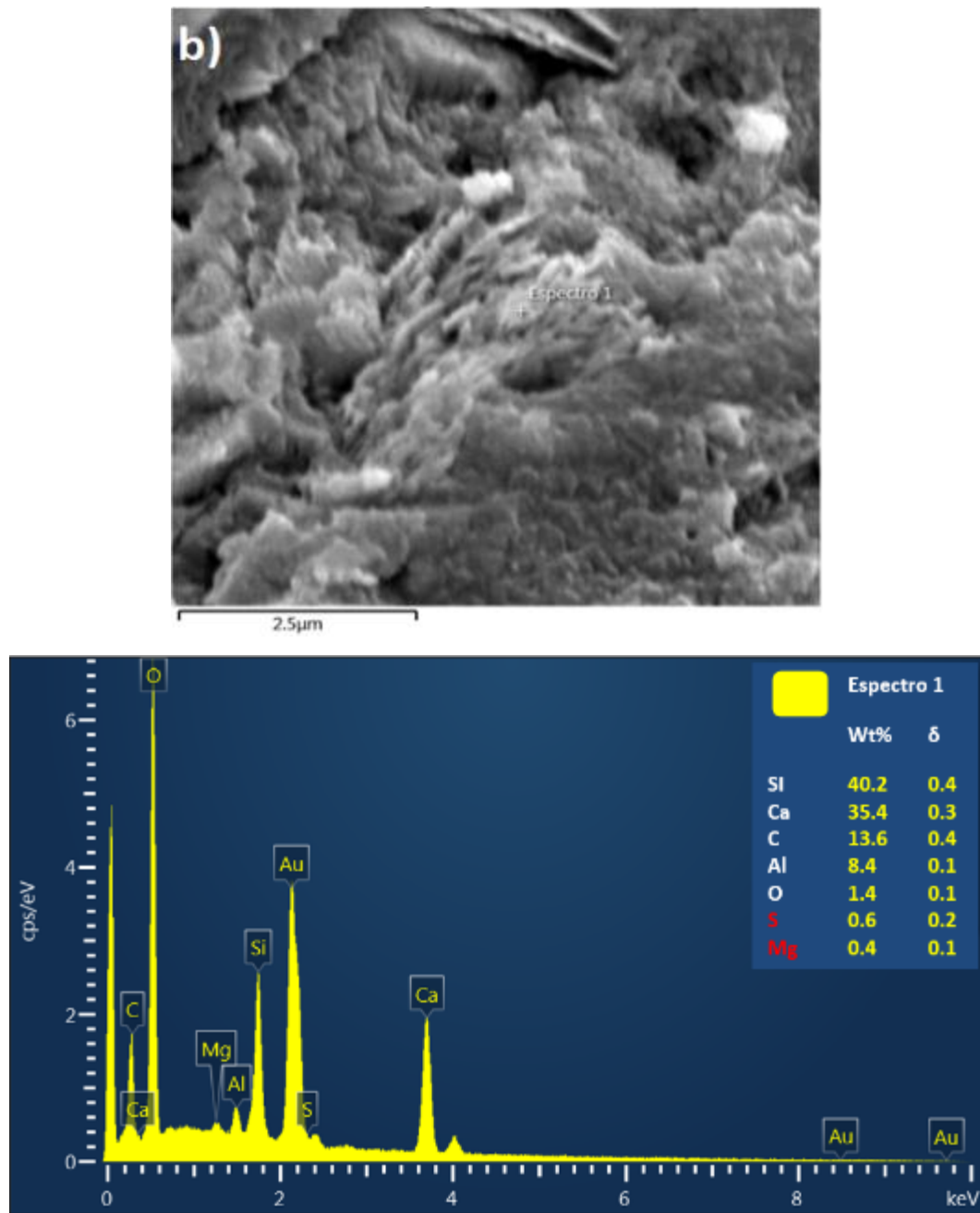
Considerando uma perspectiva atômica/molecular, a fase *CSH* é formada por camadas de cadeias de SiO_2 , que podem ser substituídas por compostos de alumínio, como o Al_2O_3 . Além disso, outro sistema importante que aparentemente podem estar presentes na etapa final do processo de hidratação do cimento é a portlandita (Ca(OH)_2). Este sistema apresenta uma forma característica de cristais prismáticos hexagonais, constituindo cerca de 20% a 25% do volume de sólidos na pasta de cimento hidratada. As formações desses cristais são afetadas pela disponibilidade de espaço, pela temperatura na qual o cimento está sendo hidratado, entre outros fatores que atuam diretamente nesta formação.

Para analisar aspectos da superfície das amostras, em relação as possíveis formação das fases características da hidratação dos concretos, foram realizadas análises do tipo EDS, como pode ser visto nas Figuras 8 (a), (b), (c) e (d)

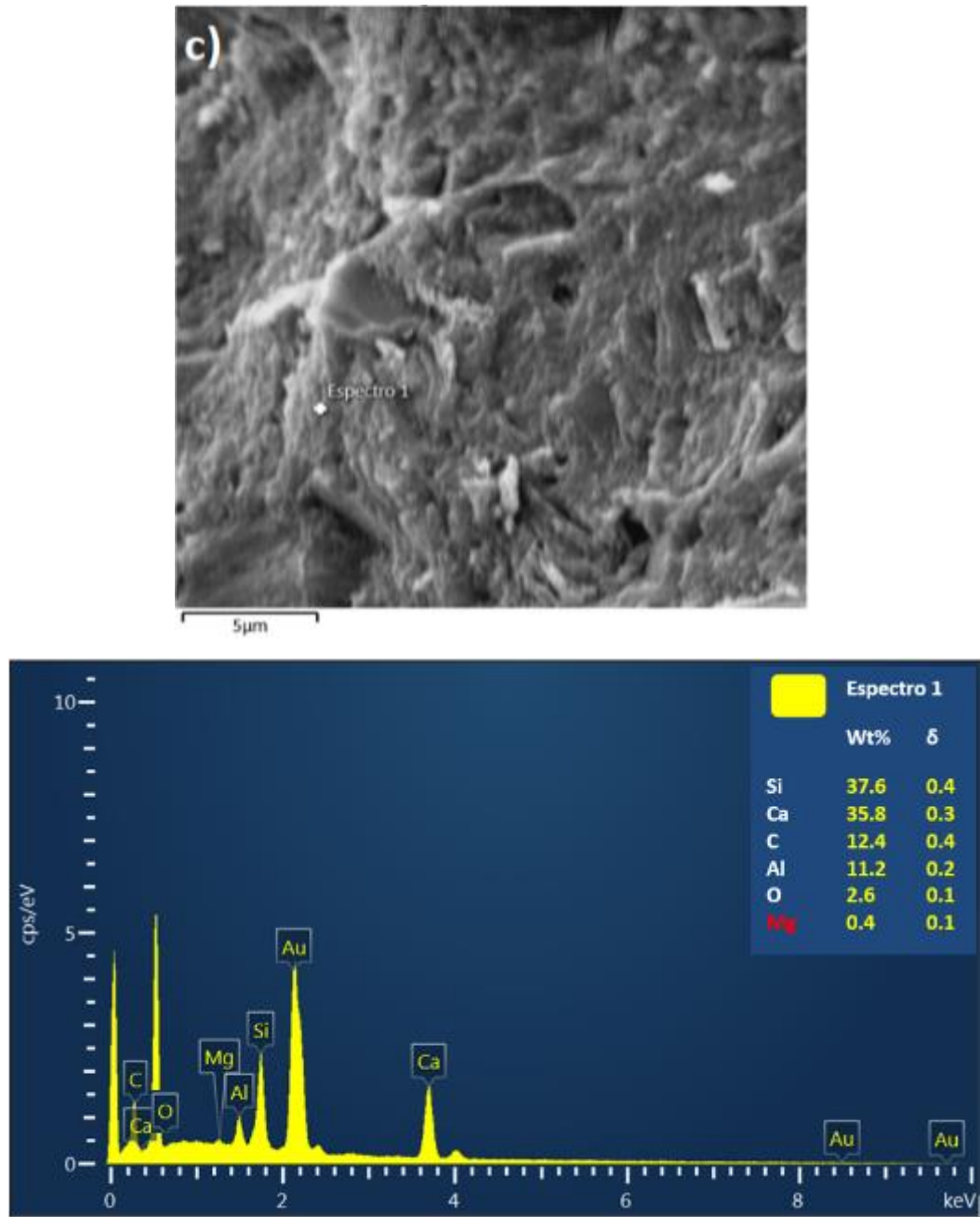
Figura 8 - Imagens SEM/EDS dos seguintes materiais: (a) concreto de referência; (b) concreto com sílica ativa; (c) concreto com metacaulim e (d) concreto com cinza volante.



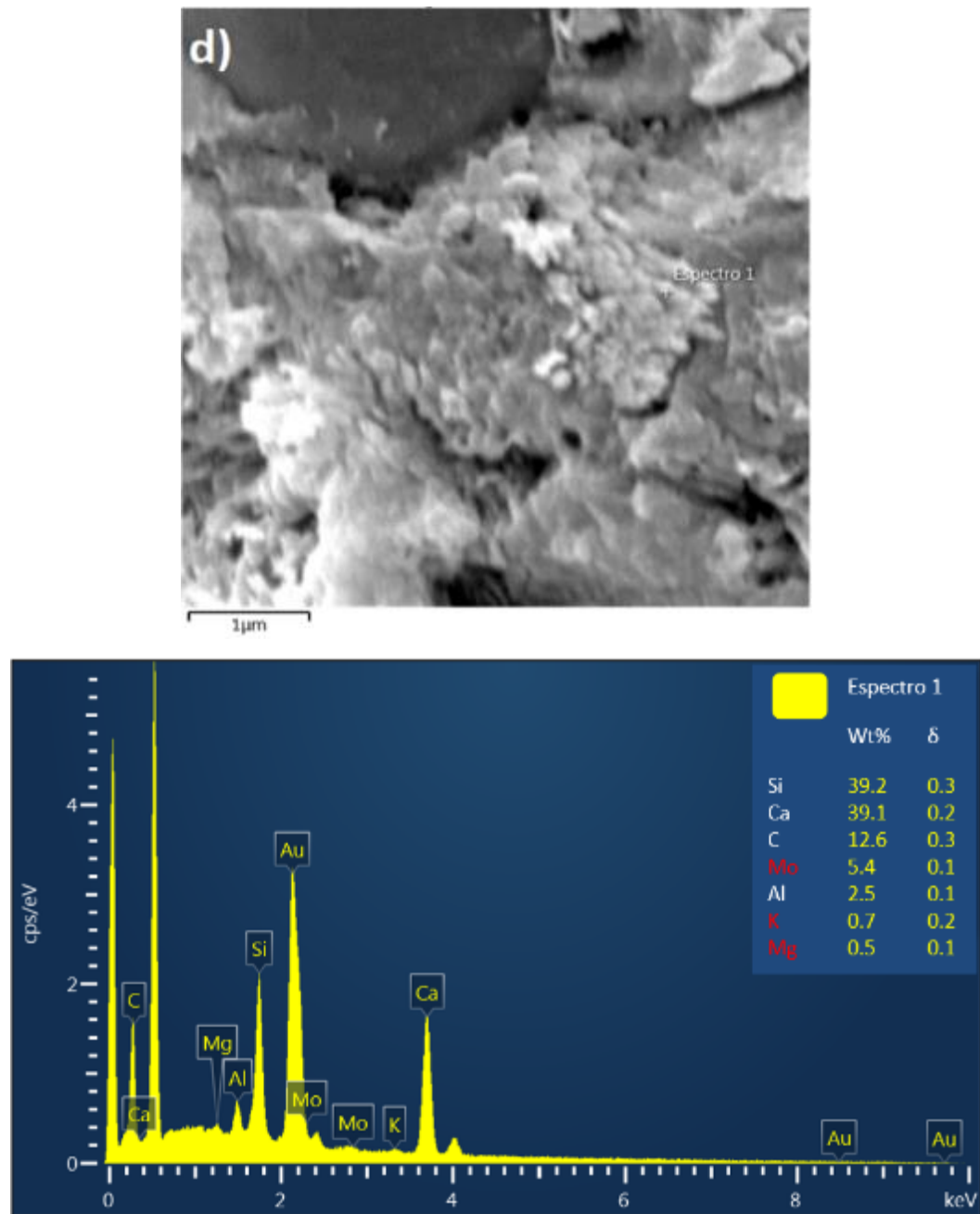
Fonte: O autor (2021)



Fonte: O autor (2021)



Fonte: O autor (2021)



Fonte: O autor (2021)

A partir dos dados de EDS associados à superfície dos concretos, a proporção de cálcio é semelhante em todas as amostras (média de 35,5%). Por sua vez, as proporções de silício e alumínio são distintas para esses materiais, corroborando com as análises obtidas pela técnica de FRX (Tabela 6). Por exemplo, a amostra de referência (Figura 8 (a)) possui em sua superfície 25,7% de silício, enquanto o concreto com sílica ativa (Figura 8 (b)) apresenta 40,2% de silício. Quanto maior a proporção de dióxido de silício nos materiais precursores, é esperado que haja uma maior quantidade de silício na superfície do material, o que aparentemente leva à baixa capacidade do material cimentício em absorver água. Por sua vez, os materiais com adição de

metacaulim (Figura 8 (c)) e cinza volante (Figura 8 (d)) possuem 37,6% e 39,2% de silício nas superfícies de suas amostras. Esses valores indicam que as superfícies dos materiais preparados com adições minerais são semelhantes entre si e, portanto, suas correspondentes capacidades de absorção de água são semelhantes. Porém, a baixa proporção de dióxido de silício na superfície da referência pode estar associada à sua maior capacidade de interagir com as moléculas de água, o que pode levar a maior capacidade do material em absorver água.

A partir da Figura 7, todas as amostras apresentaram a fase *CSH* devido à morfologia densa com formato aproximado de um “favo de mel”. Neste sentido, os valores da relação cálcio por sílica Ca/Si são: 1,23 para o concreto de referência (Figura 8 (a)), 0,88 para o concreto com sílica ativa (Figura 8 (b)), 0,95 para o concreto com metacaulim (Figura 8 (c)) e 0,99 para o concreto com cinzas volantes (Figura 8 (d)). Portanto, quando as adições minerais são incorporadas e são consideradas no processamento dos concretos, as relações entre o cálcio e o silício na superfície dos materiais, aparentemente, estão associadas à sua capacidade de absorver moléculas de água, o que indica que essa propriedade está sendo governada por essas razões em sua superfície.

É importante ressaltar que a atividade pozolânica modifica a microestrutura da matriz dos materiais com base cimentícias por meio de reações químicas entre a portlandita e o sistema pozolânico, que é um composto formado por produtos hidratados estáveis, como os silicatos de cálcio hidratados (*CSH*). Esse fenômeno leva ao refinamento dos poros dos concretos, o qual está associado ao refinamento da microestrutura devido à formação dos cristais do *CSH*.

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Para avaliar aspectos das estruturas cristalinas dos concretos, a Figura 9 apresenta os difratogramas dos materiais precursores e das misturas hidratadas ao longo de 91 dias.

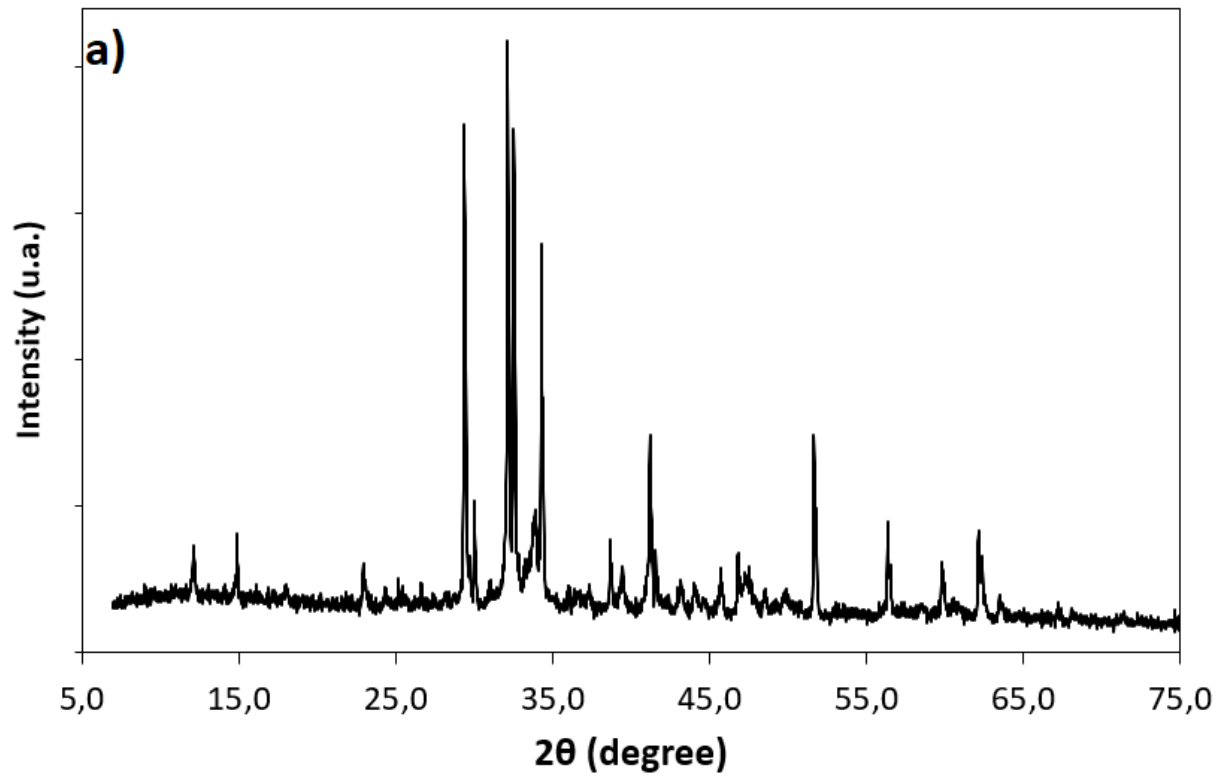
A partir das Figuras 9 (a), (b), (c) e (d), tanto as estruturas cristalinas quanto as fases amorfas dos principais componentes inorgânicos dos materiais investigados estão presentes. O cimento Portland (Figura 9 (a)) possui várias e complexas fases, nas quais os principais picos correspondentes surgem nas posições aproximadas: $12,1^\circ$ correspondente a fase $CaSO_4$ ($C\acute{S}$ pela nomenclatura do cimento); $29,4^\circ$ e $32,1^\circ$ correspondendo a fase $2CaO.SiO_2$ (C_2S); $30,0^\circ$ e $32,5^\circ$ estão associados à fase (C_3S); e os sinais a $33,5^\circ$ e $34,4^\circ$ correspondem as fases inorgânicas (C_3A e C_4AF), respectivamente. Todas as adições minerais das Figuras 9 (b), (c) e (d) (sílica ativa, metacaulim e cinzas volantes) exibiram fases amorfas, as quais podem ser identificadas pela

presença do halo-amorfo característico. Para esses sistemas inorgânicos, existem um grau de cristalinidade e amorfismo para cada amostra investigada, onde uma grande quantidade da fase amorfa em seu halo-amorfo foi detectada para a sílica ativa.

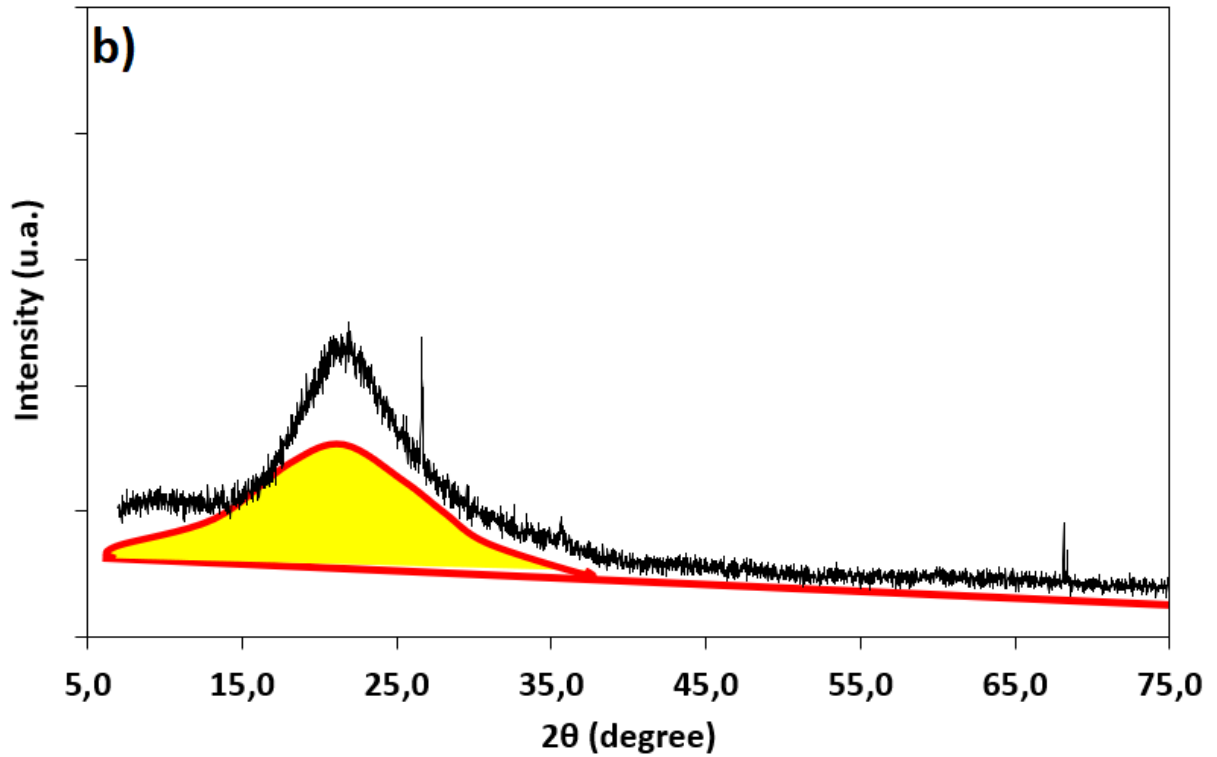
Quando os materiais são preparados, algumas fases perdem intensidade e outras se transformam em novas fases. Por exemplo, um pico característico na posição a $9,1^\circ$ grau, que está associado à formação da fase etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}$) foi identificado em todas as amostras (Figuras 9 (e), (f), (g) e (h)). Também foi verificada a presença de dois picos característicos nas posições a 18° e 34° graus, que correspondem aos picos característicos da fase portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Essas fases são formadas pela hidratação das fases precursoras presentes no cimento Portland, como os silicatos de cálcio $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) e $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S). A importante e complexa fase amorfa dos materiais à base de cimento *CSH* (silicato de cálcio hidratado), pode ser detectada nas posições entre 28° e 33° graus, como uma fase de caráter amorfo, porém associada com uma fase nanocristalina.

Quando as adições minerais de sílica ativa, metacaulim e cinzas volantes (Figuras 9 (f), (g) e (h)), são realizadas nas misturas de precursores dos concretos, comportamentos estruturais semelhantes são verificados. Por exemplo, todas as amostras apresentam as fases características quando comparadas ao sistema de referência, mas com perdas de intensidades em algumas fases. A fase portlandita também foi detectada nas posições características entre 18° e 34° . Os padrões de DRX dos concretos com adições minerais, também revelaram a formação da fase *CSH* nas posições características esperadas dos padrões de raios-X (28° e 33° graus). As adições minerais contribuem positivamente para a formação da fase *CSH*, quando as fases C_2S e C_3S são transformadas por processos de hidratação, gerando “subprodutos” da portlandita. Aparentemente, a presença das adições minerais nos materiais aumenta a formação da fase amorfa *CSH*. Isso porque as atividades pozolânicas dos sistemas minerais, nos quais seus principais componentes inorgânicos, como o dióxido de silício, são capazes de reagir interagindo com a fase portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Isto leva a formação da fase de silicato de cálcio hidratado. A habilidade dos sistemas minerais em interagir com a fase portlandita foi reportada por ^{165,140}. Além disso, a fase amorfa das amostras, aparentemente, afeta as interações entre os componentes desses materiais, onde ocorrem alterações nas redes cristalinas presentes nos concretos.

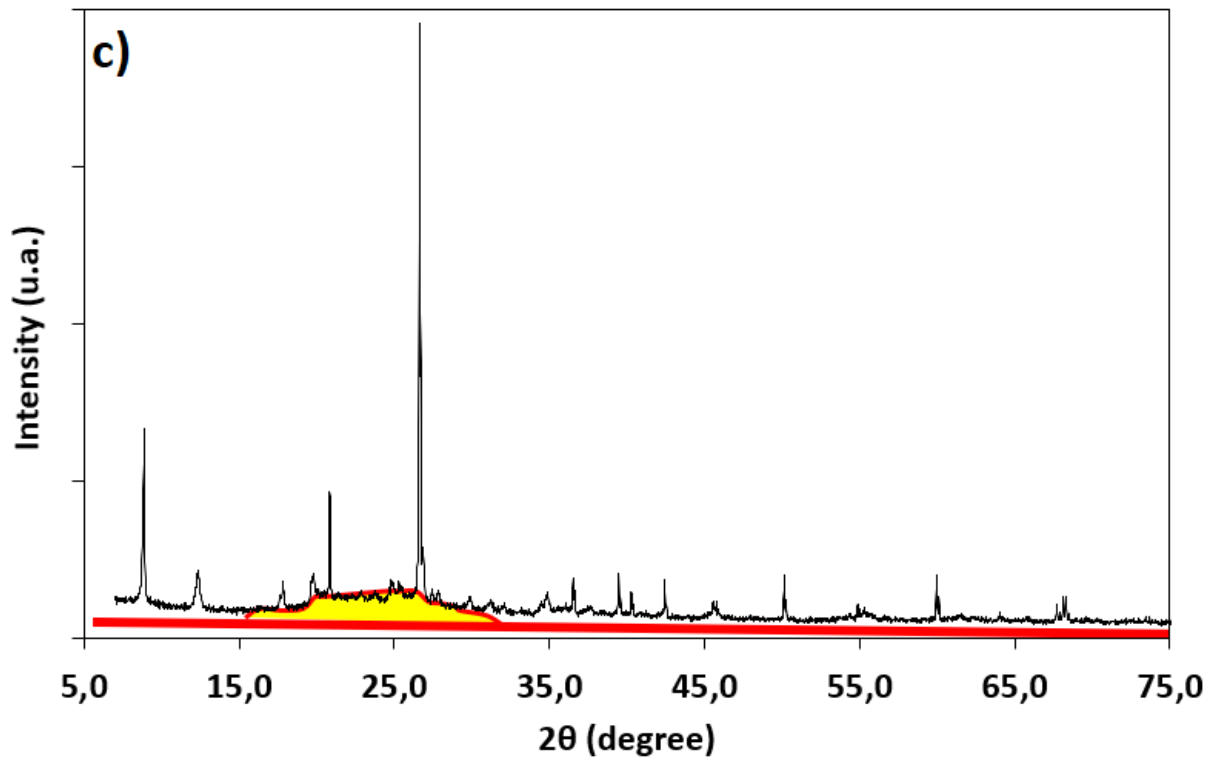
Figura 9 - Padrões de difração de raios-X dos materiais precursores e dos concretos.



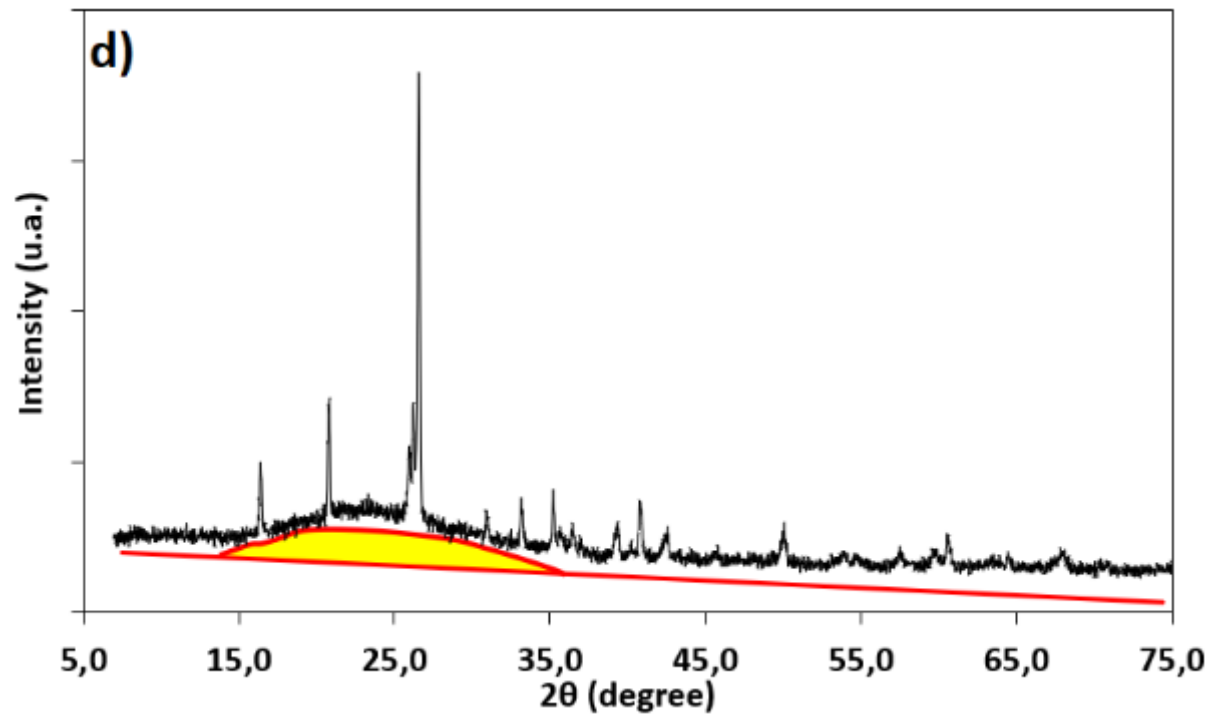
Fonte: O autor (2021)



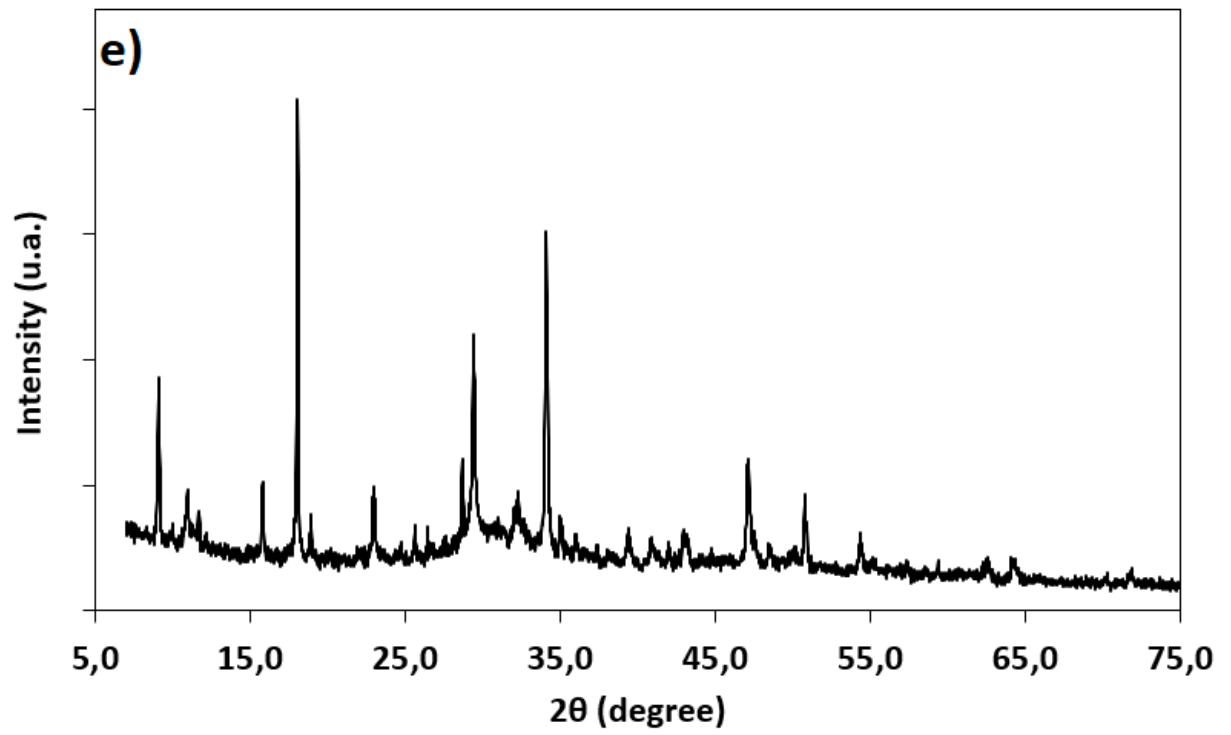
Fonte: O autor (2021)



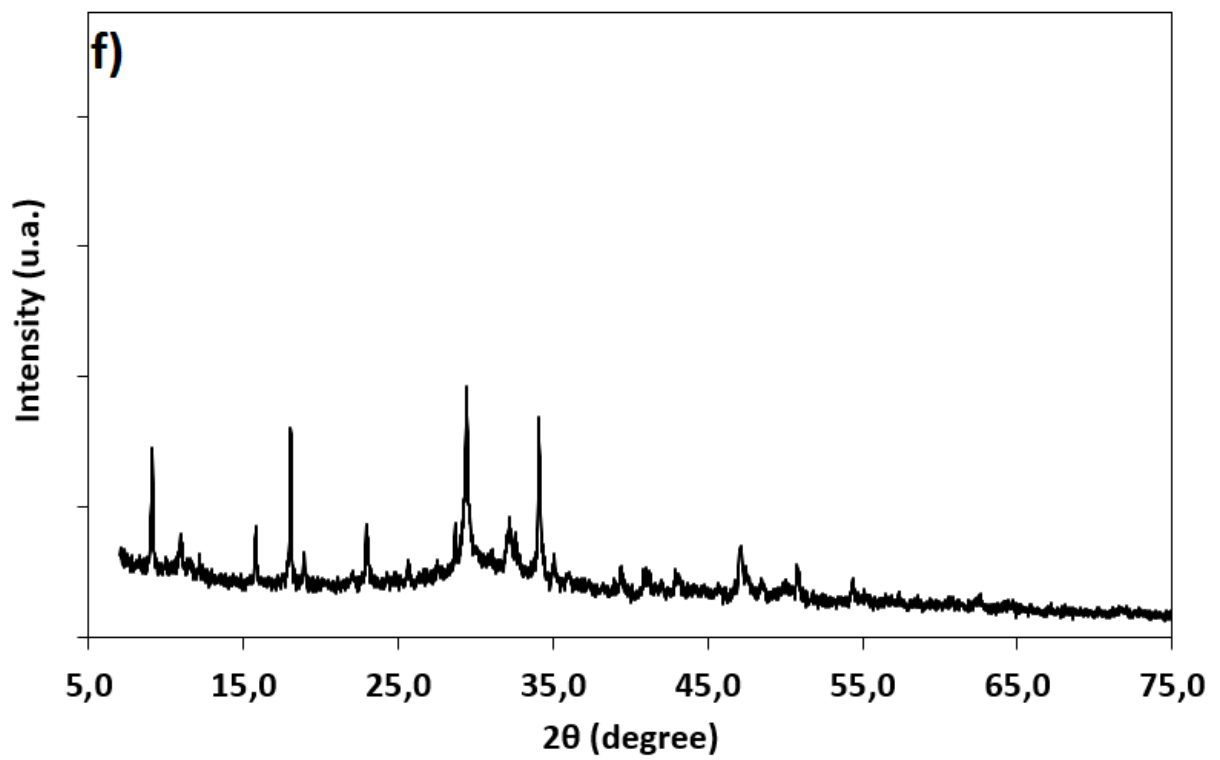
Fonte: O autor (2021)



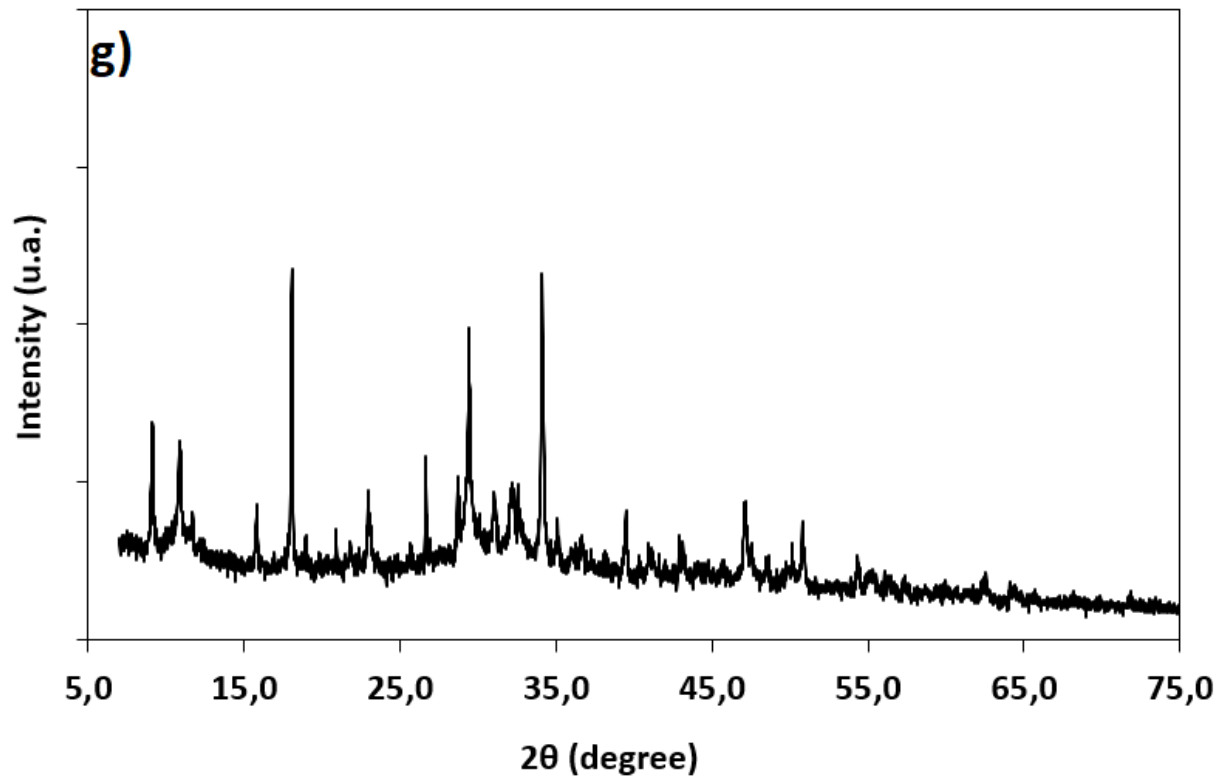
Fonte: O autor (2021)



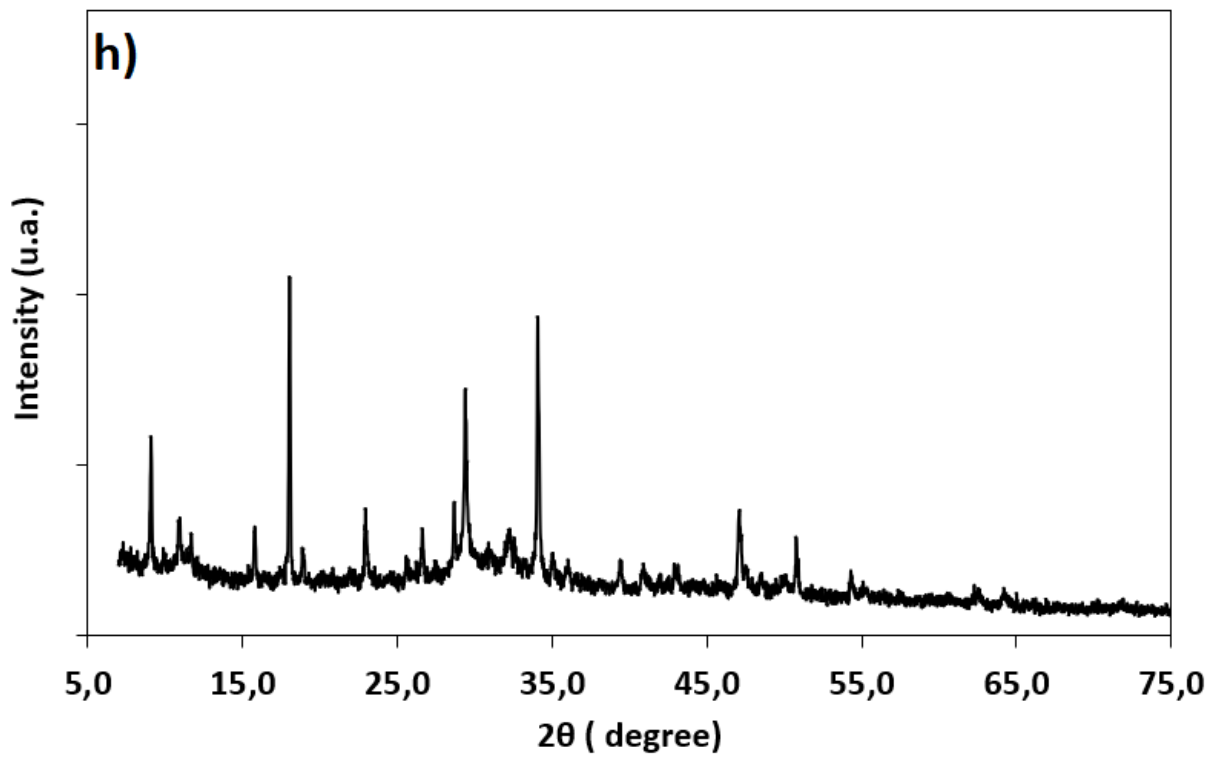
Fonte: O autor (2021)



Fonte: O autor (2021)



Fonte: O autor (2021)



Fonte: O autor (2021)

Posteriormente, considerando os padrões de difração de raios-X dos concretos preparados nesta parte do trabalho, as principais fases inorgânicas foram investigadas e quantificadas utilizando o refinamento *Rietveld*, como pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7 – Fases identificadas pelo refinamento de *Rietveld* dos concretos.

Tipo de concreto	#Código*	Fase Mineral	Fórmula Química	(%)
Referência	44-1481	Portlandita	Ca(OH)_2	25.30
	41-1451	Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	14.51
	05-0586	Calcita	CaCO_3	10.98
	49-1673	Silicato de cálcio	Ca_2SiO_4	3.87
	33-0306	Silicato cálcio hidratado	$\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O} / 1.5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	9.68
	41-0219	Cálcio aluminato e óxido carbonato hidratado	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} / 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	2.69
	14-0698	Sorosilicato mineral	$\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})18\text{Cl}$	5.06
	-----	Amorfismo	-----	27.91
Sílica Ativa	44-1481	Portlandita	Ca(OH)_2	9.61
	41-1451	Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	14.01
	14-0698	Sorosilicato mineral	$\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})18\text{Cl}$	4.29
	05-0586	Calcita	CaCO_3	10.18
	49-1673	Silicato de cálcio	Ca_2SiO_4	5.24
	33-0306	Silicato de cálcio hidratado	$\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O} / 1.5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	13.47
	41-0219	Cálcio aluminato e óxido carbonato hidratado	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} / 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	2.01
	-----	Amorfismo	-----	41.19
Metacaulim	14-0698	Sorosilicato mineral	$\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})18\text{Cl}$	5.31
	41-0219	Cálcio aluminato e óxido carbonato hidratado	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} / 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	3.12
	33-0306	Silicato de cálcio hidratado	$\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O} / 1.5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	11.30
	49-1673	Silicato de cálcio	Ca_2SiO_4	6.06
	05-0586	Calcita	CaCO_3	10.81
	41-1451	Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	14.55

	44-1481	Portlandita	Ca(OH)_2	9.68
	86-1560	Quartzo	SiO_2	0.62
	-----	Amorfismo	-----	37.55
Cinza Volante	14-0698	Sorosilicato mineral	$\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_{18}\text{Cl}$	5.58
	41-0219	Cálcio aluminato e óxido carbonato hidratado	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} / 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	2.69
	33-0306	Silicato de cálcio hidratado	$\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O} / 1.5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	12.50
	49-1673	Silicato de cálcio	Ca_2SiO_4	3.97
	05-0586	Calcita	CaCO_3	11.34
	41-1451	Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	15.96
	44-1481	Portlandita	Ca(OH)_2	11.66
	86-1560	Quartzo	SiO_2	0.38
	-----	Amorfismo	-----	35.92

*Os códigos podem ser acessados em arquivos do tipo PDF (*Powder Diffraction File*).

De acordo com a Tabela 7, as identificações dos picos dos padrões de difração de raios-X dos concretos, foram geradas as simbologias abaixo descritas. Estas simbologias tiveram como objetivo principal, a real localização eficiente nos difratogramas, dos picos característicos das fases cristalinas apresentadas na Tabela 7. A seguir as simbologias são detalhadas:

♠ PDF 44-1481 Ca(OH)_2 (Portlandita)

◇ PDF 41-1451 $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (Etringita)

○ PDF 05-0586 CaCO_3 (Calcita)

● PDF 49-1673 Ca_2SiO_4 (Silicato de cálcio)

△ PDF 33-0306 $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O} / 1.5\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Silicato de cálcio hidratado)

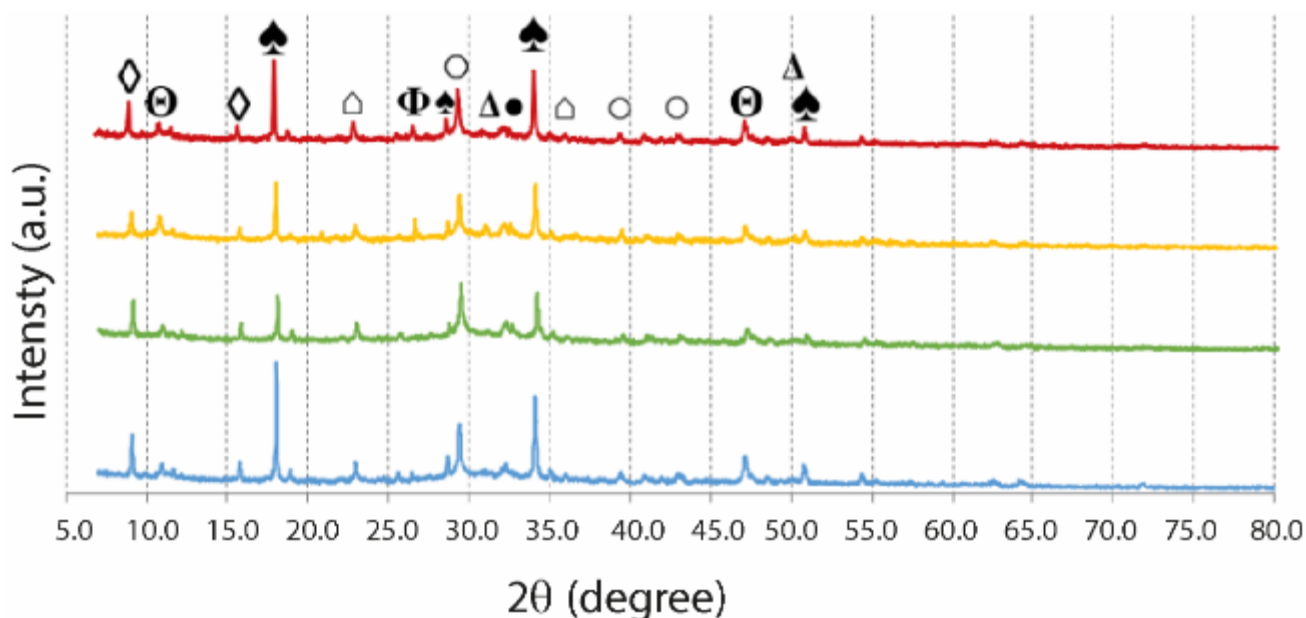
△ PDF 41-0219 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} / 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (Aluminato)

⊖ PDF 14-0698 $\text{Al}_{13}\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_{18}\text{Cl}$ (Sorosilicato mineral)

Φ PDF 86-1560 SiO_2 (Quartzo)

A Figura 10 apresenta os picos característicos dos padrões de DRX, os quais foram localizados e compilados para todas as amostras de concretos preparadas com adições minerais.

Figura 10 - Picos característicos dos Padrões de difração de raios-X dos materiais cimentícios, (referência (azul) e com adições de sílica ativa (verde), metacaulim (amarelo) e cinzas volantes (vermelho).



Fonte: O autor (2021)

A partir da Figura 10, é possível observar a formação da fase etringita no pico em 9.1° , para todas as amostras, bem como os picos característicos da Portlandita aos 18° e 34° . Porém, as intensidades dos picos são variáveis (Portlandita aos 18° e 34°), em particular para as amostras referência. Também foi identificada a fase quartzo cristalino em seu pico característicos aos 26.5° , para os concretos com metacaulim e cinza volante. Foram identificadas aos 29° picos característicos da calcita para todas as amostras, e entre 28° e 33° foram identificadas as fases do silicato de cálcio hidratado e silicato de cálcio.

A partir da Tabela 7, foram identificadas informações estruturais, principalmente, pela quantidade significativa de sistemas amorfos formados após 91 dias de cura. Os ambientes em que as amostras foram armazenadas até o momento das análises, aos 91 dias, foram ambientes controlados para todas as amostras sem nenhum tipo de distinção. Também foi observado que os valores da fase de calcita na posição em (29° graus) para todas as amostras, os quais são semelhantes. Ao ser considerada a fase da etringita na posição aos ($9,1^\circ$ graus), verificou-se que todas as amostras apresentaram valores semelhantes, onde as quantidades de gesso presente no cimento Portland são semelhantes. As adições minerais não levaram à formação de outras fases da etringita em tempos de cura tardia, o que torna sob o ponto de vista da durabilidade algo bastante interessante. Isso porque a etringita quando formada tardiamente (do inglês *Delayed*

Etringite Formation - DEF), gera uma tendência danosa as estruturas em concreto armado, provocando a denominada etringita tardia (DEF). Assim, pesquisadores reportaram que a formação da etringita tardia decorre de expansões e fissuração do concreto, as quais estão associadas à formação retardada da etringita mineral.

Nos concretos preparados com adições minerais de metacaulim e cinza volante, foram identificadas as fases cristalinas de quartzo (SiO_2) na posição em ($26,5^\circ$ graus). Esses resultados estão de acordo com as análises realizadas anteriormente pela técnica FRX, onde essas duas amostras apresentaram elevados teores de dióxido de silício (SiO_2), 63,92% e 70,11% respectivamente. Isso evidencia que o dióxido de silício está presente com seu arranjo estrutural em seu estado cristalino. Porém, foi identificado que o concreto com sílica ativa (95,56%) não apresentou a fase quartzo cristalina. Esse aspecto revela que a sílica ativa adicionada é um sistema predominantemente amorfo.

Todas as amostras com adições minerais obtidas aumentaram a proporção da fase amorfa (média de 38,22% das fases amorfas) quando comparadas ao material de referência (27,91% da fase amorfa), ou seja, houve um aumento de 37% na proporção das fases amorfas. Isso indica que as adições minerais intensificaram a ocorrência desta fase quando comparadas com os dados de referência. Também foi verificado que todas as amostras com adições minerais apresentaram menor quantidade de fase portlandita nas posições (18° e 34° graus). Isso aparentemente ocorreu porque a fase portlandita foi consumida pelas adições minerais gerando as reações pozolânicas, que são consequências diretas quando as proporções das fases amorfas são intensificadas.

Posteriormente, foi verificado que existem correlações entre as fases amorfas nos concretos com a capacidade de absorção de água, onde o melhor desempenho nessas propriedades foi verificado para as amostras que apresentaram as maiores proporções das fases amorfas. A quantificação das fases amorfas detectadas a partir do DRX, é necessária para identificar os efeitos das diferentes adições minerais nas reações pozolânicas e na extensão da hidratação de materiais à base de cimento ao longo do tempo, com a formação de fases importantes, tais como a fase *CSH* (28° a 33° graus).

Também foi observado que as fases amorfas detectada nas amostras indicam que a extensão da formação de *CSH* estão relacionadas com o uso de diferentes materiais cimentícios suplementares (SCMs), ou seja, as adições minerais. As amostras dos concretos de referência e com adições de cinza volante, metacaulim e sílica ativa, apresentaram suas respectivas fases amorfas (27.91, 35.92, 37.55 e 41.19) distintas conforme o refinamento da Tabela 7, o que pode

afetar as propriedades mecânicas. No caso, é esperado que as adições minerais intensifiquem as fases amorfas, melhorando seu desempenho mecânico, como será discutido na próxima seção.

Finalmente, um aspecto importante é o efeito *filler*, que é responsável por dispersões dos grãos de cimento no estado fresco, aumentando o contato superficial das fases anidras com a água de acordo com ¹⁶⁶. Este efeito ocorre devido à interação entre fases amorfas nos materiais e a fase da portlandita formada pela hidratação dos sistemas alita (C_3S) e belita (C_2S). Níveis elevados de adições minerais podem consumir a portlandita presente na matriz cimentícia e aumentar a possibilidade de carbonatação do concreto, que pode levar a redução da vida útil de estruturas, por exemplo, estruturas de concreto armado. Portanto, adições minerais atuam por meio de reações pozolânicas no refinamento da microestrutura, onde cristais de *CSH* secundários diminuem o diâmetro médio dos poros da matriz cimentícia. No entanto, esse fenômeno não ocorre de forma expressiva e singular para efeito de refinamento da microestrutura, e sim estão associados aos efeitos filler. Levando em consideração o efeito filler, associado as reações pozolânicas, ambos provocados pelas adições minerais, os quais melhoram as propriedades do concreto incluindo propriedades associadas à durabilidade das estruturas de concreto armado.

5.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS E ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS

As Tabelas 8 e 9 demonstram os valores médios das resistências à compressão axial e resistências à tração dos concretos estudados na presente pesquisa, considerando os seguintes tempos de cura: 28, 63, 91, e 365 dias. Para cada valor foram consideradas as médias dos valores obtidos a partir de ensaios de seis corpos de prova.

Tabela 8 – Valores médios da resistência à compressão axial dos concretos.

Tipo de concreto	Resistência média a compressão axial $\pm$ desvio Padrão (MPa)			
	28 dias	63 dias	91 dias	365 dias
Referência	45.45 $\pm$ 0.95	48.01 $\pm$ 1.40	50.14 $\pm$ 0.89	58.53 $\pm$ 2.11
Sílica Ativa	72.04 $\pm$ 5.86	71.67 $\pm$ 3.37	75.09 $\pm$ 2.54	73.63 $\pm$ 3.06
Metacaulim	62.71 $\pm$ 5.14	64.95 $\pm$ 2.30	59.72 $\pm$ 6.22	62.86 $\pm$ 1.79
Cinza Volante	63.29 $\pm$ 1.00	65.42 $\pm$ 1.35	65.01 $\pm$ 3.42	63.34 $\pm$ 1.57

Fonte: O autor (2021)

Tabela 9 – Valores médios da resistência à tração dos concretos.

Tipo de concreto	Resistência média a tração $\pm$ desvio Padrão (MPa)			
	28 dias	63 dias	91 dias	365 dias
Referência	5.04 $\pm$ 0.59	5.34 $\pm$ 0.73	5.13 $\pm$ 0.75	5.47 $\pm$ 0.47
Sílica Ativa	7.11 $\pm$ 0.93	7.17 $\pm$ 0.34	7.51 $\pm$ 0.20	6.53 $\pm$ 0.31
Metacaulim	6.27 $\pm$ 0.51	6.50 $\pm$ 0.23	5.97 $\pm$ 0.62	6.29 $\pm$ 0.18
Cinza Volante	6.33 $\pm$ 0.10	6.54 $\pm$ 0.13	6.50 $\pm$ 0.34	6.33 $\pm$ 0.16

Fonte: O autor (2021)

A partir da Tabela 8 todos os materiais preparados com adições minerais exibiram um aumento da resistência à compressão axial quando comparado com as amostras de referência. Por exemplo, ao considerar um tempo de cura de 28 dias, os concretos com metacaulim e cinza volante aumentaram, respectivamente, 38% e 39% quando comparados à referência. Uma intensificação de 59% foi obtida quando a sílica ativa foi utilizada. Este comportamento mecânico também foi verificado ao longo de um ano. Aos 365 dias, a resistência à compressão axial média das amostras com adições de sílica ativa, metacaulim e cinzas volantes em comparação com as amostras de referência sofreram intensificações nas suas resistências a compressão axial em 26%, 7% e 8%, respectivamente.

A partir da Tabela 9, as médias das resistências à tração das amostras com adições minerais em relação as amostras de referência também foram intensificadas. Por exemplo, após 63 dias, a adição de sílica ativa, metacaulim e cinza volante aos concretos aumentou a resistência à tração em comparação com as amostras de referência em 34%, 22% e 22%, respectivamente. Aos 365 dias, as intensificações na resistência à tração das amostras com adições minerais foram de 19%, 15% e 16%, quando foram utilizados a sílica ativa, metacaulim e cinzas volantes respectivamente.

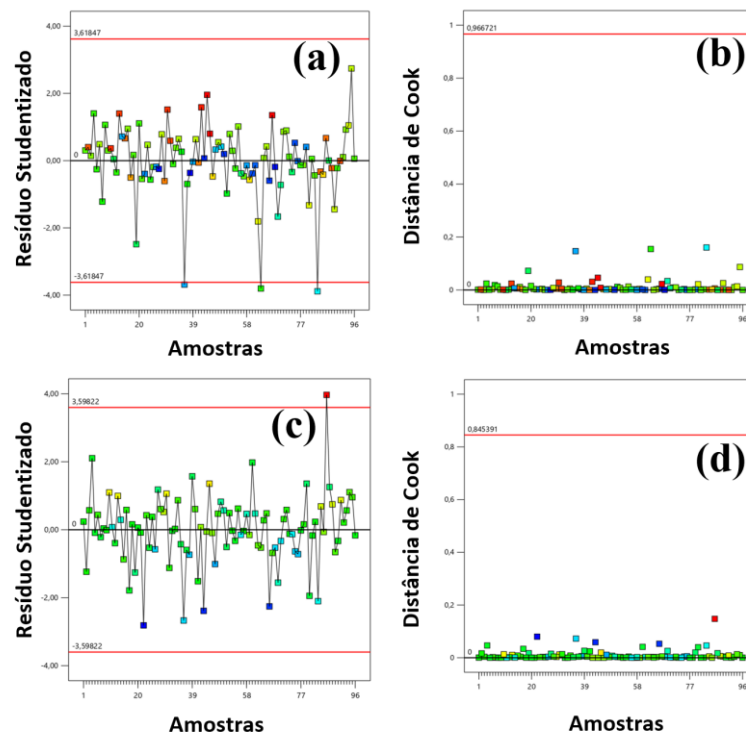
Ao considerar a resistência à compressão axial e a resistência à tração dos concretos, a sílica ativa levou aos maiores desempenhos mecânicos quando comparados aos comportamentos exibidos para os materiais com adição de metacaulim e cinza volante. Além disso, a formação do *CSH* e o efeito físico do refinamento dos poros, são observados através da absorção capilar e resistência mecânica, os quais podemos correlacioná-los com a quantidade da fase amorfa observadas no refinamento Rietveld (Tabela 7) das amostras.

As contribuições para os desempenhos mecânicos de concretos, podem eventualmente extrapolar as análises focadas na durabilidade. Por exemplo, ao considerar ataques de espécies externas, como íons cloreto, em estruturas de concreto armado, a contribuição do refinamento dos poros implica em dificultar a passagem desses ataques externos. Um outro aspecto está relacionado ao fato das reações pozolânicas ao longo do tempo, onde as reações pozolânicas, aparentemente, afetam positivamente as resistências mecânicas ao longo do tempo.

Para elucidar outros aspectos que podem estar associados ao impacto das adições minerais consideradas nessa pesquisa, foram realizadas análises quimiométricas. Os experimentos das propriedades mecânicas foram realizados de forma sistemática onde cada um dos quatro tipos de concretos foram avaliados em quatro intervalos de cura. 16 ensaios foram realizados 6 vezes totalizando um universo de 96 amostras. Essas amostras dos materiais cimentícios, foram submetidas a ensaios de resistência à compressão axial e resistência à tração. Com a utilização dos valores medidos nos ensaios mecânicos foram construídos dois modelos, um para cada tipo de teste, os quais foram submetidos individualmente ao teste estatístico de análise de variância (ANOVA). Os testes de hipótese foram calculados para cada modelo usando os valores críticos de “F” e a relação quadrática média entre o parâmetro e o erro do modelo. A análise quimiométrica indicou que os parâmetros de tempo e a interação entre o tempo e o tipo de concreto afetam significativamente os valores de resistência à compressão axial.

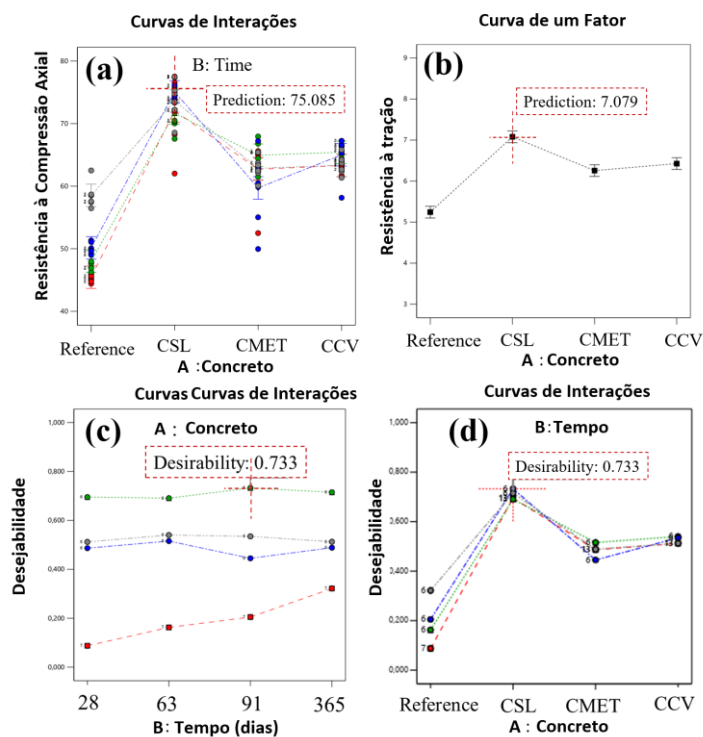
A partir de uma avaliação pela perspectiva ANOVA, apenas os parâmetros significativos foram incluídos no modelo, cuja adições estudadas podem ser inspecionadas visualmente na Figura 11. Três amostras ultrapassaram os limites estabelecidos pelo teste “t” para as adições do modelo construído, duas para a resistência à compressão axial e uma para a resistência à tração. Essas amostras são indicadas como pontos fora da curva, mas quando a distância de Cook foi analisada, pode-se perceber que nenhum outlier está presente no modelo. Portanto, nenhuma amostra foi excluída do modelo construído. Esta situação é comum no teste “t” quando o desvio padrão geral do modelo é pequeno, o que aumenta os valores padronizados das adições. Um perfil homocedástico foi verificado, o que indica que ambos os modelos estão bem ajustados.

Figura 11 - Distâncias de Cook calculadas para resistência à compressão axial (a, b) e resistência à tração (c, d) dos concretos.



Fonte: O autor (2021)

Figura 12 - Gráfico de interação para resistência à compressão axial (a), gráfico de um fator para resistência à tração (b), gráfico de interação de desejabilidade para tempo (c) e tipo de concreto (d).



Fonte: O autor (2021)

Por outro lado, a partir das Figuras 12 (a) e (b), o concreto com adição de sílica ativa exibiu uma maior resistência axial à compressão e à tração destacada pelo modelo construído. Portanto, quando ambas as respostas foram avaliadas na função desejabilidade (Figura 12 (d)) o concreto com adição de sílica ativa também apresenta as maiores propriedades mecânicas. Além disso, a Figura 12 (c) mostra que a referência (●) aumenta a resistência ao longo do tempo, enquanto os outros materiais à base de cimento são mais invariáveis. O concreto com sílica ativa (●) na Figura 12 (c)) exibiu as maiores propriedades mecânicas em 91 dias, resultando em valores de $75,085 \pm 2,535$ MPa e $7,079 \pm 0,202$ MPa para a resistência à compressão axial e resistência à tração respectivamente. Ao ser considerado os quatro tipos de concretos estudados nessa pesquisa, enquanto os preparados com sílica ativa apresentam as maiores propriedades mecânicas e os de referência as mais baixas, ambos os materiais com metacaulim e cinza volante apresentaram resistências intermediárias e comportamentos semelhantes no tempo comprovados estatisticamente pelo intervalo de confiança com significância de 0,05.

Por fim, a primeira etapa dessa pesquisa, comprova a hipótese da influência direta da formação microestrutural, através de arranjos estruturais a nível molecular, nas propriedades dos materiais, e que a eficiência demonstrada através dos materiais mais puros ocorre pela capacidade de interação, com consequência na formação mais eficiente das fases *CSH*. Com isso, as propriedades mecânicas se tornam mais eficientes para esses materiais, bem como, as demais propriedades demonstradas pelos exemplares com adições de sílica ativa.

Este trabalho foi publicado no periódico *Journal of Building Engineering* e pode ser acessado no link:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S235271022100214X?via%3Dihub>

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

“Uma perspectiva Química e dos Riscos à Saúde da utilização de resíduos agroindustriais nas propriedades micro e macroscópicas de concretos”

Neste capítulo, foi avaliado o impacto da presença de adições suplementares do tipo cinzas do bagaço da cana-de-açúcar. Estas, ainda não são comercialmente disponibilizadas como os materiais estudados no capítulo anterior. Dois tipos de cinzas do bagaço da cana-de-açúcar (SBA I e SBA II) foram considerados, e avanços químicos foram realizados no que diz respeito ao impacto a reatividade química de concretos preparados com estes materiais. Além disso, neste capítulo também será abordada uma perspectiva inovadora sobre a utilização dessas cinzas em relação aos riscos à saúde dos profissionais que podem utilizar este material em escala de construção. Pela perspectiva das propriedades microscópicas, análises de MEV foram realizadas para que aspectos químicos pudessem ser avaliados. Finalmente, em relação às propriedades macroscópicas, mais uma vez a Quimiometria foi utilizada como estratégia para avaliar parâmetros associados à performance mecânica dos concretos.

6.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA HIDRATAÇÃO DOS CONCRETOS

Para elucidar os efeitos do acréscimo da adição dos resíduos (cinzas do bagaço da cana-de-açúcar) nas propriedades termodinâmicas das reações de hidratação do cimento Portland foi utilizada a espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX). A Tabela 10 mostra os dados de FRX dos principais compostos inorgânicos presentes nos sólidos precursores utilizados na preparação dos concretos.

Tabela 10 – Dados de FRX dos principais compostos inorgânicos do cimento Portland tipo III (CP-V) e das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar tipo I (SBA I) e tipo II (SBA II).

Composto Inorgânico	Material Precursor		
	CP-III	SBA I	SBA II
CaO (%)	61.843	7.184	2.771
SiO ₂ (%)	22.284	43.583	71.061
Fe ₂ O ₃ (%)	4.442	2.864	2.252
Al ₂ O ₃ (%)	3.823	1.894	4.734
MgO (%)	1.823	4.852	2.433
K ₂ O (%)	0.364	6.491	2.952

Fonte: O autor (2021)

A partir da Tabela 10 é possível verificar que o cimento Portland, bem como, ambas as adições das amostras SBA I e SBA II são compostas, essencialmente, por óxido de cálcio e dióxido de silício. A soma das proporções de óxido de cálcio e dióxido de silício totaliza 84,12% da composição química do cimento, portanto esses dois óxidos têm papel fundamental nas reações químicas envolvendo a hidratação do material. Em conjunto, o óxido de cálcio e o dióxido de silício representam um percentual expressivo na composição química total do cimento. Além disso, 10,44% da composição química é constituída dos seguintes óxidos inorgânicos: óxido de ferro, óxido de alumínio, óxido de magnésio e óxido de potássio. Este último é um composto inorgânico bastante reativo de acordo com ¹⁶⁷.

O valor da perda ao fogo do cimento utilizado foi de 6%, onde esse valor é a quantidade de massa perdida quando o cimento Portland está sob condições de combustão. Essa perda para o fogo está associada com a descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO_3). Os mesmos compostos óxidos foram identificados em ambas as cinzas, SBA I e SBA II. No entanto, o SiO_2 é o componente majoritário para ambas as amostras respectivamente (43,58% do SBA I e 71,06% do SBA II). Porém, é importante ressaltar que a adição da SBA I e da SBA II na mistura de concreto levou a um incremento na quantidade dos compostos K_2O .

A partir dos resultados da FRX (Tabela 10), como também a partir das quantidades experimentais dos materiais precursores utilizados, é possível avaliar as propriedades termodinâmicas das reações complexas de hidratação associadas ao seu processamento. Devido à natureza química do conjunto de compostos óxidos apresentados na Tabela 10, foi considerado que as principais reações de hidratação ocorrem entre a água e os seguintes sistemas: CaO ; MgO e K_2O . Os demais compostos, geralmente, não tendem a ser transformados pelo processamento do material de acordo com ⁶⁷.

Assim, são apresentadas na Tabela 11 os valores das propriedades termodinâmicas da energia de Gibbs ($\Delta_r G$), entalpia ($\Delta_r H$) e da contribuição da entropia ($-\text{T}\Delta_r S$) para a espontaneidade das reações de hidratação. Todos os dados termodinâmicos das reações de hidratação foram considerados a uma temperatura de 298,15 K.

Tabela 11 – Propriedades termodinâmicas das reações de hidratação associadas ao processamento dos concretos.

	Reações de Hidratação	$\Delta_r G$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r H$ (kJ.mol ⁻¹)	$-T\Delta_r S$ (kJ.mol ⁻¹)
CP-V	6.88 CaO(s) + 0.28 MgO(s) + 0.02 K ₂ O(s) + 16.65 H ₂ O(l) → 6.88 Ca(OH) ₂ (s) + 0.28 Mg(OH) ₂ (s) + 0.04 KOH(s) + 9.45 H ₂ O(l)	-400.3	-455.9	+55.6
SBA-I	7.00 CaO(s) + 0.40 MgO(s) + 0.09 K ₂ O(s) + 16.65 H ₂ O(l) → 7.00 Ca(OH) ₂ (s) + 0.40 Mg(OH) ₂ (s) + 0.18 KOH(s) + 9.07 H ₂ O(l)	-399.2	-457.3	+58.1
SBA-II	6.93 CaO(s) + 0.34 MgO(s) + 0.05 K ₂ O(s) + 16.65 H ₂ O(l) → 6.93 Ca(OH) ₂ (s) + 0.34 Mg(OH) ₂ (s) + 0.10 KOH(s) + 9.28 H ₂ O(l)	-399.4	-456.1	+56.7

Fonte: O autor (2021)

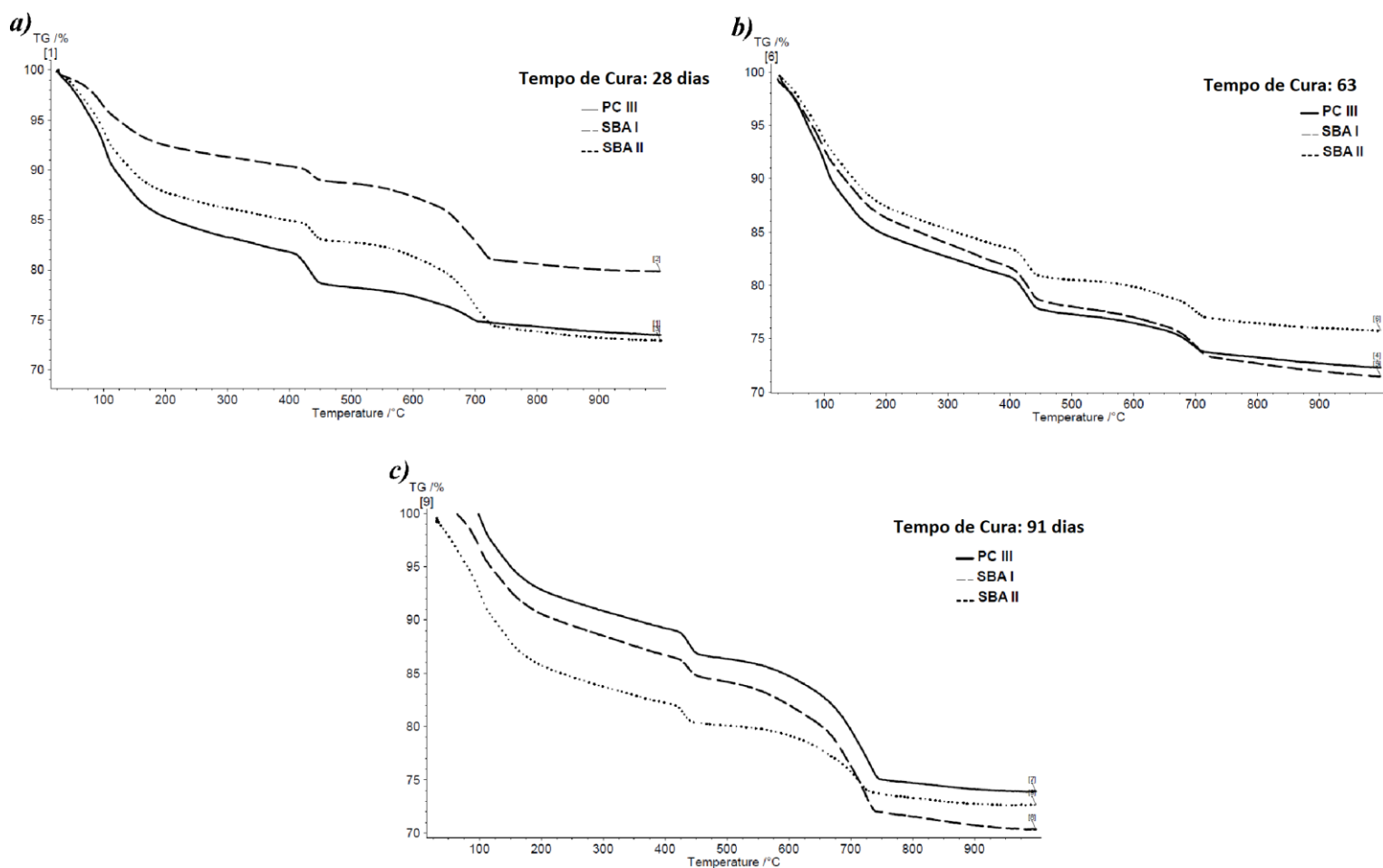
A partir da Tabela 11, as propriedades termodinâmicas são governadas principalmente pela hidratação do óxido de cálcio, conforme reportado na literatura ⁶⁷. No entanto, a presença dos materiais cimentícios suplementares (SCMs) SBA I e SBA II leva ao aumento da quantidade de óxido de magnésio e de óxido de potássio nos concretos. Apesar disso, a constante de equilíbrio K, de hidratação de óxido de cálcio, indica que as reações são fortemente deslocadas para a formação de hidróxido de cálcio ($\Delta_r G \sim -57.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $K \sim 1 \times 10^{10}$), ⁶⁷. Além disso, ambas as reações de hidratação $\text{MgO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$ ($\Delta_r G \sim -27.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $K \sim 5 \times 10^4$), e $\text{K}_2\text{O(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{KOH}$ ($\Delta_r G \sim -130.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $K \sim 7 \times 10^{22}$) também apresentam propriedades físico-químicas que indicam o produto como a forma preferencial. Portanto, a conversão dos compostos óxidos CaO, MgO e K₂O em suas correspondentes formas de hidróxidos são termodinamicamente favoráveis a ocorrer. Embora os sistemas SBA-I e SBA-II aumentem a presença de compostos inorgânicos reativos nas composições do concreto, as propriedades termodinâmicas de suas reações de hidratação, por uma perspectiva molecular, não são afetadas de forma significativa.

6.2 ANÁLISES TÉRMICAS

É possível observar que as análises termogravimétricas (TGA) podem ser utilizadas para revelar aspectos associados à perda de massa dos materiais precursores e dos concretos, quando há aumento da temperatura de acordo com ^{168,169}. A Figura 13 apresenta os resultados das análises térmicas (TG) dos concretos, como também do cimento Portland, do tipo III (PCIII), e dos sistemas SBA I e SBA II. As análises de TG foram realizadas, considerando os tempos de cura de 28 dias, 63 dias e 91 dias.

A partir de análises termogravimétricas ¹⁴⁰, é possível determinar o teor de água quimicamente combinada de todos os compostos hidratados de materiais cimentícios. Assim, na presente qualificação, foi identificada a formação de fases hidratadas nos concretos, bem como, foi possível observar o consumo da fase Portlandita pelas reações com as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar. Além disso, é possível observar nas termoanálises as semelhantes características de cada fase¹⁰⁰.

Figura 13 - Análises TG dos materiais precursores sólidos PC III, SBA I e SBA II, onde foram utilizados os seguintes tempos de cura: (a) 28, (b) 63 e (c) 91 dias.



Fonte: O autor (2021)

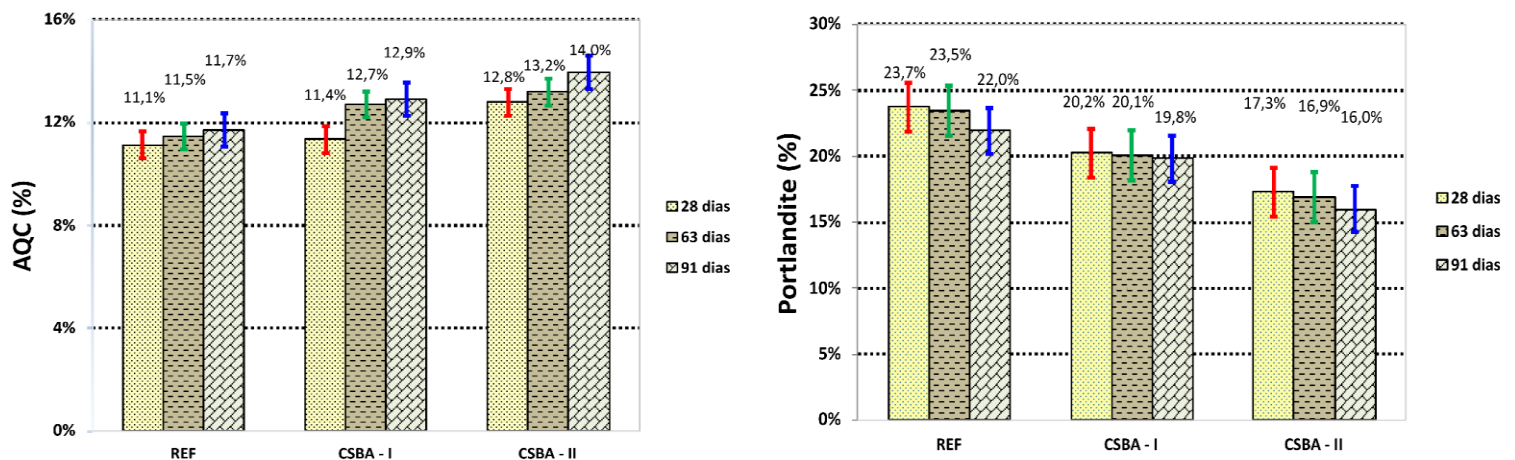
A partir da Figura 13, também foi possível observar as perdas das massas ocorridas ao longo do aumento de temperatura, em especial entre 400°C e 450°C com a decomposição da fase portlandita.

Através das transformações estruturais endotérmicas ($\Delta_r H > 0$) e exotérmicas ($\Delta_r H < 0$) é possível realizar uma análise quantitativa de acordo com ¹⁷⁰. Assim, foram realizadas análises nas pastas aos 28, 63 e 91 dias através dos cálculos estequiométricos e quantificando os teores

de compostos hidratados formados, como também o teor de portlandita remanescente na matriz hidratada e o teor de carbonato de cálcio.

A Figura 14 apresenta os resultados globais das análises termogravimétricas dos concretos, como também mostra o teor de água quimicamente combinada (AQC) relacionada à formação de *CSH*, das fases aluminato, do hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ e o teor de carbonato de cálcio (CaCO_3). Todos estes valores foram quantificados através das equações reportadas por ¹⁴⁰.

Figura 14 - Teor de água quimicamente combinada (AQC) e da Portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$.



Fonte: O autor (2021)

Por sua vez, a Tabela 12 mostra os resultados obtidos após os cálculos estequiométricos dos compostos hidratados analisados.

Tabela 12 – Perdas de massa, quantidade de (AQC, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaCO}_{3\text{real}}$ e massa residual).

Concreto	Cura	AQC (%)	H ₂ O (%) (Perda de massa)	Ca(OH) ₂	CO ₂ (%) (Perda de massa)	CaCO _{3real}	ACQ Total (%) (Perda de massa 100 a 600°C)	Massa Residual
PC III	28 dias	11.12	3.10	23.72	3.94	12.27	16.18	73.4
SBA – I		11.35	2.86	20.24	10.79	5.89	14.21	73.2
SBA – II		12.79	2.84	17.33	8.12	2.09	15.63	72.9
Concreto	Cura	AQC (%)	H ₂ O (%) (Perda de massa)	Ca(OH) ₂	CO ₂ (%) (Perda de massa)	CaCO _{3real}	ACQ Total (%) (Perda de massa 100 a 600°C)	Massa Residual
PC III	63 dias	11.47	3.28	23.47	8.17	10.78	16.77	71.0
SBA – I		12.70	3.08	20.09	3.97	4.02	15.78	71.8
SBA – II		13.18	2.58	16.87	3.71	3.43	15.76	75.7
Concreto	Cura	AQC (%)	H ₂ O (%) (Perda de massa)	Ca(OH) ₂	CO ₂ (%) (Perda de massa)	CaCO _{3real}	ACQ Total (%) (Perda de massa 100 a 600°C)	Massa Residual
PC III	91 dias	11.70	2.31	21.96	11.32	14.94	16.08	68.1
SBA – I		12.91	1.89	19.82	12.74	12.59	14.80	68.6
SBA – II		13.95	1.87	15.97	6.52	7.55	15.82	72.7

Fonte: O autor (2021)

Foi reportado que a evolução da hidratação do cimento leva a intensificação da fase portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ à medida que os materiais precursores dos concretos são hidratados ao longo do tempo¹⁰⁰. Os autores também reportaram que existe um aumento do teor de água quimicamente combinada (AQC) devido à hidratação das fases anidras C_3A , C_3S , C_2S e C_4AF . A partir das análises dos teores de compostos hidratados (AQC) nas amostras de cimento (PC III), houve uma leve intensificação nos teores de (AQC) e de $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ao longo do tempo. Esses resultados já eram esperados uma vez que cimento utilizado na preparação dos concretos é um cimento de alta resistência inicial, e como consequência direta, todas as transformações das fases, e suas possíveis interações acontecem rapidamente, onde aos 28 dias suas reações de hidratação, geralmente, já estão completas¹⁹.

Ao analisar o comportamento térmico dos concretos que aconteceram entre 400°C e 450°C é possível considerar a hipótese da decomposição da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), como pode ser visto na Figura 14. Já para a análises do teor de carbonato de cálcio, nas amostras de referência (PC III) aos 91 dias houve um aumento significativo, como apresentado na Tabela 12. Isso pode ter acontecido devido às reações de carbonatação da amostra.

Por sua vez, em relação aos teores de compostos hidratados (AQC) para as amostras (SBA-I e SBA-II) é verificado um aumento ao longo do tempo para ambas as amostras contendo os resíduos, como pode ser visto na Figura 14. Em relação ao teor de portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, nas amostras contendo 15% da cinzas (SBA-I e SBA-II) estes valores foram significativos em termos quantitativos para ambas as amostras, em que uma diminuição dessa fase ao longo do tempo foi verificada. O consumo da portlandita pode ter sido causado por reações químicas entre óxidos inorgânicos reativos e o hidróxido de cálcio, algo semelhante ao que foi observado para o caso das cinzas volantes no capítulo anterior. Estas reações tendem a diminuir as atividades pozolânicas dos sistemas SBA I e SBA II em comparação as adições minerais comerciais, como são a sílica ativa e o metacaulim.

A partir destes resultados, surgiu a hipótese de que as cinzas (SBA-I e SBA-II) podem ter atuado por meio de reações pozolânicas no refinamento da microestrutura, devido ao fato dos cristais de *CSH* secundários diminuir o diâmetro médio dos poros da matriz cimentícia conforme demonstrado por^{157,171,112,100,101}. Esta diminuição dos poros dos concretos está associada ao efeito filler.

Analisando as intensificações no teor da água quimicamente combinada (AQC) e a redução do teor de Portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ dos concretos com cinza de bagaço de cana-de-açúcar (SBA I e SBA II) em relação ao concreto de referência, os resultados indicam que os concretos

com as cinzas apresentaram maior quantidade de *CSH* e que isso ocorreu em função do consumo de portlandita típico de reações pozolânicas. Isso está em acordo com os resultados obtidos e analisados por difração de raios-X (Figura 15 (e) e (f)), sendo um indicador da capacidade pozolânica das duas amostras de cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

Ainda de acordo com a Figura 13, a presença do hidróxido de cálcio é facilmente identificada quando a temperatura varia entre 400 °C e 500 °C, o que está associado às reações de hidratação previamente investigadas. Além disso, a perda de massa por temperaturas mais altas dos materiais precursores do cimento, e dos sistemas SBA I e de SBA II podem ser calculadas. No presente estudo, através da perda ao fogo, esses valores foram de 6%, 22,21% e 11,71%, respectivamente. Levando em consideração a grande quantidade de perda de massa do SBA I (22,21%) quando comparada ao valor correspondente obtido para o SBA II (11,71%), é possível inferir que a SBA II é o sistema mais adequado para ser adicionado aos concretos quando comparado ao SBA I. Para avançar mais aspectos sobre a viabilidade real da utilização de resíduos de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar em concretos, uma análise dos riscos à saúde em relação a esta classe de material foi realizada em conjunto com o prof. Dr. Felipe Mendes da Cruz da Escola Politécnica da Universidade de Pernambuco.

6.3 ADIÇÃO DOS SISTEMAS SBA I/SBA II EM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO E RISCOS À SAÚDE

Como as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar aumentam a quantidade de compostos inorgânicos reativos, a utilização desse resíduo, do ponto de vista macroscópico de uma construção, pode aumentar eventuais riscos à saúde.

A análise dos riscos ocupacionais para as substâncias encontradas nos produtos desenvolvidos considerou as diretrizes previstas pela *American Conference of Governmental Industrial Hygienists – ACGIH*¹⁷². A ACGIH é a principal organização responsável pela publicação dos limites de tolerância para exposição humana em nível ocupacional a substâncias e energias. A cada ano a instituição emite um guia contendo tais limites. Neste contexto, os dados do presente estudo foram analisados a partir do documento base de 2019 desenvolvido pela ACGIH.

Para quantificar e avaliar a natureza dos efeitos dos principais compostos inorgânicos presentes nos concretos, os quais envolvem a saúde ocupacional dos trabalhadores da construção, foram avaliados os potenciais perigos para a saúde ocupacional considerando as seguintes situações: (i) contato dos trabalhadores com os materiais precursores em forma de pó

na fase inicial; (ii) contato com a pasta nas fases de processamento e moldagem do concreto, e, posteriormente, (iii) na etapa de tempo de cura dos concretos. A partir de agora cada uma destas etapas é avaliada.

Condição (i) - a fase inicial

Os sistemas SBA I e SBA II na fase de pré-mistura estão na fase sólida, ou seja, são pó com risco potencial de serem inalados durante o seu manuseio. Assim como o cimento, a exposição do trabalhador em um primeiro momento seria manusear essas cinzas que diferentemente do cimento tem mais óxidos. De acordo com ACGIH (2019) ¹⁷² os óxidos com limites de tolerância previstos são os de magnésio, ferro e cálcio. Para o caso dos óxidos de potássio e de silício não existem referências, porém a sílica livre cristalizada também deve ser levada em consideração para questões ocupacionais. Dessa forma, a Tabela 13 apresenta as principais informações sobre esses três elementos.

Tabela 13 – Agentes potencialmente perigosos na fase de pré-mistura do concreto.

Composto	Etapa de contato	Limite de tolerância	Risco Potencial
Óxido de magnésio	Pré-contato para a mistura	Exposição a frações inaláveis superiores a 10mg/m ³ em 8 horas trabalhadas	Irritações nas vias aéreas superiores quando inalado.
Oxido de Ferro	Pré-contato para a mistura	Exposições a frações inaláveis superiores a 5mg/m ³ em 8 horas.	Doenças pulmonares.
Sílica livre cristalizada	Pré-contato para a mistura	Exposições a frações inaláveis superiores a 0,025mg/m ³ em 8 horas.	Fibrose pulmonar; Câncer de pulmão.
Óxido de cálcio	Pré-contato para a mistura	Exposições a frações inaláveis superiores a 2mg/m ³ em 8 horas.	Irritação nas vias aéreas superiores.

Fonte: Adaptado de ACGIH (2019) ¹⁷²

A partir da Tabela 13, o óxido de magnésio representa uma ameaça para as vias aéreas superiores quando inalado acima do limite de 10mg/m^3 , considerando uma jornada padrão de 8 horas. Podendo provocar irritação nas mesmas. De forma semelhante, se o óxido de ferro ultrapassar 5mg/m^3 pode provocar doenças pulmonares, enquanto a sílica livre acima de $0,025\text{mg/m}^3$ pode provocar fibrose pulmonar e câncer de pulmão. Já o óxido de cálcio acima de 2mg/m^3 também provoca irritação nas vias aéreas superiores.

Quando os percentuais apresentados na Tabela 13 são preditos, é possível verificar alteração nas quantidades desses compostos. Assim, a Tabela 14 apresenta a variação apenas dos óxidos considerando também o aumento da quantidade para a situação de produção em larga escala das cinzas SBA I e SBA II. Para fins comparativos esta avaliação foi estendida ao cimento Portland utilizado.

Tabela 14 – Acréscimo dos compostos em cada tipo de concreto.

Composto	Cimento	SBA I	SBA II	25kg
Óxido de Cálcio	61.84	7.18 (-88,4%)	2.77 (-95,5%)	Redução de 8x (SBAI) e de 22x (SBII) da quantidade do óxido.
Oxido de Ferro	4.44	2.86 (-35,6%)	2.25 (-49,3%)	Redução de 1,5x (SBAI) e de 2x (SBII) da quantidade do óxido.
Óxido de Magnésio	1.82	4.85 (+166,5%)	2.43 (+33,51%)	Aumento de 2,5x (SBAI) e 1,5x da quantidade do óxido.

Fonte: O autor (2021)

A partir da Tabela 14, é possível verificar a redução aproximadamente em 8 vezes para o SBAI e de 22 vezes para SBII da quantidade do óxido de cálcio quando comparado com a

mistura de cimento Portland tradicional. Também é verificada a redução de 1,5 vezes para o SBAI e de 2 vezes SBAII da quantidade do óxido de ferro. Já para o óxido de magnésio houve um aumento de 2,5 vezes para SBAI e de 1,5 vezes da quantidade do óxido. A diminuição do óxido de ferro e cálcio presentes em um saco de cimento colaboram com a redução da exposição ocupacional de futuros usuários durante a sua manipulação na forma de pó. A redução desses dois óxidos já torna o material mais seguro na fase de pré-mistura, mesmo havendo o acréscimo do óxido de magnésio.

Condição (ii) - Etapa de preparação do concreto

Ao utilizar o misturador, existe o contato entre o pó com a água para formar uma pasta grossa usada para confeccionar artefatos de concreto. Nesta etapa, os compostos óxidos passam por reações químicas endotérmicas que liberam calor e ao término do processo, estes sistemas se transformam em compostos hidróxidos. A Tabela 15 apresenta os hidróxidos presentes nos concretos e que foram listados pela ACGIH como substâncias que oferecem risco ocupacional para os indivíduos expostos.

Tabela 15 – Compostos hidróxidos que representam risco ocupacional¹⁷².

Ativo	Etapa de contato	Limite de tolerância	Risco Potencial
Hidróxido de Potássio	Preparo da mistura	Exposições a frações inaláveis superiores a superiores a $2\text{mg}/\text{m}^3$ em 15min	Irritações nas vias aéreas superiores; Irritações nos Olhos; Irritações na pele
Hidróxido de cálcio	Preparo da mistura	Exposições a frações inaláveis superiores a $5\text{mg}/\text{m}^3$ em 8 horas.	Irritação dos olhos; Irritação das vias aéreas superiores; Irritações na pele.

Fonte: Adaptado de ACGIH (2019) ¹⁷²

A partir da Tabela 15, os compostos hidróxidos de potássio e de cálcio representam ameaça a saúde com risco potencial de provocar irritação as vias aéreas superiores quando inalado concentrações acima de $2\text{mg}/\text{m}^3$ (hidróxido de potássio) e acima de $5\text{mg}/\text{m}^3$ (hidróxido de cálcio). Esses sistemas inorgânicos podem ser inalados na forma de vapor durante a reação

química. Os vapores em suspensão também podem afetar os olhos e provocar irritações na pele. Sendo esta última decorrente do calor desprendido pela mistura, e quanto maior temperatura da reação maiores podem ser os danos provocados na pele.

Condição (iii) - O Produto Final

Após a etapa de cura o concreto estará seco. Assim, no ambiente de trabalho a interação dos trabalhadores com o concreto acabado envolve as atividades de lixar, quebrar, romper, cortar, etc., ações que provocam a liberação de poeira. Tais substância na forma de aerodispersóides podem ser inalados pelos trabalhadores. A Tabela 16 mostra os elementos que representam ameaça nesta fase.

Tabela 16 – Compostos na etapa do produto preparado ¹⁷².

Composto	Etapa de contato	Limite de tolerância	Risco Potencial
Hidróxido de Potássio	Uso do concreto (atividades com desagregação mecânica)	Exposições a frações inaláveis superiores a 2mg/m ³ em 15min	Irritações nas vias aéreas superiores; Irritações nos Olhos; Irritações na pele
Alumínio metal e compostos insolúveis	Uso do concreto (atividades com desagregação mecânica)	Exposições a frações inaláveis superiores a 1mg/m ³ em 8 horas.	Doenças pulmonares; Danos sobre sistema nervoso; Irritação no trato respiratório inferior.
Sílica livre cristalizada	Uso do concreto (atividades com desagregação mecânica)	Exposições a frações inaláveis superiores a 0,025mg/m ³ em 8 horas.	Fibrose pulmonar; Câncer de pulmão.
Hidróxido de cálcio	Uso do concreto (atividades com desagregação mecânica)	Exposições a frações inaláveis superiores a 5mg/m ³ em 8 horas.	Irritação dos olhos; Irritação das vias aéreas superiores; Irritações na pele.

Fonte: Adaptado de ACGIH (2019) ¹⁷²

De acordo com a Tabela 16, durante o uso do concreto em atividades que levem a formação de aerodispersóides, o composto hidróxido de potássio pode provocar irritações nas vias aéreas superiores quando sua concentração atingir 2mg/m^3 no ar. Podendo provocar, também, irritações nos olhos e na pele. Por sua vez, o alumínio a partir 1mg/m^3 pode provocar doenças pulmonares, danos sobre sistema nervoso e irritação no trato respiratório inferior. Enquanto a sílica livre cristalizada a partir de $0,025\text{mg/m}^3$ pode provocar fibrose pulmonar e câncer de pulmão. E o hidróxido de cálcio pode provocar irritação dos olhos, irritação das vias aéreas superiores, quando acima de 5mg/m^3 , além de irritações na pele.

De forma resumida, a Tabela 17 apresenta os riscos à saúde dos principais compostos inorgânicos presentes nos materiais de concreto preparados nesta parte da qualificação.

Tabela 17 – Resumo dos principais compostos inorgânicos que compõem os materiais do concreto e seus potenciais riscos à saúde (adaptado de ACGIH ¹⁷², Guide to Occupational Exposure Values, 2019).

Composto	Etapa do contato	Limite de tolerância	Risco potencial
Hidróxido de cálcio	Uso do concreto.	Exposições a frações inaláveis maiores que 5mg/m^3 em 8 horas.	Irritação das vias aéreas superiores; irritação nos olhos e irritações na pele.
Hidróxido de potássio	Uso do concreto.	Exposições a frações inaláveis superiores a 2mg/m^3 no tempo de 15 min.	Irritação das vias aéreas superiores; irritação nos olhos e irritações na pele.
Dióxido de silício (em condição livre cristalizada)	Manuseio da mistura precursora e aproveitamento do concreto.	Exposições a frações inaláveis maiores que $0,025\text{mg/m}^3$ em 8 horas.	Fibrose pulmonar e câncer de pulmão.
Óxido de magnésio	Manuseio da mistura precursora do concreto.	Exposição a frações inaláveis superiores a 10mg/m^3 em 8 horas de trabalho.	Irritações das vias aéreas superiores quando inalado.
Óxido de ferro (III)	Manuseio da mistura precursora do concreto.	Exposições a frações inaláveis superiores a 5mg/m^3 em 8 horas.	Doenças do pulmão.
Óxido de cálcio	Manuseio da mistura precursora do concreto.	Exposições a frações inaláveis superiores a 2mg/m^3 em 8 horas.	Irritações das vias aéreas superiores.
Metal de alumínio e compostos insolúveis	Uso do concreto.	Exposição a frações inaláveis maiores que 1mg/m^3 em 8 horas.	Doenças pulmonares, danos ao sistema nervoso e irritação do trato respiratório inferior.

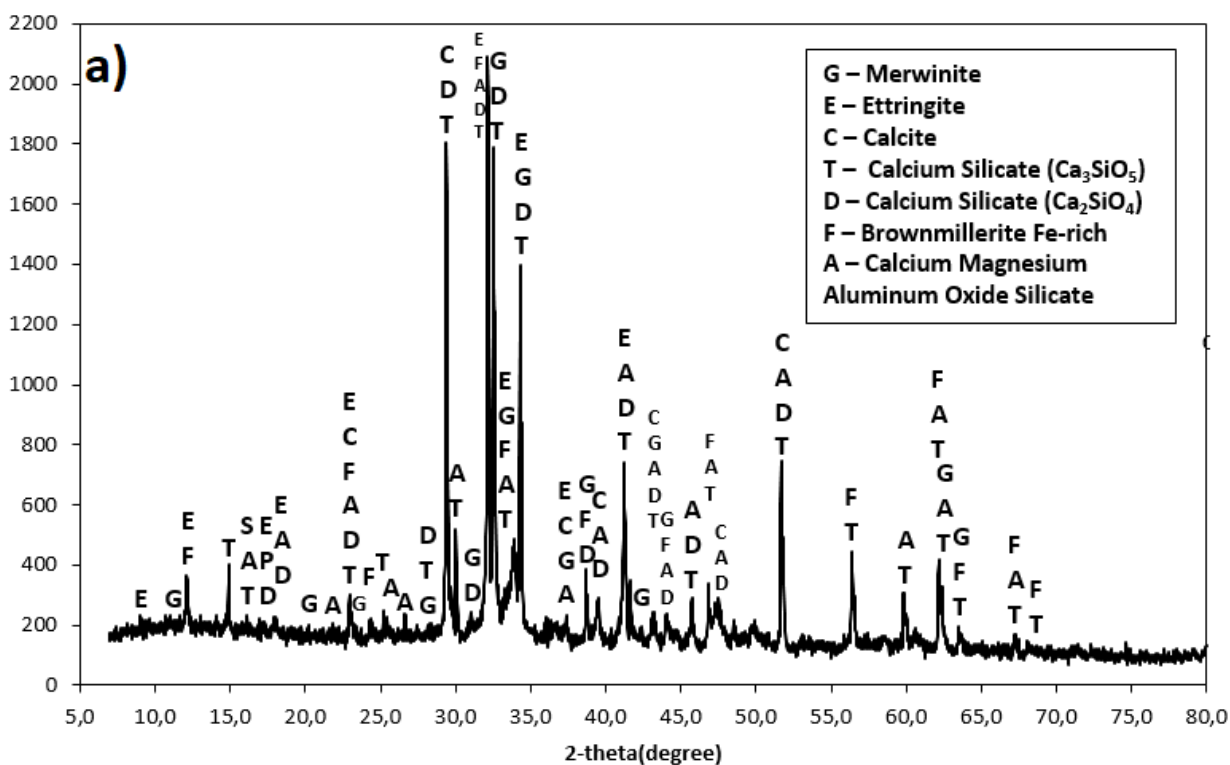
Fonte: O autor (2021)

É importante ressaltar que o controle adequado em relação à exposição ocupacional aos compostos aprestandos na Tabela 17 estão relacionados diretamente com a proteção das vias de entrada no organismo. Por isso, durante a manipulação do concreto tradicional ou adicionado de cinzas é necessário o uso de proteção respiratória, para impedir a inalação de aerodispersóides, o uso de óculos de segurança, para proteção contra a irritação nos olhos e o uso de luvas para proteção contrarreações alérgicas na pele.

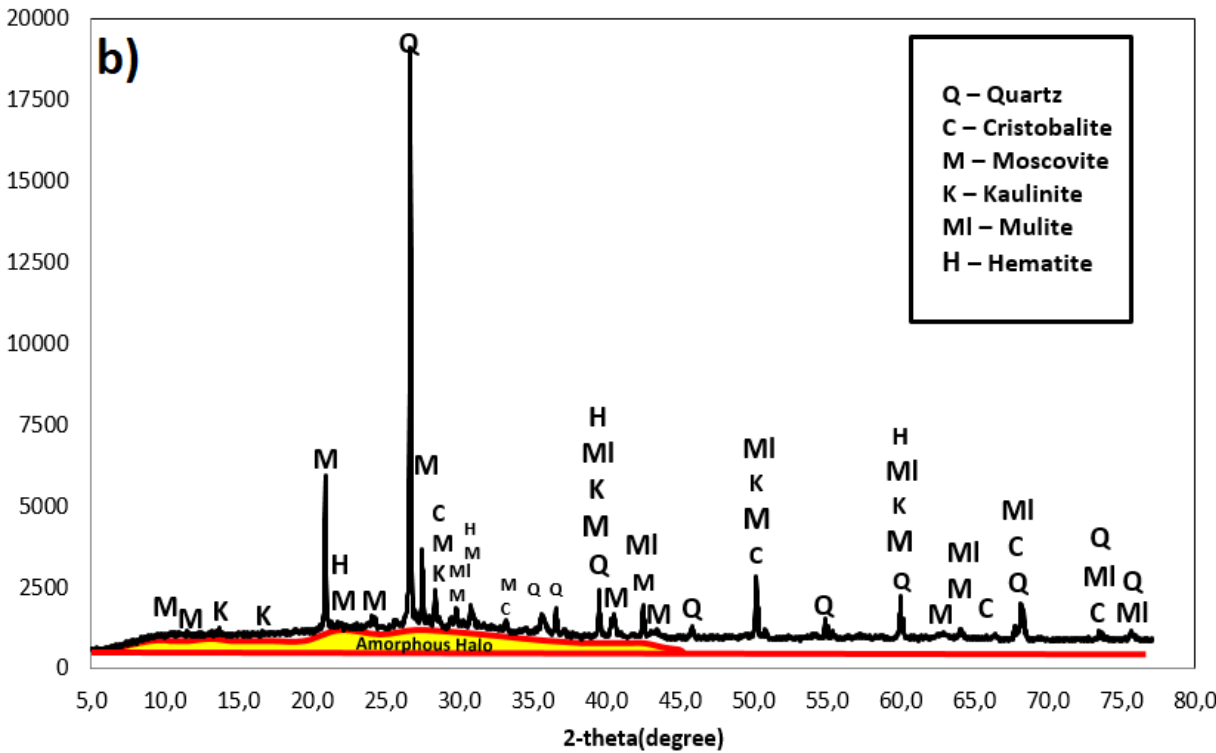
6.4 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os experimentos de difração de raios-X (DRX) foram realizados para elucidar aspectos estruturais a nível molecular dos materiais precursores e dos concretos. A Figura 15 mostra os padrões de DRX dos sistemas precursores (CP-V, SBA I e SBA II) e dos concretos de referência e os preparados com adições das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar dos tipos I e II (CSBA I e CSBA II). As amostras antes da hidratação, ou seja, todas as amostras anidras utilizadas nas misturas são representadas nas Figuras 15(a), (b) e (c). Já para as amostras das misturas (concreto) após as hidratações estão representadas nas Figuras 15(d), (e) e (f).

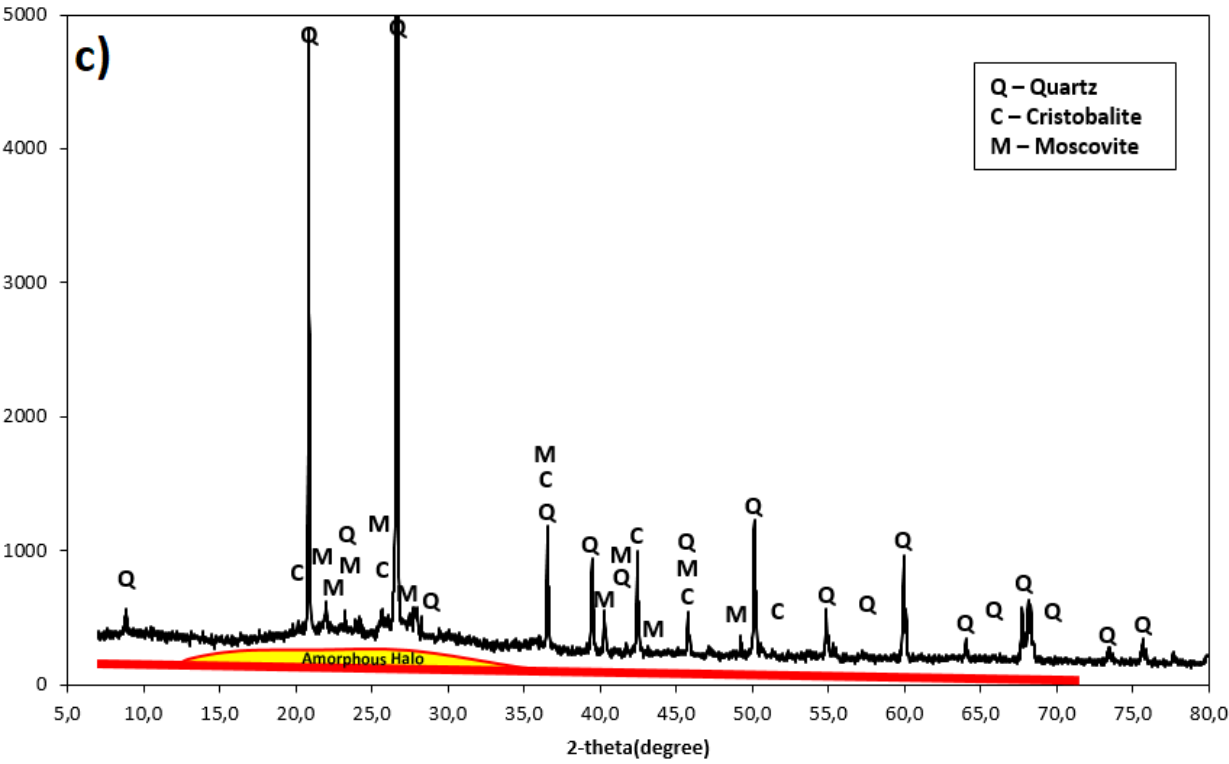
Figura 15 - Padrões de difração de raios-X dos seguintes materiais: (a) cimento Portland; (b) cinzas do bagaço de cana-de-açúcar tipo I (SBA I); (c) cinzas do bagaço de cana-de-açúcar tipo II (SBA II); (d) concreto de referência; (e) concreto de bagaço de cana-de-açúcar tipo I (CSBA I); e (f) concreto de bagaço de cana-de-açúcar do tipo II (CSBA II).



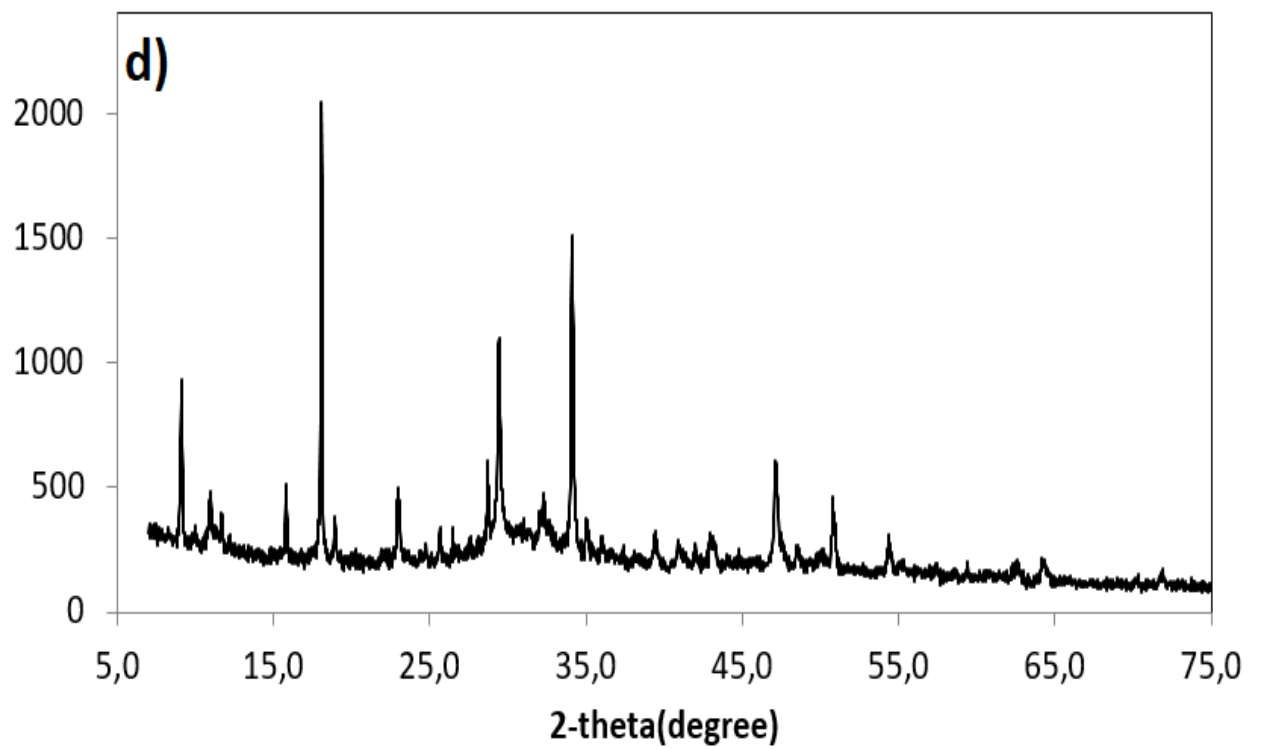
Fonte: O autor (2021)



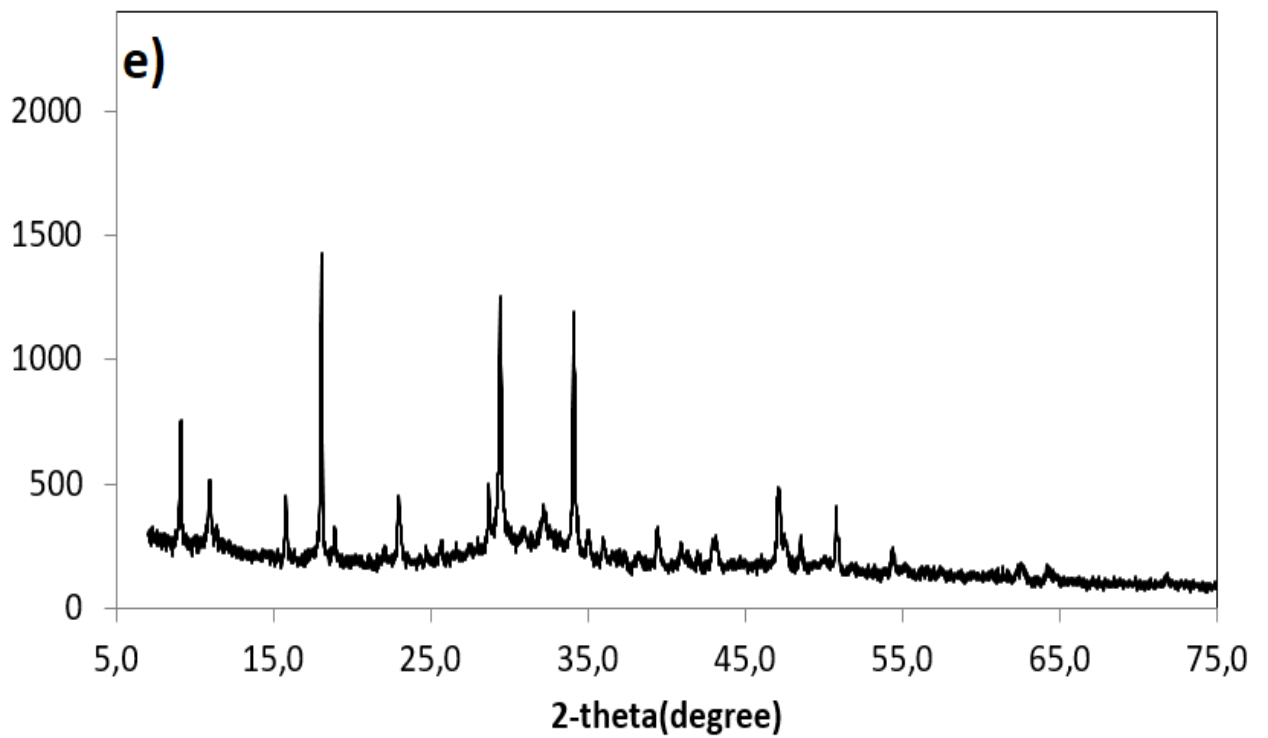
Fonte: O autor (2021)



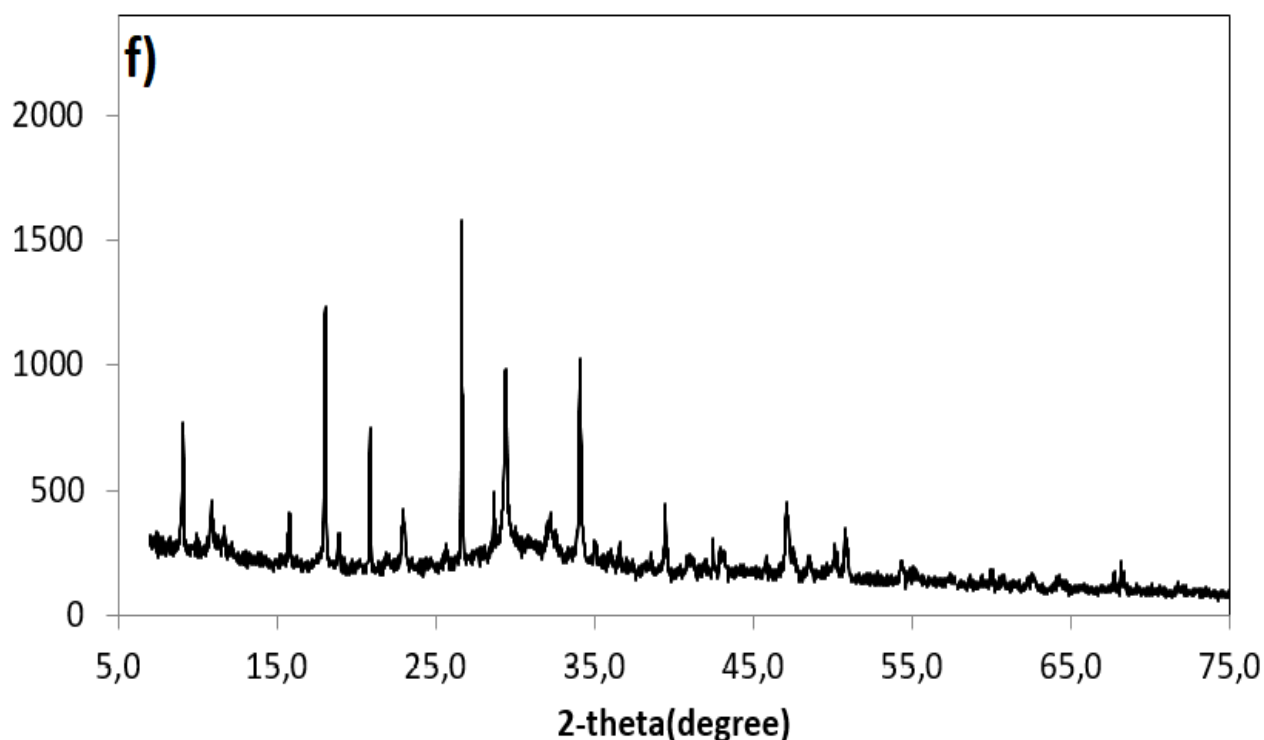
Fonte: O autor (2021)



Fonte: O autor (2021)



Fonte: O autor (2021)



Fonte: O autor (2021)

A partir da Figura. 15, os padrões de DRX do cimento, como dos sistemas SBA I e SBA II foram analisados e refinados, utilizando o método de refinamento Rietveld, como pode ser visto na Tabela 18.

Tabela 18 – Dados obtidos pelo refinamento de Rietveld dos sistemas inorgânicos, SBA I, SBA II e CP-V.

	#Código*	Fase Mineral	Composto	Quantidade (%)
SBA I	46-1045	Quartzo	SiO ₂	24.63
	39-1425	Cristobalita	SiO ₂	7.89
	01-1098	Muscovita	Al ₃ H ₂ KO ₁₂ Si ₃	4.8
	12-0447	Kaolinita	Al ₂ H ₄ KO ₉ Si ₂	0.1
	02-1160	Mullita	3Al ₂ O ₃ 12SiO ₂	1.4
	24-0072	Hematita	Fe ₂ O ₃	0.1
	-----	Amorfismo	-----	61.08
	#Código*	Fase Mineral	Composto	Quantidade (%)
SBA II	46-1045	Quartzo	SiO ₂	18.71
	39-1425	Cristobalita	SiO ₂	9.23
	19-0926	Muscovita	Al ₂ H ₂ KO ₁₂ Si ₄	6.97
	-----	Amorfismo	-----	65.09
	#Código*	Fase Mineral	Composto	Quantidade (%)
CP-V	35-0591	Merwinita	Ca ₃ Mg(SO ₄) ₂	6.14
	41-1451	Etringita	Ca ₆ (Al(OH) ₆) ₂ (SO ₄) ₃ (H ₂ O) _{25.7}	1.01

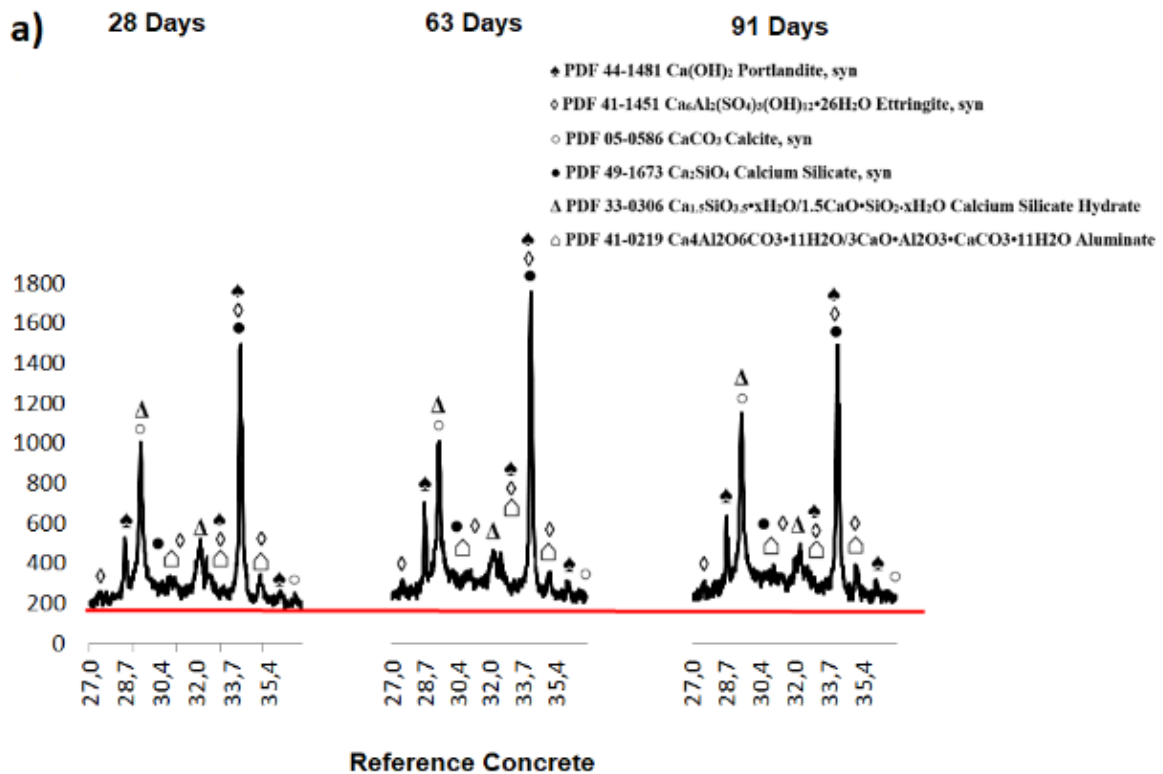
72-1937	Calcita	CaCO_3	6.43
31-0301	Silicato de cálcio	Ca_3SiO_5	39.02
49-1673	Silicato de cálcio	Ca_2SiO_4	6.23
89-2827	Brownmillerite Fe-rich	$\text{Fe}_{1.33}\text{Al}_{67}\text{Ca}_2\text{O}_5$	3.62
13-0272	Cálcio Magnésio Alumínio Oxido Silicato	$\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}/54\text{CaO} \cdot$ $16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$	18.21
-----	Amorfismo	-----	19,34

*Os códigos de referência podem ser acessados no ICDD - International Center for Diffraction Data (Centro Internacional para Dados de Difração).

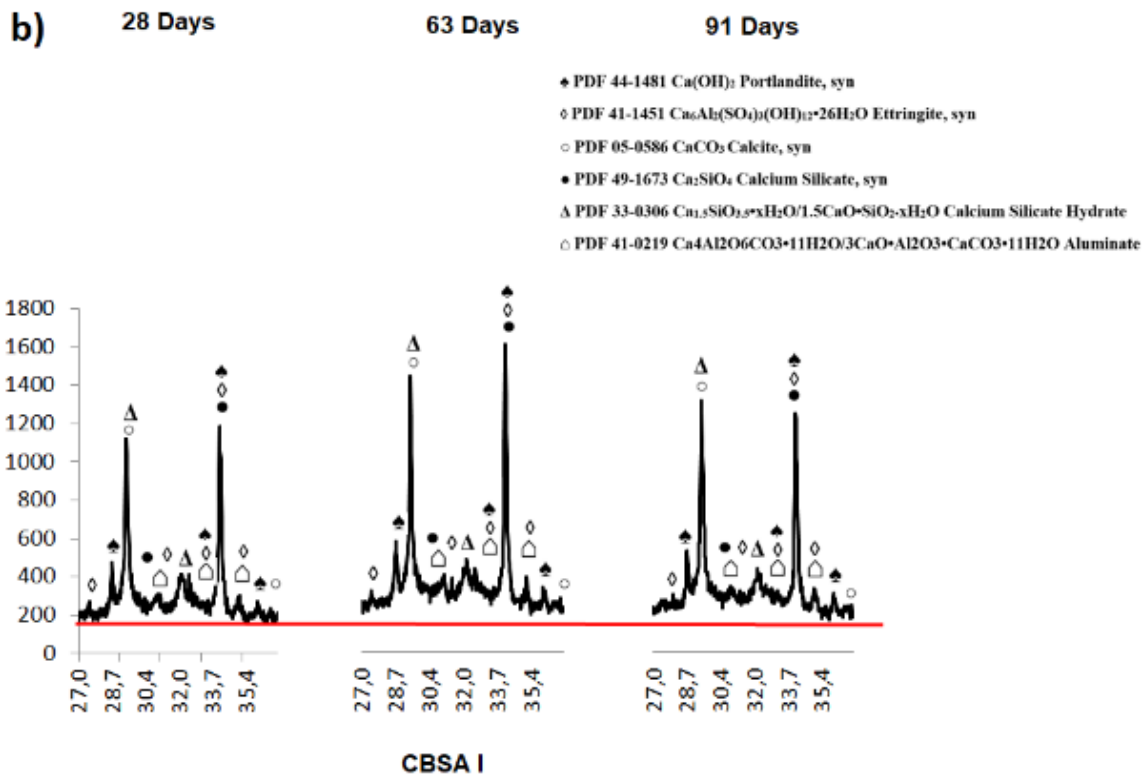
A partir da Tabela 18 as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar anidras apresentaram elevadas quantidades de fases amorfa (61,1% para a SBA I e 65,09% para a SBA II). Este caráter amorfo pode ser associado à capacidade dos materiais inorgânicos (compostos de óxidos e hidróxidos) presentes no SBA I e SBA II de formar ligações de hidrogênio ^{66,67, 65}.

Por outro lado, é verificado que as amostras de cimento apresentam estruturas bem definidas e com aproximadamente 80.66% de caráter cristalino. A nossa hipótese é de que podem ocorrer várias possibilidades de formação de complexos de ligação de hidrogênio, e que estas possibilidades podem levar a desordens estruturais de longo alcance para os sistemas de cinzas do bagaço da cana-de-açúcar e, conseqüentemente, nos concretos com adição destes materiais. Além disso, com 2-theta variando de 27° a 36°, os sinais podem ser atribuídos à possibilidade de formação do *CSH* para todas as amostras de concreto. Esta fase amorfa foi analisada para os materiais de concreto considerando os seguintes tempos de cura: 28, 63 e 91 dias, como pode ser verificado na Figura 16. Todos os difratogramas das Figuras 16 (a), (b) e (c) correspondem aos padrões de DRX que variam de 27,0 a 35,4 graus de cada amostra, e aqueles mostrados nas Figuras 16 (d), (e) e (f) correspondem aos padrões de DRX que variam de 33,5 a 34,5 graus.

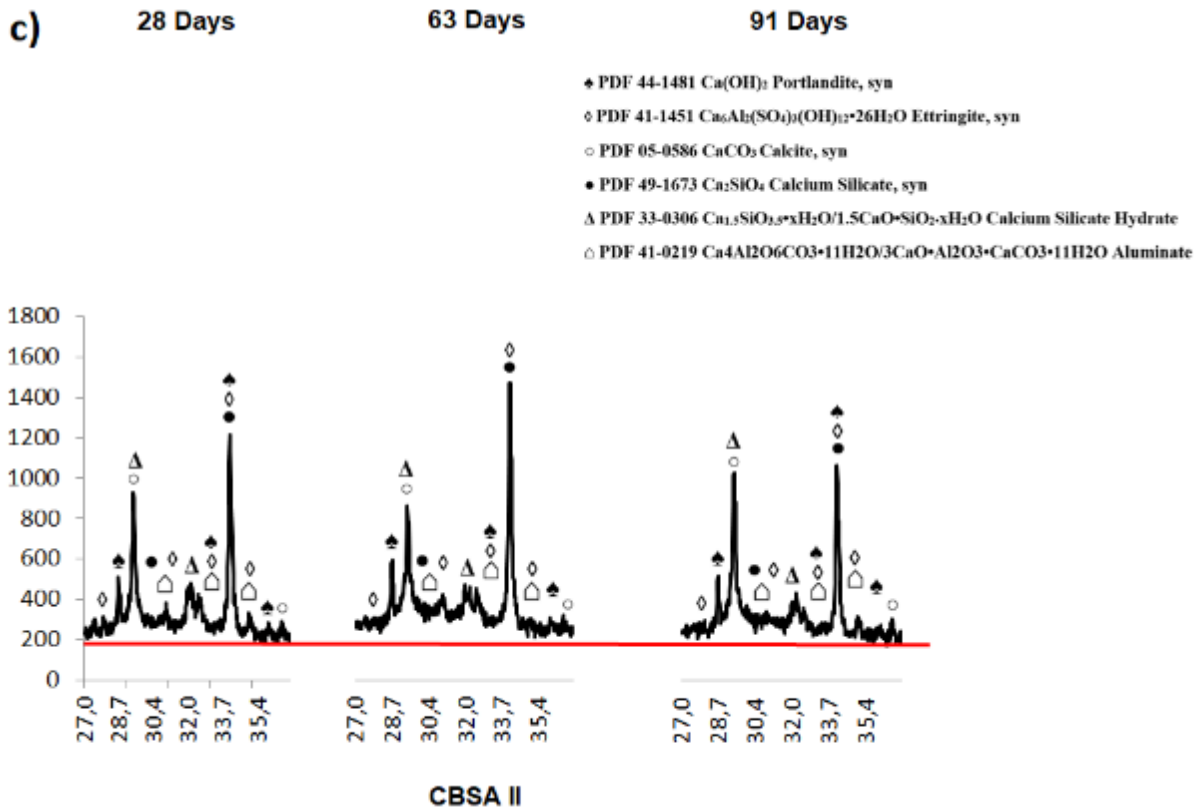
Figura 16 - Padrões de difração de raios-X dos concretos de referência, CSBA I e CSBA II aos 28, 63 e 91 dias de cura, onde 2-theta variou de 27° a 36°,



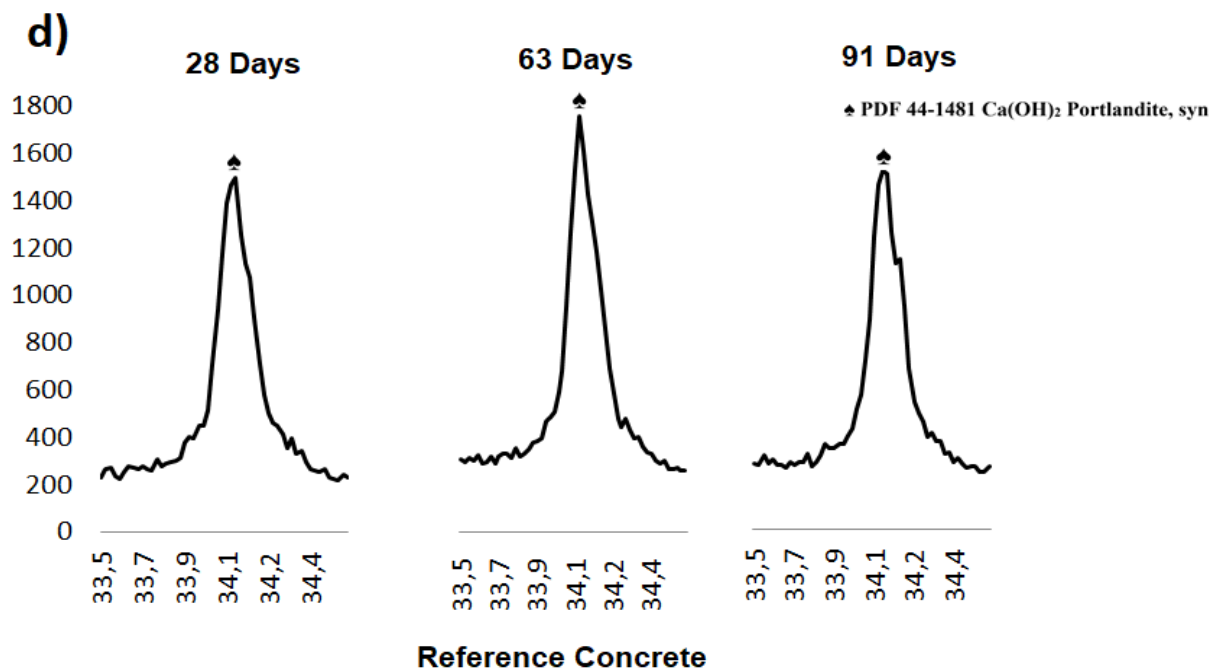
Fonte: O autor (2021)



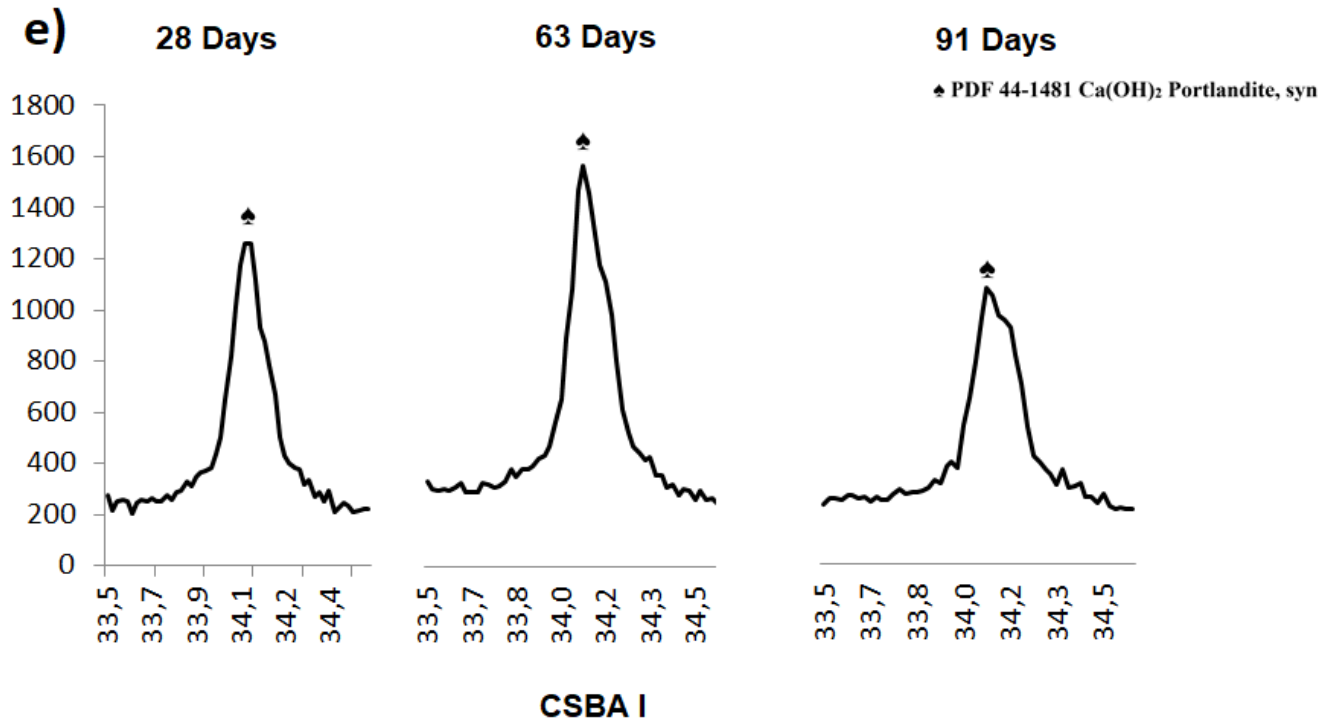
Fonte: O autor (2021)



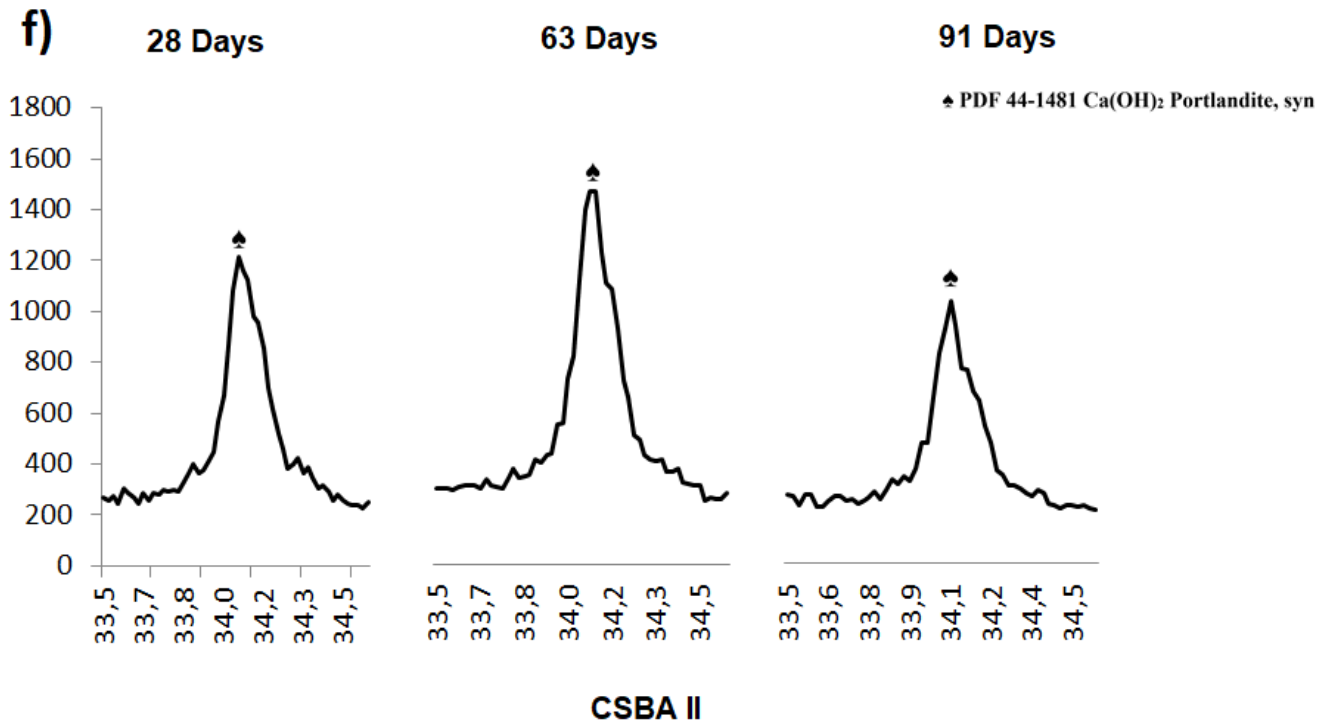
Fonte: O autor (2021)



Fonte: O autor (2021)



Fonte: O autor (2021)



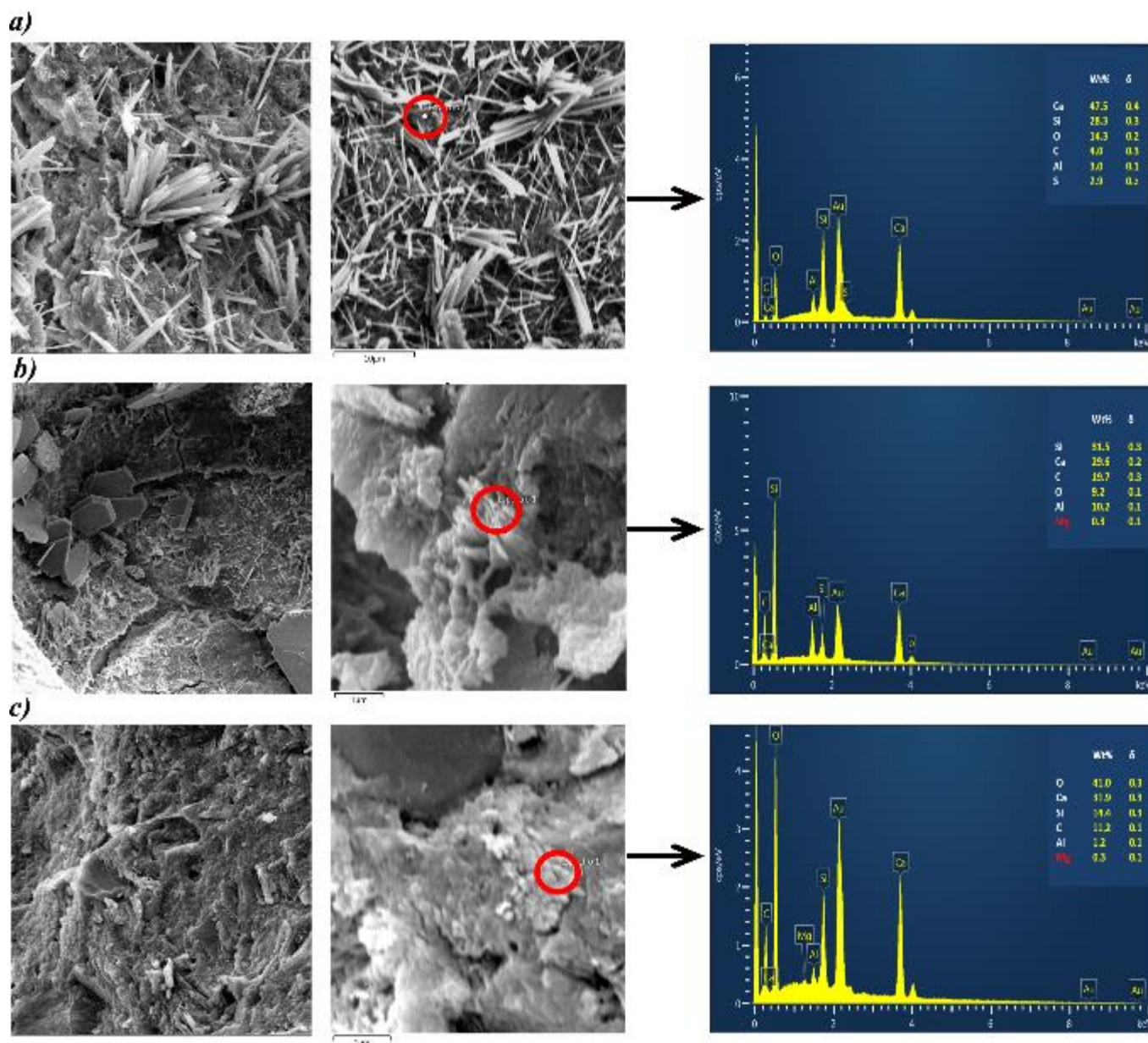
Fonte: O autor (2021)

As Figuras 16(a), (b) e (c) mostram que para todos os difratogramas de DRX são observados a presença da fase cimentícia principal *CSH* e, quando o tempo de cura foi de 63 dias, os sinais a 34° aumentaram quando comparados aos dados de DRX para o tempo de cura de 28 dias (Figuras 16(d), (e) e (f)). Este sinal pode ser atribuído à fase portlandita (Ca(OH)_2). O aumento na intensidade deste sinal, aparentemente, está associado às reações de hidratação do cimento Portland, principalmente à hidratação das fases alita (3CaO.SiO_2) e belita (2CaO.SiO_2), que apareceram em 2-theta a 32° e 33° . Além disso, em um tempo de cura de 91 dias, os materiais CSBA I e CSBA II (Figuras 16(e) e (f)) exibiram intensidades mais baixas quando comparados ao valor correspondente ao tempo de cura de 28 dias. Este comportamento não é observado no concreto de referência (Figuras 16(e)), no qual as intensidades de DRX são semelhantes para todos os tempos de cura. Esses resultados revelaram que as cinzas utilizadas como adição mineral ao concreto, aparentemente, necessitam de um tempo de cura superior aos 28 dias para ativar a presença de fases importantes nos concretos.

6.5 PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS A PARTIR DE ANÁLISES MEV/EDS

Para avaliar o impacto das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades microestruturais dos concretos, foram realizados experimentos utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 17 apresenta as imagens de MEV e de MEV/EDS dos concretos estudados nesta qualificação.

Figura 17 - Imagens obtidas pelos detectores de elétrons secundários (SE) e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para (a) concreto referência, (b) CSBA I, e (c) CSBA II. Todas as imagens MEV foram obtidas considerando uma resolução de 25.00 kx.



Fonte: O autor (2021)

A partir da Figura 17, é possível observar mudanças significativas no tamanho e na morfologia dos cristais das amostras de concreto, as quais ocorreram devido à presença de cinzas do bagaço de cana na mistura precursora do concreto, em relação ao concreto de referência. Os dados de MEV/EDS também revelaram que os concretos CSBA I e CSBA II, exibiram partículas irregulares, em formas de bastão, além de cavidades, observadas em ambas as amostras de concreto com adição de cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

Adicionalmente, a presença da fase *CSH* pode ser identificada pela razão Ca/Si. Nesse sentido, a partir dos espectros de EDS, considerando o quantitativo observado para o concreto de referência, a relação obtida de Ca/Si foi de 1,678, enquanto para o CSBA I os valores correspondentes foram de 0,941 e 2,215, respectivamente. Esses resultados indicam que o concreto de referência e o CSBA II apresentaram grande quantidade da fase *CSH* quando comparados ao concreto CSBAI. A nossa hipótese é de que as amostras com uma elevada quantidade de óxidos de magnésio e potássio podem interferir no desenvolvimento dos cristais da hidratação do cimento. Além disso, é possível considerar que reações químicas competitivas envolvendo esses óxidos, os quais levam a uma diminuição na formação da fase *CSH*.

6.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS E ANÁLISES QUIMIOMÉTRICAS

O comportamento mecânico dos concretos é importante para avaliar a sua qualidade e durabilidade, levando em consideração o tempo de vida útil de serviço. Para avaliar a qualidade dos concretos investigados nesta tese, foram considerados quatro tempos de cura: 28 dias, 63 dias, 91 dias e 365 dias. A Tabela 19 mostra os valores obtidos a partir de ensaios de resistência à compressão axial e de resistência à tração média dos concretos ao longo do tempo. Para cada valor médio mostrado na Tabela 19, foram avaliadas seis amostras individuais.

Tabela 19 – Valores médios da resistência à compressão axial e da resistência à tração de seis corpos de prova de cada tipo de concreto considerando os tempos de cura de 28, 63, 91 e 365 dias. Os valores médios da resistência à tração estão entre parênteses.

Resistência à compressão - MPa (resistência à tração - MPa) - média ± desvio padrão								
Concreto	28 dias		63 dias		91 dias		365 dias	
Referência	45.43±0.95	(5.04±0.59)	48.23±1.4	(5.33±0.73)	50.12±0.89	(5.13±0.75)	58.03±2.11	(5.47±0.47)
CSBA-I	47.04±1.05	(4.68±0.11)	49.43±1.00	(4.93±0.10)	50.44±1.60	(5.03±0.16)	58.21±1.24	(5.78±0.32)
CSBA-II	52.32±1.58	(5.19±0.16)	54.03±1.46	(5.40±0.45)	56.21±1.67	(5.63±0.27)	65.21±1.82	(6.60±0.26)

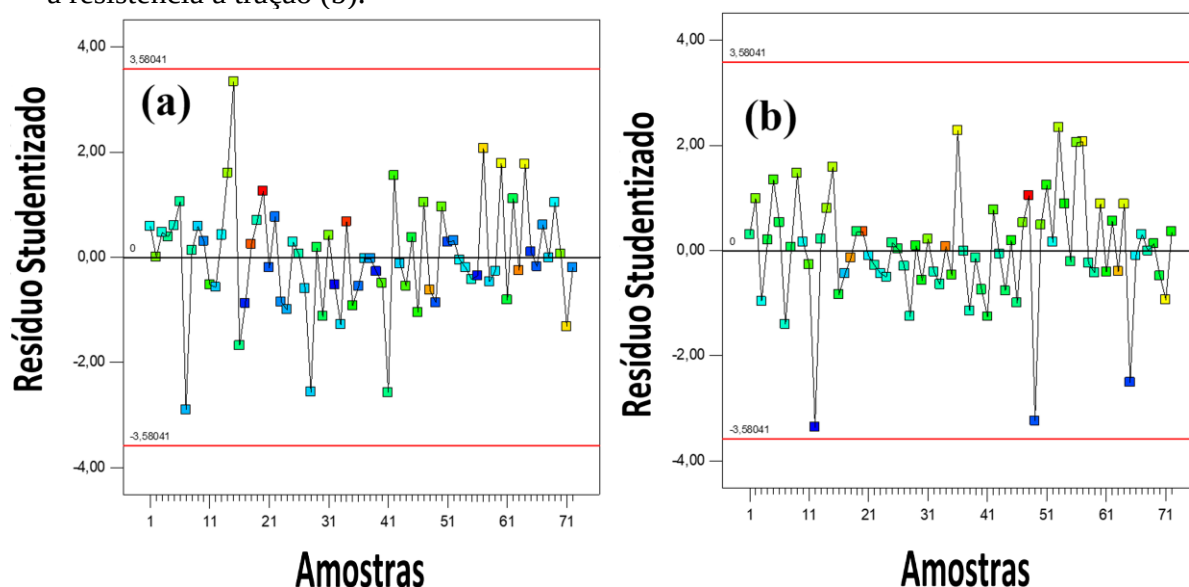
Fonte: O autor (2021)

De acordo com a Tabela 19 acima, após o tempo de cura de 28 dias, as médias de resistência à compressão axial dos concretos com adições de cinza de bagaço de cana, foram intensificadas (média de 50 MPa) quando comparados ao concreto de referência (45 MPa), ou seja, quando as cinzas de bagaço de cana são adicionadas à mistura precursora do concreto a resistência à compressão axial é aumentada em 11% ao longo do tempo de cura. A resistência à compressão axial dos concretos é intensificada em todos os tempos de cura considerados, sendo mais relevante após 365 dias, quando a resistência à compressão axial do concreto de referência era

de 58 MPa, e dos concretos de cinza de bagaço de cana (média de 62 MPa), respectivamente 29% e 24% superior aos valores correspondentes após 28 dias. Além disso, a propriedade de resistência à tração também é afetada pela presença da cinza do bagaço da cana-de-açúcar e pelo tempo de cura do material. Por exemplo, quando é considerado o tempo de cura de 28 dias, os valores da resistência à tração do concreto de referência, CSBA I e CSBA II foram 5,02 MPa, 4,68 MPa e 5,19 MPa, respectivamente. Quando o tempo de cura de 365 dias é considerado, os valores correspondentes são 5,49 MPa, 5,78 MPa e 6,60 MPa, ou seja, após 365 dias essa propriedade mecânica é aumentada em 9%, 24% e 27%, respectivamente.

Para elucidar os fatores que estão associados a ambas as propriedades mecânicas dos concretos (resistência à compressão axial e resistência à tração), foram realizadas análises quimiométricas. Todas as análises foram realizadas de forma sistemática para identificar aspectos associados ao tipo de concreto e ao tempo de cura, sendo cada um dos 12 experimentos realizados 6 vezes, totalizando um universo de 72 amostras. Dois modelos foram construídos, um para resistência à compressão axial e outro para resistência à tração. Posteriormente, foram realizadas análises de variância para cada resposta e revelou-se que ambos os modelos apresentam efeito significativo para o tipo de concreto, bem como, para o tempo de cura e que há interação entre os dois parâmetros. A qualidade do modelo ajustado empregado nas análises quimiométricas pode ser avaliada pelo gráfico de resíduo estudados e construído para cada uma das duas respostas, mostrado na Figura 18.

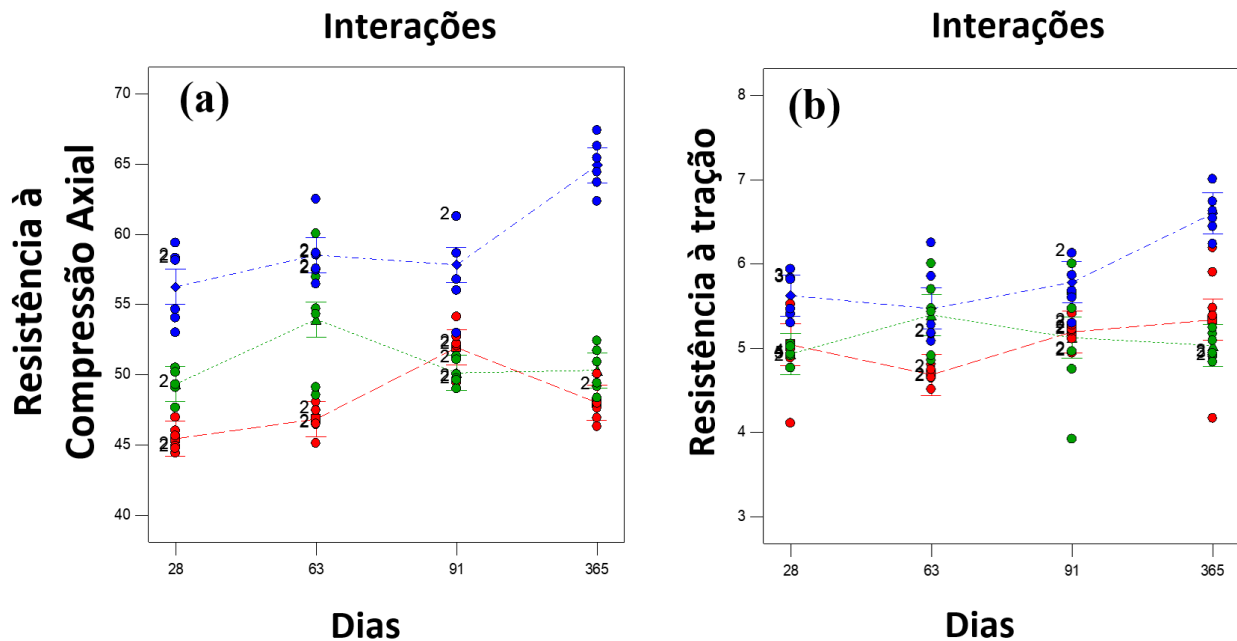
Figura 18 - Resíduos estudados e incorporado avaliando a resistência axial à compressão (a) e a resistência à tração (b).



Fonte: O autor (2021)

Como mostrado na Figura 18, os resultados indicam que não há amostra anômala pelo teste “t” aplicado sobre os valores dos resíduos, uma vez que as amostras apresentam um valor “t” superior ao crítico no modelo. Este resultado mostra que ambos os modelos estavam bem ajustados aos dados experimentais. Além disso observa-se um perfil homocedástico, ou seja, todas as suas variáveis aleatórias tiverem a mesma variância finita, indicando que devido à variação sistemática não há falta de ajustes no modelo construído, o que foi confirmado pelo teste “F”, realizado na análise de variância. Este resultado indica mudanças na resistência à compressão axial e na resistência à tração considerando um período de tempo entre 28 dias e 365 dias. Nesse sentido, a Figura 19 mostra o gráfico de interação que possibilita uma melhor visualização da resistência à compressão axial (Figura 19 (a)), e da resistência à tração (Figura 19 (b)) variando ao longo do tempo.

Figura 19 - Gráficos de interação para resistência à compressão axial (a) e resistência à tração (b) considerando os seguintes materiais: ■ concreto de referência, ▲ CSBA I e ● CSBA II.



Fonte: O autor (2021)

A partir da Figura 19, os resultados indicam que existe uma tendência de aumento tanto na resistência à compressão axial quanto na resistência à tração com o tempo, porém, essas propriedades mecânicas evoluem de forma diferente em cada tipo de concreto. Essa tendência reforça a presença de uma interação entre os tipos de concreto ao longo dos dias, ou seja, do

tempo de cura, que altera as propriedades mecânicas, confirmadas pelas análises de variância. Além disso, apenas em 63 dias o material CSBA I difere do concreto de referência apresentando valores mais elevados de resistência à compressão e resistência à tração. Exceto pela resistência à tração para um tempo de cura de 63 dias, o material CSBA II apresenta valores estatisticamente maiores de resistência à compressão axial para todos os tempos de cura investigados e valores maiores para resistências à tração a partir dos 365 dias.

Por outro lado, os modelos de projeto experimental são construídos para prever e otimizar os parâmetros de um sistema alvo. No entanto, apenas uma resposta para cada modelo é executada. Para a presente pesquisa, se torna necessário avaliar o melhor parâmetro tanto para resistência à compressão axial como para resistência à tração. Portanto, a função de conveniência foi utilizada para buscar o parâmetro cuja resposta apresentasse o maior valor possível para ambas as respostas simultaneamente. Os resultados mostraram que o material CSBA II apresenta as maiores resistências à compressão axial e à tração para todo o tempo estudado, e atinge a maior resistência em 365 dias, apresentando resistência à compressão axial de $64,94 \pm 1,82$ MPa e resistência à tração de $6,60 \pm 0,26$ MPa, confirmando a tendência observada para ambas as respostas de resistência individualmente.

Ao fixar o tempo de cura em que as resistências a compressão apresentarão os maiores valores (365 dias), podemos avaliar que ambas as respostas apresentam uma diferença estatística de CSBA II para CSBA I e o concreto de referência. Entretanto, após 365 dias, tanto CSBA I como o concreto de referência apresentaram, estatisticamente, os mesmos comportamentos mecânicos. Estes resultados são interessantes quando se trata da utilização das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar para substituir uma parte do cimento Portland no material de concreto, na qual se verifica a mesma ou maior qualidade na resposta de resistência estudada. Portanto, aparentemente, as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar podem ser utilizadas como substituintes parciais do cimento, que tipicamente emitem CO₂ quando estão na etapa de processamento e fabricação do cimento.

É importante ressaltar que o Brasil produz cerca de 48 milhões de toneladas de cimento Portland, o que representa 2,6% da produção mundial, segundo informações do BNDES¹⁷³. A produção mundial de cimento é da ordem de 3.300 milhões de toneladas por ano, e para cada tonelada de cana processada são gerados 25 kg de resíduo de SBA¹⁷⁴. Ao considerar o cimento produzido anualmente no mundo, a substituição de 15% desse material pelo SBA é vantajosa, uma vez que os sistemas SBAs são resíduos descartados sem uso e destinação adequados. Considerando esse modelo de utilização das SBAs no o Brasil, esse procedimento representaria

7,2 milhões de toneladas em termos de economia do cimento pela SBA. Os resíduos de SBA são geralmente, e muitas vezes inadequadamente, descartados em lixões a céu aberto, logo seu reaproveitamento os transformaria em materiais ecologicamente adequados. De fato, de acordo com os resultados apresentados nesta qualificação, tanto o SBA I quanto o SBA II são materiais que não atenuam propriedades importantes em materiais com matrizes cimentícias. É claro que devemos sempre observar e estar atentos aos riscos à saúde ocupacional quando o uso de equipamentos de proteção individual e coletiva é sempre um requisito necessário para o desenvolvimento responsável de atividades novas e mais elaboradas.

Finalmente, a segunda etapa dessa pesquisa, comprova a hipótese da influência direta da formação microestrutural, através dos complexos arranjos estruturais a nível molecular, nas propriedades dos materiais, e que a ineficiência demonstrada através dos materiais mais impuros, ocorre pela capacidade de interação, com consequência na formação mais ineficiente das fases *CSH*. Com isso, as propriedades mecânicas são menos eficientes para esses materiais, bem como, as demais propriedades demonstradas pelos exemplares com dessas adições.

Este trabalho foi publicado no periódico *Journal of Environmental Chemical Engineering* e pode ser acessado no link:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343721003274>

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

7.1 CONCLUSÕES

Na primeira parte desta tese, a técnica de FRX revelou que o forte índice de atividade pozolânica da sílica ativa medido pelo método de Chappelle modificado está relacionado à sua eficiência em formar sistemas *CSH* quando comparado com as adições de metacaulim e cinzas volantes, os quais tiveram menores valores das atividades pozolânicas. A principal diferença da atividade pozolânica da sílica ativa em relação ao metacaulim e a cinza volante, deve-se a maior possibilidade de formação de fases diversificadas quando comparado ao metacaulim e, principalmente, à cinza volante. Além disso, os valores das propriedades termodinâmicas das reações de hidratação dos concretos preparados com estas adições minerais revelaram que tais adições não são capazes de afetar, de forma significativa, a hidratação do cimento Portland no momento do preparo dos materiais.

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura MEV/EDS mostraram que na superfície dos concretos preparados com adições minerais apresentaram semelhanças entre si, os quais têm proporções maiores de SiO_2 quando comparados com as amostras de referência. A baixa proporção de dióxido de silício na superfície do concreto de referência pode ser associada à sua capacidade eficiente de interagir com as moléculas de água, as quais podem levar a uma maior capacidade do material absorver água.

Propriedades estruturais dos concretos com adições minerais foram investigadas por difração de raios-x (DRX). Os resultados revelaram que a presença dos sistemas minerais aumenta a formação da fase amorfa *CSH*. Em particular, essa fase foi identificada com maior destaque para o material com sílica ativa. A capacidade da sílica ativa de interagir com o hidróxido de cálcio, deve-se à sua atividade pozolânica intensa quando comparada ao metacaulim e, principalmente, quando comparada às cinzas volantes.

Por sua vez, as análises quimiométricas das propriedades mecânicas dos concretos, preparados na primeira parte desta pesquisa mostraram que as adições de sílica ativa apresentaram os melhores desempenhos em 91 dias, em que foram obtidos valores de $75,085 \pm 2,535$ MPa e $7,079 \pm 0,202$ MPa para a resistência à compressão axial e resistência à tração, respectivamente. Ao comparar todos concretos, os materiais preparados com sílica ativa exibiram as melhores propriedades mecânicas e as amostras de referência, apresentaram as mais baixas. Já os materiais preparados com metacaulim e cinzas volantes, suas resistências foram intermediárias e seus comportamentos mecânicos foram semelhantes dentro do tempo de cura

estabelecido, os quais foram estatisticamente comprovados pelo intervalo de confiança com uma significância de 0,05.

Em relação à segunda parte da pesquisa, em que foram estudados materiais suplementares alternativos (SCMs), os experimentos de espectroscopia de fluorescência de raios-X, mostraram que as adições de cinza de bagaço de cana-de-açúcar aumentaram a presença de compostos inorgânicos reativos, como óxido de cálcio e hidróxido de potássio nos concretos. Os resultados também revelaram que as reações de hidratação são processos espontâneos ($\Delta_r G < 0$). Além disso, as análises de TGA mostraram uma elevada quantidade de perda de massa do sistema SBA I quando comparada ao valor correspondente obtido para o sistema SBA II, o que provavelmente está relacionado a queima eficiente inicial dos locais de coletas das amostras.

Em seguida, experimentos de difração de raios-X revelaram que as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar hidratadas apresentam quantidades significativas de fases amorfas. Para todos os materiais estudados, foi detectada a presença da fase *CSH*. Os resultados de DRX também mostraram que as cinzas utilizadas como adição mineral em amostras de concreto necessitam de um tempo de cura superior a 28 dias para ativar a presença de fases reativas no material. Nesse sentido, dados de MEV/EDS revelaram que as amostras de referência e o CSBA II apresentaram grande quantidade do CSH quando comparado ao CSBA I.

Por fim, na segunda etapa da pesquisa, as adições de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar em concretos intensificam as resistências à compressão axial (média de 50 MPa) quando comparada às amostras de referência (45 MPa). As análises quimiométricas revelaram que após 365 dias, tanto o CSBA I quanto as amostras de referência apresentam, estatisticamente, os mesmos resultados, enquanto o CSBA II apresentou maiores propriedades mecânicas quando comparado ao CSBA I e as amostras de referência. Portanto, as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar podem ser utilizadas como substitutos parciais do cimento, que normalmente emite CO_2 quando estão sendo fabricados.

A estratégia inicial das avaliações dos possíveis materiais pozolânicos convencionais de mercado e não convencionais, se torna uma rota eficiente, porém inúmeras avaliações com variações devem ser realizadas em propostas futuras. A rota alternativa de avaliação se mostra inicialmente eficiente e torna uma técnica avaliativa inicial promissora, sendo uma rota convidativa para as perspectivas prévias para as avaliações das atividades pozolânicas dos materiais. Porém ao ser indicado como um material, potencialmente pozolânico, outras análises devem ser realizadas para possíveis comprovações e corroborações futuras. É possível concluir

também que as reações de hidratação e os fenômenos envolvidos com o ganho de resistências aos materiais cimentícios são processos complexos e que envolvem pesquisas futuras avançadas sobre aspectos específicos.

7.2 PERSPECTIVAS

A seguir são apresentadas as perspectivas desta tese:

- ✓ Análises das propriedades dos materiais cimentícios, com a adição das nanopartículas de cristais de silícios e seus desempenhos mecânicos micro e macroscópicos, visando a produção de materiais inteligentes;
- ✓ Análise do comportamento das propriedades mecânicas das argamassas, e outras propriedades físico-químicas das nanopartículas obtidos via métodos sol gel, com aplicação em materiais cimentícios;
- ✓ Utilização dos nanomateriais (nanopartículas), no combate as manifestações patológicas da carbonatação;
- ✓ Utilização das nanopartículas no processo de realcalinização do concreto, na fase de recuperação de estruturas;
- ✓ Captura de agentes agressivos ao concreto, através do processo de encapsulamento;
- ✓ Síntese de dióxido de silício nanoestruturados utilizando o método sol-gel, com aplicação em vidros inteligentes;
- ✓ Aplicação de nano-camada de dióxido de silício amorfo, em superfície de concreto, na mitigação do efeito do fogo, em estruturas submetida a incêndios.

REFERÊNCIAS

1. Saleem Aldossari, M., Fares, G., and Ghrefat, H. A. "Estimation of Pozzolanic Activity of Scoria Rocks Using ASTER Remote Sensing," *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2019.
2. Feng, Y., Yang, Q., Chen, Q., et al. "Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of granulated copper slag modified with CaO," *Journal of Cleaner Production*, V. 232, 2019, pp. 1112–20.
3. César, M., Soares, P., Ferreira, B., et al. "Kinetic and Thermodynamic Study in Pozzolanic Chemical Systems as an Alternative for Chapelle Test," V. 21, No. 4, 2018.
4. Muduli, R., and Mukharjee, B. B. "Effect of incorporation of metakaolin and recycled coarse aggregate on properties of concrete," *Journal of Cleaner Production*, V. 209, 2019, pp. 398–414.
5. Gökçe, H. S., Hatungimana, D., and Ramyar, K. "Effect of fly ash and silica fume on hardened properties of foam concrete," *Construction and Building Materials*, V. 194, 2019, pp. 1–11.
6. Golafshani, E. M., and Behnood, A. "Estimating the optimal mix design of silica fume concrete using biogeography-based programming," *Cement and Concrete Composites*, V. 96, 2019, pp. 95–105.
7. Raghu Babu, U., and Kondraivendhan, B. "Application of Statistics to the Analysis of Corrosion Data for Rebar in Metakaolin Concrete." 2020. pp. 162–9.
8. Du, J., Tang, Z., Li, G., et al. "Key inhibitory mechanism of external chloride ions on concrete sulfate attack," *Construction and Building Materials*, V. 225, 2019, pp. 611–9.
9. Xie, X., Feng, Q., Chen, Z., et al. "Diffusion and distribution of chloride ions in carbonated concrete with fly ash," *Construction and Building Materials*, V. 218, 2019, pp. 119–25.
10. Wu, H., Pan, K., Dai, Y., et al. "Influence of chloride ions on corrosion behavior of steel bars in a simulated concrete pore solution," *International Journal of Electrochemical Science*, V. 14, No. 6, 2016, pp. 4995–5007.
11. Kurda, R., de Brito, J., and Silvestre, J. D. "Carbonation of concrete made with high amount of fly ash and recycled concrete aggregates for utilization of CO₂," *Journal of CO₂ Utilization*, V. 29, 2019, pp. 12–9.
12. Tang, Z., Li, W., Ke, G., et al. "Sulfate attack resistance of sustainable concrete incorporating various industrial solid wastes," *Journal of Cleaner Production*, V. 218, 2019, pp. 810–22.
13. Payá, J., Borrachero, M. ., Monzó, J., et al. "Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity," *Cement and Concrete Research*, V. 31, No. 1, 2001, pp. 41–9.
14. Luxán, M. P., Madruga, F., and Saavedra, J. "Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement," *Cement and Concrete Research*, V. 19, No. 1, 1989, pp. 63–8.
15. "ABNT NBR 15895:2010 Pozzolanic materials - Determination of calcium hydroxide fixed - Modified Chapelle's method."
16. Edmeades, R. M., and Hewlett, P. C. "Cement Admixtures." *Lea's Chemistry of Cement*

-
- and Concrete. Elsevier, 1998. pp. 841–905.
17. He, C., Makovicky, E., and Øsbæck, B. “Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite,” *Applied Clay Science*, V. 9, No. 5, 1995, pp. 337–54.
 18. Ashraf, M., Naeem Khan, A., Ali, Q., et al. “Physico-chemical, morphological and thermal analysis for the combined pozzolanic activities of minerals additives,” *Construction and Building Materials*, V. 23, No. 6, 2009, pp. 2207–13.
 19. Mehta, P. K., and Monteiro, P. J. “Concrete: Microstructure, Properties, and Materials,” Fourth edi, McGraw-Hill, 2014.
 20. Alexander, M., and Beushausen, H. “Durability, service life prediction, and modelling for reinforced concrete structures – review and critique,” *Cement and Concrete Research*, V. 122, No. May, 2019, pp. 17–29.
 21. Mo, K. H., Mohd Anor, F. A., Alengaram, U. J., et al. “Properties of metakaolin-blended oil palm shell lightweight concrete,” *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, V. 22, No. 7, 2018, pp. 852–68.
 22. Saboo, N., Shivhare, S., Kori, K. K., et al. “Effect of fly ash and metakaolin on pervious concrete properties,” *Construction and Building Materials*, V. 223, 2019, pp. 322–8.
 23. Shinde, P. B., Pawade, P. Y., and Chandak, M. A. “Mixed Influence of Metakaolin (MK) and Steel Fiber on Mechanical Properties of Concrete.” 2019. pp. 381–90.
 24. Barkat, A., Kenai, S., Menadi, B., et al. “Effects of local metakaolin addition on rheological and mechanical performance of self-compacting limestone cement concrete,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, V. 33, No. 9, 2019, pp. 963–85.
 25. Ma, Z., Duan, Z., and Ba, G. “Effects of an Applied Load on the Chloride Penetration of Concrete with Recycled Aggregates and Recycled Powder,” *Advances in Civil Engineering*, V. 2019, 2019, pp. 1–15.
 26. Frías, M., Savastano, H., Villar, E., et al. “Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes,” *Cement and Concrete Composites*, V. 34, No. 9, 2012, pp. 1019–23.
 27. Gill, A. S., and Siddique, R. “Durability properties of self-compacting concrete incorporating metakaolin and rice husk ash,” *Construction and Building Materials*, V. 176, 2018, pp. 323–32.
 28. Meddah, M. S., Ismail, M. A., El-Gamal, S., et al. “Performances evaluation of binary concrete designed with silica fume and metakaolin,” *Construction and Building Materials*, V. 166, 2018, pp. 400–12.
 29. Nuaklong, P., Sata, V., and Chindaprasirt, P. “Properties of metakaolin-high calcium fly ash geopolymer concrete containing recycled aggregate from crushed concrete specimens,” *Construction and Building Materials*, V. 161, 2018, pp. 365–73.
 30. Ding, Y.-C., Chang, W.-H., Lee, W.-H., et al. “Synthesis of fly ash/metakaolin geopolymer for concrete retrofitting application,” *Structural Concrete*, V. 19, No. 5, 2018, pp. 1521–8.
 31. Demirel, B., Gultekin, E., and Alyamac, K. E. “Performance of Structural Lightweight Concrete containing Metakaolin after Elevated Temperature,” *KSCE Journal of Civil Engineering*, V. 23, No. 7, 2019, pp. 2997–3004.

-
32. Al Menhosh, A., Wang, Y., Wang, Y., et al. "Long term durability properties of concrete modified with metakaolin and polymer admixture," *Construction and Building Materials*, V. 172, 2018, pp. 41–51.
 33. Babu, S. V., Babu, U. R., Venkata Ramana, N., et al. "Influence of Metakaolin on Stone Waste Aggregate Concrete." 2020. pp. 215–21.
 34. Sharma, R., and Khan, R. A. "Influence of copper slag and metakaolin on the durability of self compacting concrete," *Journal of Cleaner Production*, V. 171, 2018, pp. 1171–86.
 35. Daungwilailuk, T., Kitagawa, T., Bui, P. T., et al. "Penetration of Moisture, CO₂, and Cl⁻ Ions in Concrete after Exposure to High Temperature," *Journal of Advanced Concrete Technology*, V. 17, No. 1, 2019, pp. 1–15.
 36. Li, H., Deng, Q., Zhang, J., et al. "Assessing the life cycle CO₂ emissions of reinforced concrete structures: Four cases from China," *Journal of Cleaner Production*, V. 210, 2019, pp. 1496–506.
 37. Wang, Y., Jiang, X., Wang, S., et al. "Influence of axial loads on CO₂ and Cl⁻ transport in concrete phases: Paste, mortar and ITZ," *Construction and Building Materials*, V. 204, 2019, pp. 875–83.
 38. Zhang, Y., Zhang, J., Luo, W., et al. "Effect of compressive strength and chloride diffusion on life cycle CO₂ assessment of concrete containing supplementary cementitious materials," *Journal of Cleaner Production*, V. 218, 2019, pp. 450–8.
 39. Nayak, S., Lyngdoh, G. A., and Das, S. "Influence of microencapsulated phase change materials (PCMs) on the chloride ion diffusivity of concretes exposed to Freeze-thaw cycles: Insights from multiscale numerical simulations," *Construction and Building Materials*, V. 212, 2019, pp. 317–28.
 40. Bondar, D., Basheer, M., and Nanukuttan, S. "Suitability of alkali activated slag/fly ash (AA-GGBS/FA) concretes for chloride environments: Characterisation based on mix design and compliance testing," *Construction and Building Materials*, V. 216, 2019, pp. 612–21.
 41. Franco-Luján, V. A., Maldonado-García, M. A., Mendoza-Rangel, J. M., et al. "Chloride-induced reinforcing steel corrosion in ternary concretes containing fly ash and untreated sugarcane bagasse ash," *Construction and Building Materials*, V. 198, 2019, pp. 608–18.
 42. Negrini, A., Roig-Flores, M., Mezquida-Alcaraz, E. J., et al. "Effect of crack pattern on the self-healing capability in traditional, HPC and UHPFRC concretes measured by water and chloride permeability," *MATEC Web of Conferences*, V. 289, 2019, p. 01006.
 43. Gunasekara, C., Law, D., Bhuiyan, S., et al. "Chloride induced corrosion in different fly ash based geopolymer concretes," *Construction and Building Materials*, V. 200, 2019, pp. 502–13.
 44. Dos Santos, R. J., Da Silva Agostini, D. L., Cabrera, F. C., et al. "Sugarcane bagasse ash: New filler to natural rubber composite," *Polimeros*, V. 24, No. 6, 2014, pp. 646–53.
 45. Lin, R. S., Wang, X. Y., Lee, H. S., et al. "Hydration and microstructure of cement pastes with calcined Hwangtoh Clay," *Materials*, V. 12, No. 3, 2019.
 46. Younsi, A., Turcry, P., Ait-Mokhtar, A., et al. "Accelerated carbonation of concrete with high content of mineral additions: Effect of interactions between hydration and drying,"

-
- Cement and Concrete Research*, V. 43, 2013, pp. 25–33.
47. Rukzon, S., and Chindaprasirt, P. “Strength and Carbonation Model of Rice Husk Ash Cement Mortar with Different Fineness,” *Journal of Materials in Civil Engineering*, V. 22, No. 3, 2010, pp. 253–9.
 48. Khunthongkeaw, J., Tangtermsirikul, S., and Leelawat, T. “A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete,” *Construction and Building Materials*, V. 20, No. 9, 2006, pp. 744–53.
 49. Rattanashotinunt, C., Tangchirapat, W., Jaturapitakkul, C., et al. “Investigation on the strength, chloride migration, and water permeability of eco-friendly concretes from industrial by-product materials,” *Journal of Cleaner Production*, V. 172, 2018, pp. 1691–8.
 50. Galluccio, S., Beirau, T., and Pöllmann, H. “Maximization of the reuse of industrial residues for the production of eco-friendly CSA-belite clinker,” *Construction and Building Materials*, V. 208, 2019, pp. 250–7.
 51. Mahdikhani, M., and Khanban, M. “Utilization of industrial waste residue containing heavy metals as a substitute for fine aggregates,” *Construction and Building Materials*, V. 221, 2019, pp. 772–86.
 52. Silva, Y. F., Lange, D. A., and Delvasto, S. “Effect of incorporation of masonry residue on the properties of self-compacting concretes,” *Construction and Building Materials*, V. 196, 2019, pp. 277–83.
 53. Sas, Z., Vandevenne, N., Doherty, R., et al. “Radiological evaluation of industrial residues for construction purposes correlated with their chemical properties,” *Science of The Total Environment*, V. 658, 2019, pp. 141–51.
 54. TEODORO, P. E., HENRIQUE QUIM FERREIRA, M., CHARBEL, D. D. S., et al. “Comportamento físico-mecânico do concreto com substituição de cimento portland por cinzas de bagaço de cana-de-açúcar,” *REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, V. 6, No. 2, 2013.
 55. Berenguer, R. A., Capraro, A. P. B., de Medeiros, M. H. F., et al. “Sugar cane bagasse ash as a partial substitute of Portland cement: Effect on mechanical properties and emission of carbon dioxide,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 8, No. 2, 2020, p. 103655.
 56. Hossain, M. M., Karim, M. R., Hasan, M., et al. “Durability of mortar and concrete made up of pozzolans as a partial replacement of cement: A review,” *Construction and Building Materials*, V. 116, 2016, pp. 128–40.
 57. Li, M., Zhu, X., Mukherjee, A., et al. “Biom mineralization in metakaolin modified cement mortar to improve its strength with lowered cement content,” *Journal of Hazardous Materials*, V. 329, 2017, pp. 178–84.
 58. Shu, X., Graham, R. K., Huang, B., et al. “Hybrid effects of carbon fibers on mechanical properties of Portland cement mortar,” *Materials and Design*, V. 65, 2015, pp. 1222–8.
 59. Zhang, B., Tan, H., Shen, W., et al. “Nano-silica and silica fume modified cement mortar used as Surface Protection Material to enhance the impermeability,” *Cement and Concrete Composites*, V. 92, 2018, pp. 7–17.
 60. Lu, J. X., and Poon, C. S. “Use of waste glass in alkali activated cement mortar,” *Construction and Building Materials*, V. 160, 2018, pp. 399–407.

61. Chaidachatorn, K., Suebsuk, J., Horpibulsuk, S., et al. "Extended water/cement ratio law for cement mortar containing recycled asphalt pavement," *Construction and Building Materials*, V. 196, 2019, pp. 457–67.
62. Al-Tulaian, B. S., Al-Shannag, M. J., and Al-Hozaimy, A. R. "Recycled plastic waste fibers for reinforcing Portland cement mortar," *Construction and Building Materials*, V. 127, 2016, pp. 102–10.
63. Zhang, J., Shi, C., Li, Y., et al. "Influence of carbonated recycled concrete aggregate on properties of cement mortar," *Construction and Building Materials*, V. 98, 2015, pp. 1–7.
64. Walker, P., and Stace, T. "Properties of some cement stabilised compressed earth blocks and mortars," *Materials and Structures*, V. 30, No. 9, 1997, pp. 545–51.
65. Estolano, A. M. L., Lima, N. B., Junior, R. V. A., et al. "Concrete paving blocks: Structural, thermodynamic, fluorescence, optical and mechanical properties," *Journal of Molecular Structure*, V. 1184, 2019, pp. 443–51.
66. Lima, N. B., Rogerio, V. A., Belarmino, M. K. D. L., et al. "A chemical rationalization of the processing and application of the mortar coatings: Structural, thermodynamic, and fluorescence properties," *Journal of Molecular Structure*, V. 1164, 2018, pp. 546–55.
67. Lima, N. B., Junior, R. V. A., Belarmino, M. K. D. L., et al. "Loss of mass , structural , and thermodynamic properties of concretes under rainy conditions," *Journal of Molecular Structure*, V. 1176, 2019, pp. 622–32.
68. Júnior, R. V. A., Moura, G. L. C., and Lima, N. B. D. "Insights into the spontaneity of hydrogen bond formation between formic acid and phthalimide derivatives," *Journal of Molecular Modeling*, V. 22, No. 11, 2016, p. 255.
69. Belarmino, M. K. D. L., Cruz, V. F., and Lima, N. B. D. "Hydrogen-bonded complexes between dimethyl sulfoxide and monoprotic acids: molecular properties and IR spectroscopy," *Journal of Molecular Modeling*, V. 20, No. 11, 2014, p. 2477.
70. Nascimento, R. X. D., Belarmino, M. K. D. L., and Lima, N. B. D. "Hydrogen bonds between pyrazine and RCOOH (R = □H, □CH₃, and □C₆H₅): A theoretical study," *International Journal of Quantum Chemistry*, V. 112, No. 19, 2012, pp. 3147–51.
71. Belarmino, M. K. D. L., Lima, N. B. D., and Ramos, M. N. "Hydrogen bonds between acetylene and formic acid: An ab initio study," *International Journal of Quantum Chemistry*, V. 112, No. 19, 2012, pp. 3246–51.
72. LIMA, N. B. D., and BELARMINO, M. K. D. L. "A STUDY OF THE STRUCTURES AND VIBRATIONAL SPECTRA OF THE N₂O⋯(HX)₂ AND ON₂⋯(HX)₂ WITH X = F, Cl, Br AND CN," *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, V. 12, No. 05, 2013, p. 1350044.
73. Bagheri, S. "Theoretical study of hydrogen bonds and electronic properties in hexagonal arrangements composed of self-assembled DNA analogues," *Structural Chemistry*, 2020.
74. Vikulova, E. S., Nikolaeva, N. S., Krasnov, P. O., et al. "Synthesis, structural, vibrational and DFT investigation of new binuclear molecular Pd–Cu and Cu–Cu complexes formed by Schiff base and hexafluoroacetylacetone building blocks," *Journal of Molecular Structure*, V. 1216, 2020, p. 128341.
75. Shin, H. K. "Inter- and Intramolecular Vibrational Energy Flow in a Formamide–Water

- Complex,” *The Journal of Physical Chemistry A*, V. 124, No. 16, 2020, pp. 3031–7.
76. Ben Ali, S., Ferretti, V., Del Bianco, L., et al. “Structural, vibrational, optical properties and theoretical studies of a new organic-inorganic material: Tris-acetoguanaminium hexachlorobismuthate monohydrate,” *Journal of Molecular Structure*, V. 1199, 2020, p. 126986.
 77. Llansola-Portoles, M. J., Li, F., Xu, P., et al. “Tuning antenna function through hydrogen bonds to chlorophyll a,” *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, V. 1861, No. 4, 2020, p. 148078.
 78. Du, R., Xu, Z., Zhu, C., et al. “A Highly Stretchable and Self-Healing Supramolecular Elastomer Based on Sliding Crosslinks and Hydrogen Bonds,” *Advanced Functional Materials*, V. 30, No. 7, 2020, p. 1907139.
 79. Machado, C. M. B., Santos, V. F. C., Belarmino, M. K. D. L., et al. “Effect of 1,10-phenanthroline aromaticity in carboxylic acids: ^1H NMR spectroscopy, GIAO calculations and thermodynamic properties,” *Journal of Molecular Structure*, V. 1118, 2016, pp. 279–87.
 80. Romo, I., Abugoch, L., and Tapia, C. “Soluble complexes between chenopodins and alginate/chitosan: Intermolecular interactions and structural-physicochemical properties,” *Carbohydrate Polymers*, V. 227, 2020, p. 115334.
 81. Zhang, R., Yue, X., Li, B., et al. “Dynamic viscosity, density and surface tension of 1,3-propanediol (1) + 1,2-propanediamine (2) binary system at $T = (293.15 \text{ to } 318.15) \text{ K}$ and atmosphere pressure,” *Journal of Molecular Liquids*, V. 299, 2020, p. 112213.
 82. Mitome, R., Yanase, S., Kikawada, Y., et al. “H/D and $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ vapor pressure isotope effects in liquid methylene difluoride studied by density functional theory,” *Chemical Physics Letters*, V. 739, 2020, p. 137036.
 83. Zhao, Y., Liu, Y.-R., Jiang, S., et al. “Volatile organic compounds enhancing sulfuric acid-based ternary homogeneous nucleation: The important role of synergistic effect,” *Atmospheric Environment*, V. 233, 2020, p. 117609.
 84. Liu, Q., Jain, T., Peng, C., et al. “Introduction of Hydrogen Bonds Improves the Shape Fidelity of Viscoelastic 3D Printed Scaffolds While Maintaining Their Low-Temperature Printability,” *Macromolecules*, V. 53, No. 10, 2020, pp. 3690–9.
 85. Zhang, Y., Yang, J., Li, B., et al. “Density, viscosity, and spectroscopic and computational analyses for hydrogen bonding interaction of 1,2-propylenediamine and ethylene glycol mixtures,” *Journal of Molecular Liquids*, V. 302, 2020, p. 112443.
 86. Kim, H. S., Brown, N. A., Zauscher, S., et al. “Effect of Octadecylamine Surfactant on DNA Interactions with Graphene Surfaces,” *Langmuir*, V. 36, No. 4, 2020, pp. 931–8.
 87. Chen, S., Shen, X., Tao, W., et al. “Preparation of a novel emulsifier by self-assembling of proanthocyanidins from Chinese bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) leaves with gelatin,” *Food Chemistry*, V. 319, 2020, p. 126570.
 88. Lee, Z. H., Paul, S. C., Kong, S. Y., et al. “Modification of Waste Aggregate PET for Improving the Concrete Properties,” *Advances in Civil Engineering*, V. 2019, 2019, pp. 1–10.
 89. Mozhdehi, A. M., Bamoharram, F. F., Morsali, A., et al. “Comprehension of the role of created hydrogen bonds and adsorption energy in polyamide-nanosilica- Keggin hybrid/ water on enhancement of concrete compressive strength: DFT calculations and

-
- experimental investigations,” *Journal of Molecular Liquids*, V. 297, 2020, p. 111912.
90. Şimşek, B. “Bis-hydroxyethyl terephthalate cementitious composites properties: A comparative study including hydrogen bonding mechanism with the dioctyl terephthalate,” *Construction and Building Materials*, V. 258, 2020, p. 119691.
 91. Gatta, G. D., Hålenius, U., Bosi, F., et al. “Minerals in cement chemistry: A single-crystal neutron diffraction study of ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$,” *American Mineralogist*, V. 104, No. 1, 2019, pp. 73–8.
 92. Yu, J., Zheng, Q., Hou, D., et al. “Insights on the capillary transport mechanism in the sustainable cement hydrate impregnated with graphene oxide and epoxy composite,” *Composites Part B: Engineering*, V. 173, 2019, p. 106907.
 93. Li, H., Ni, D., Li, L., et al. “Insight into the role of polyacrylamide polymer powder on the cracking in plastic period of cement mortar,” *Construction and Building Materials*, V. 260, 2020, p. 119914.
 94. Lopes dos Santos, A. R., da Silva Veiga, M. do R., dos Santos Silva, A. M., et al. “Tensile bond strength of lime-based mortars: The role of the microstructure on their performance assessed by a new non-standard test method,” *Journal of Building Engineering*, V. 29, No. November 2019, 2020.
 95. Apolônio, P. H., Mota, J. M. F., Barbosa, F. R., et al. “Análise comparativa da resistência de aderência do chapisco com diferentes relações água-ligante e adição de metacaulim.” 2015. pp. 1–14.
 96. “ABNT NBR 12653:2014 Pozzolan materials — Requirements.”
 97. Pachta, V., Serpezoudi, C., and Stefanidou, M. “The influence of pre-wetting with consolidants on the adhesion of double-layer lime based mortars,” *Journal of Cultural Heritage*, 2020, pp. 14–7.
 98. Zhang, D., Zhao, J., Wang, D., et al. “Influence of pozzolan materials on the properties of natural hydraulic lime based mortars,” *Construction and Building Materials*, V. 244, 2020, p. 118360.
 99. Madhkhan, M., and Katirai, R. “Effect of pozzolan materials on mechanical properties and aging of glass fiber reinforced concrete,” *Construction and Building Materials*, V. 225, 2019, pp. 146–58.
 100. Hoppe Filho, J., Gobbi, A., Pereira, E., et al. “Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado,” *Matéria (Rio de Janeiro)*, V. 22, No. 3, 2017.
 101. Filho, J. H., Gobbi, A., Pereira, E., et al. “Atividade pozolânica de adições minerais para cimento portland (Parte ii): índice de atividade pozolânica com cimento portland (IAP), difração de raios-x (DRX) e termogravimetria (TG/DTG),” *Revista Materia*, V. 22, No. 3, 2017.
 102. Raverdy, M., Brivot, F., Paillere, A. M., Bron, R. “Appréciation de l’activité pouzzolanique de constituents secondaires.” 7e Congrès International de la Chimie des Ciments. Paris, 1980. pp. 36–41.
 103. Cordeiro, G. C., and Sales, C. P. “Pozzolan activity of elephant grass ash and its influence on the mechanical properties of concrete,” *Cement and Concrete Composites*, 2015.

104. “ABNT NBR 15895:2010 Pozzolanic materials - Determination of calcium hydroxide fixed - Modified Chapelle’s method.”
105. Berenguer, R., Lima, N., Valdés, A. C., et al. “Durability of Concrete Structures with Sugar Cane Bagasse Ash,” *Advances in Materials Science and Engineering*, V. 2020, 2020.
106. Raask, E., and Bhaskar, M. C. “Pozzolanic activity of pulverized fuel ash,” *Cement and Concrete Research*, V. 5, No. 4, 1975, pp. 363–75.
107. de Azevedo Basto, P., Savastano Junior, H., and de Melo Neto, A. A. “Characterization and pozzolanic properties of sewage sludge ashes (SSA) by electrical conductivity,” *Cement and Concrete Composites*, V. 104, No. April, 2019, p. 103410.
108. “ABNT NBR 5752:2014 Pozzolanic materials — Determination of the performance index with Portland cement at 28 days.”
109. ABNT NBR 5992. “Abnt Nbr,” *Associação Brasileira de Normas Técnicas*, 2014, p. 238.
110. Martins Torres, S., Estolano de Lima, V., de Azevedo Basto, P., et al. “Assessing the pozzolanic activity of sugarcane bagasse ash using X-ray diffraction,” *Construction and Building Materials*, V. 264, 2020, p. 120684.
111. Anjos, M. A. S., Araújo, T. R., Ferreira, R. L. S., et al. “Properties of self-leveling mortars incorporating a high-volume of sugar cane bagasse ash as partial Portland cement replacement,” *Journal of Building Engineering*, V. 32, No. July, 2020, p. 101694.
112. Cordeiro, G. C., Toledo Filho, R. D., Tavares, L. M., et al. “Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete,” *Cement and Concrete Research*, V. 39, No. 2, 2009, pp. 110–5.
113. Campos, H. F., Klein, N. S., and Marques Filho, J. “Proposed mix design method for sustainable high-strength concrete using particle packing optimization,” *Journal of Cleaner Production*, V. 265, 2020, p. 121907.
114. Acordi, J., Luza, A., Fabris, D. C. N., et al. “New waste-based supplementary cementitious materials: Mortars and concrete formulations,” *Construction and Building Materials*, V. 240, 2020, p. 117877.
115. “ABNT NBR 7215:2019 Portland cement - Determination of compressive strength of cylindrical test specimens.”
116. Mackenzie, R. C. “De calore: Prelude to thermal analysis,” *Thermochimica Acta*, 1984.
117. Giolito, I., and Ionashiro, M. “A nomenclatura em análise térmica - Parte II,” *Cerâmica*, 1988.
118. IONASHIRO, M. G. “Fundamentos da termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial,” Giz Editor, São Paulo, 2004, 82 p p.
119. Mothé, C. G., and Azevedo, A. D. “Análise Térmica de Materiais,” 2002.
120. Taylor, H. F. W. “Cement chemistry,” 1997.
121. Giergiczny, Z. “The hydraulic activity of high calcium fly ash,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006.
122. Garcia, E., Cabral, M., Quarcioni, V. Â., et al. “Resíduo de Cerâmica Vermelha (RCV): Uma Alternativa como Material Pozzolânico,” *Cerâmica Industrial*, 2014.

-
123. Bezerra, C. G. "CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO (IOT) E AVALIAÇÃO DA SUA INFLUÊNCIA NO COMPORTAMENTO FÍSICO-QUÍMICO E MECÂNICO DE PASTAS DE CIMENTO," *Tese de Mestrado*, 2017.
 124. de la Calle, I., Romero, V., Lavilla, I., et al. "Nanoparticle-assisted stabilization of metal species as an alternative to conventional approaches for avoiding volatilization errors in total reflection X-ray fluorescence: A review," *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, V. 168, No. March, 2020, p. 105843.
 125. von Bohlen, A. "Total reflection X-ray fluorescence and grazing incidence X-ray spectrometry - Tools for micro- and surface analysis. A review," *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, V. 64, No. 9, 2009, pp. 821–32.
 126. Pashkova, G. V., Smagunova, A. N., and Finkelshtein, A. L. "X-ray fluorescence analysis of milk and dairy products: A review," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, V. 106, 2018, pp. 183–9.
 127. De La Calle, I., Cabaleiro, N., Romero, V., et al. "Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review," *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, V. 90, 2013, pp. 23–54.
 128. Kolawole, J. T., Babafemi, A. J., Fanijo, E., et al. "State-of-the-art review on the use of sugarcane bagasse ash in cementitious materials," *Cement and Concrete Composites*, V. 118, No. July 2020, 2021, p. 103975.
 129. Lee, H., Park, S., Cho, S., et al. "Correlation analysis of heating performance and electrical energy of multi-walled carbon nanotubes cementitious composites at sub-zero temperatures," *Composite Structures*, V. 238, No. January, 2020, p. 111977.
 130. Tan, Y., Wu, C., Yu, H., et al. "Review of reactive magnesia-based cementitious materials: Current developments and potential applicability," *Journal of Building Engineering*, V. 40, No. February, 2021.
 131. Wei, Y., Kong, W., and Wang, Y. "Strengthening mechanism of fracture properties by nano materials for cementitious materials subject to early-age frost attack," *Cement and Concrete Composites*, V. 119, No. February, 2021, p. 104025.
 132. Borštnar, M., Daneu, N., and Dolenec, S. "Phase development and hydration kinetics of belite-calcium sulfoaluminate cements at different curing temperatures," *Ceramics International*, No. February, 2020, pp. 1–8.
 133. Torre, Â. F., Larangeira, H., Junior, D. A., et al. "Dermatologia," *Anais Brasileiros de Dermatologia*, No. xxxx, 2021, pp. 0–3.
 134. Maranhão, F. L., Loh, K., and John, V. M. "The influence of moisture on the deformability of cement-polymer adhesive mortar," *Construction and Building Materials*, V. 25, No. 6, 2011, pp. 2948–54.
 135. Abrão, P. C. R. A., Cardoso, F. A., and John, V. M. "Efficiency of Portland-pozzolana cements: Water demand, chemical reactivity and environmental impact," *Construction and Building Materials*, V. 247, 2020.
 136. Anirudh, M., Rekha, K. S., Venkatesh, C., et al. "Characterization of red mud based cement mortar; mechanical and microstructure studies," *Materials Today: Proceedings*, No. xxxx, 2020.
 137. Lin, F., and Meyer, C. "Cement and Concrete Research Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure,"

-
- Cement and Concrete Research*, V. 39, No. 4, 2009, pp. 255–65.
138. Jamsheer, A. F., Kupwade-Patil, K., Büyüköztürk, O., et al. “Analysis of engineered cement paste using silica nanoparticles and metakaolin using ^{29}Si NMR, water adsorption and synchrotron X-ray Diffraction,” *Construction and Building Materials*, V. 180, 2018, pp. 698–709.
 139. Li, J., Zhang, W., and Monteiro, P. J. M. “Mechanical properties of struvite-K: A high-pressure X-ray diffraction study,” *Cement and Concrete Research*, V. 136, No. July, 2020, p. 106171.
 140. Berenguer, R. A., Capraro, A. P. B., de Medeiros, M. H. F., et al. “Sugar cane bagasse ash as a partial substitute of Portland cement: Effect on mechanical properties and emission of carbon dioxide,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 8, No. 2, 2020, p. 103655.
 141. Carasek, H., Japiassú, P., Cascudo, O., et al. “Bond between 19th Century lime mortars and glazed ceramic tiles,” *Construction and Building Materials*, V. 59, 2014, pp. 85–98.
 142. NEVILLE, A. M. “Propriedades do concreto,” 5th edition, São Paulo, 2015.
 143. “ABNT NBR 9779:2012 Mortar and hardened concrete — Determination of water absorption by capillarity.”
 144. Neto, E. D. S., Berenguer, R. A., Barreto, L., et al. “Analysis of pathological manifestations and structural recovery of the sports gymnasium for the 2016 Olympic Games in Brazil,” *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, V. 20, No. 26, 2015.
 145. “ABNT NBR 5739:2018 Concrete - Compression test of cylindrical specimens.”
 146. Associação Brasileira de Normas Técnicas. “NBR 7222 - Argamassa e concreto - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos (Mortar and concrete - Determination of the tensile strength of cylindrical specimens subjected to diametrical compression),” *Associação Brasileira de Normas Técnicas*, 2011, pp. 4–6.
 147. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. “NBR 16697 - Cimento Portland - Requisitos,” 2018.
 148. “American Society for Testing Materials ASTM C150. Standard Specification for Portland Cement. Annual book of ASTM Standards,” West Conshohocken, West Conshohocken, 1997.
 149. “Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 7214 - Areia normal para ensaio de cimento - Especificação.,” Rio de Janeiro, 2015.
 150. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. “NBR 7175 Cal hidratada para argamassas – Requisitos,” 2003.
 151. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. “NBR 13276: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência,” 2016.
 152. LIMA, N. B. de. “Influência da Utilização de Metacaulim e da Variação da Proporção entre Cal Hidratada e Areia em Propriedades de Argamassas de Emboço.” 2020. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)Universidade de Pernambuco, Recife-PE, 2020., 2020.
 153. Spósito, F. A., Higuti, R. T., Tashima, M. M., et al. “Incorporation of PET wastes in

-
- rendering mortars based on Portland cement/hydrated lime,” *Journal of Building Engineering*, V. 32, No. January, 2020.
154. Cela, R., Claeys-Bruno, M., and Phan-Tan-Luu, R. “Screening Strategies.” *Comprehensive Chemometrics*. Elsevier, 2009. pp. 251–300.
 155. Vera Candioti, L., De Zan, M. M., Cámara, M. S., et al. “Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development,” *Talanta*, V. 124, 2014, pp. 123–38.
 156. L.A. Sarabia, M. C. O. “Response Surface Methodology,” *Walczak S.D.B.T. (Ed.), Comprehensive Chemometrics*, Elsevier, Oxford, 2009, pp. 345–90.
 157. Cordeiro, G. C. “Utilização de Cinzas Ultrafinas do Bagaço de Cana-de-Açúcar e da Casca de Arroz como Aditivos Minerais em Concreto.” 2006.
 158. Elizondo-Martinez, E. J., Tataranni, P., Rodriguez-Hernandez, J., et al. “Physical and mechanical characterization of sustainable and innovative porous concrete for urban pavements containing metakaolin,” *Sustainability (Switzerland)*, V. 12, No. 10, 2020.
 159. Biophys, J. P. C., Ali, S., and S, A. A. “Journal of Physical Chemistry & Determination of Thermodynamic Parameters from the Dissolution of Calcium Hydroxide in Mixed Solvent Systems by pH-Metric Method,” V. 3, No. 2, 2013, pp. 3–8.
 160. Roosz, C., Vieillard, P., Blanc, P., et al. “Thermodynamic properties of C-S-H, C-A-S-H and M-S-H phases: Results from direct measurements and predictive modelling,” *Applied Geochemistry*, V. 92, No. March, 2018, pp. 140–56.
 161. Eliezer, I., Eliezer, N., Howald, R. A., et al. “Thermodynamic properties of calcium aluminates,” *The Journal of Physical Chemistry*, V. 85, No. 19, 1981, pp. 2835–8.
 162. Cordeiro, G. C., Toledo Filho, R. D., and De Moraes Rego Fairbairn, E. “Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete,” *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, V. 42, No. 7, 2009, pp. 983–92.
 163. Görrler-Walrand, C., and Binnemans, K. “Chapter 167 Spectral intensities of f-f transitions.” *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 1998. pp. 101–264.
 164. ASTM. “ASTM C1585 - 13: Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes.”
 165. Hoppe Filho, J., Souza, D. J., Medeiros, M. H. F., et al. “Concrete attack by sodium sulfate: Mineral additions as a mitigation tool,” *Ceramica*, V. 61, No. 358, 2015, pp. 168–77.
 166. Oey, T., Kumar, A., Bullard, J. W., et al. “The Filler Effect: The Influence of Filler Content and Surface Area on Cementitious Reaction Rates,” *Journal of the American Ceramic Society*, V. 96, No. 6, 2013, pp. 1978–90.
 167. “Hazardous Substance Fact Sheet: Potassium Oxide.”
 168. Dweck, J., Cherem da Cunha, A. L., Pinto, C. A., et al. “Thermogravimetry on calcined mass basis — hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, V. 97, No. 1, 2009, pp. 85–9.
 169. Wu, M., Zhang, Y., Ji, Y., et al. “Reducing environmental impacts and carbon emissions: Study of effects of superfine cement particles on blended cement containing high volume mineral admixtures,” *Journal of Cleaner Production*, V. 196, 2018, pp. 358–69.
 170. Betioli, A. M., Hoppe Filho, J., Cincotto, M. A., et al. “Chemical interaction between

-
- EVA and Portland cement hydration at early-age,” *Construction and Building Materials*, V. 23, No. 11, 2009, pp. 3332–6.
171. Duart, M. A. “Estudo da Microestrutura do Concreto com Adição de Cinza de Casca de Arroz Residual sem Beneficiamento,” 2008.
 172. “2019 Guide to Occupational Exposure Values,” 7th edition, ACGIH(R), 2019.
 173. Cunha, Luiz Maurício da Silva; Fernandez, C. Y. H. “A indústria de cimento: perspectivas de retomada gradual,” *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, V. 18, 2003, pp. 149–64.
 174. Sales, A., and Lima, S. A. “Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement,” *Waste Management*, V. 30, No. 6, 2010, pp. 1114–22.
 175. Speight, J. G. “LANGE’S HANDBOOK OF CHEMISTRY,” Sixteenth, MCGRAW-HILL, 2005.

APÊNDICE A – CAPÍTULO 1

1. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

Espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) das amostras de cimento Portland do CPV do tipo III (PCIII), Sílica Ativa, Metacaulim e Cinza Volante.

Composto	PC III	Sílica Ativa	Metacaulim	Cinza Volante
SiO ₂	18.92%	95.56%	63.92%	70.11%
CaO	60.59%	0.29%	0.14%	1.58%
MgO	4.74%	0.52%	1.06%	0.81%
Fe ₂ O ₃	2.69%	0.81%	2.55%	5.24%
SO ₃	2.86%	0.40%	0.05%	0.50%
K ₂ O	0.32%	0.96%	2.63%	2.39%
Al ₂ O ₃	5.35%	0.12%	28.01%	17.34%
Cl	0.06%	0.24%	-----	-----
Na ₂ O	0.28%	0.95%	0.07%	0.66%
P ₂ O ₅	0.04%	0.05%	0.05%	0.09%
TiO ₂	0.14%	0.05%	1.37%	1.01%
ZrO ₂	0.02%	-----	0.06%	0.09%
MnO	0.08%	-----	0.01%	0.03%
Cr ₂ O ₃	0.03%	0.01%	0.03%	0.03%
SrO	0.03%	-----	0.01%	0.02%
ZnO	-----	0.02%	0.01%	0.03%
Rb ₂ O	-----	0.004%	0.02%	0.02%
NiO	0.03%	-----	0.01%	0.01%
Ga ₂ O ₃	-----	-----	0.01%	0.01%
CuO	-----	0.004%	0.004%	0.01%
BaO	-----	-----	-----	0.06%
Y ₂ O ₃	-----	-----	-----	0.01%
NbO	-----	-----	-----	0.003%
Br	-----	-----	-----	-
*Perda de Massa sob altas temperaturas (%)	3.79	2.98	2.63	1.34

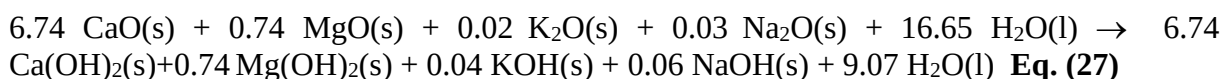
Fonte: O autor (2021)

2. PROPRIEDADES TERMODINÂMICA

Os valores da energia de Gibbs ($\Delta_r G$) e da entalpia das reações de hidratação ($\Delta_r H$), foram calculados considerando-se os valores experimentais da energia de formação de ($\Delta_f G$) e entalpia de formação ($\Delta_f H$) dos compostos presentes nessas reações. Os valores de $\Delta_f G$ dos sistemas CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, K₂O, KOH, Na₂O, NaOH, e H₂O são -603.3 kJ·mol⁻¹, -897.5 kJ·mol⁻¹, -569.3 kJ·mol⁻¹, -833.5 kJ·mol⁻¹, -391.2 kJ·mol⁻¹, -379.4 kJ·mol⁻¹, -375.5 kJ·mol⁻¹, -379.7 kJ·mol⁻¹ e -237.2 kJ·mol⁻¹, respectivamente.¹⁷⁵. Além disso, os valores de ΔH_f são -634.9 kJ·mol⁻¹, -985.2 kJ·mol⁻¹, -601.6 kJ·mol⁻¹, -924.5 kJ·mol⁻¹, -363.2 kJ·mol⁻¹, -424.6 kJ·mol⁻¹, -414.2 kJ·mol⁻¹, -425.6 kJ·mol⁻¹, e -285.8 kJ·mol⁻¹, respectivamente¹⁷⁵.

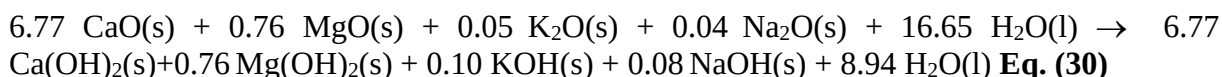
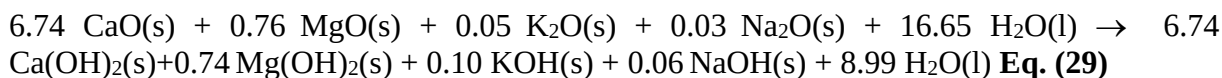
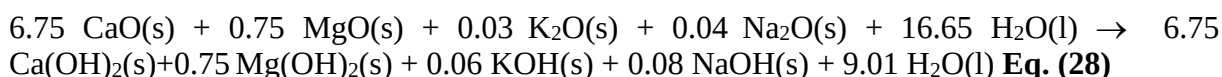
Para quantificar as propriedades termodinâmicas associadas às reações de hidratação do processamento dos materiais de concreto, foi empregada a espectrometria de XRF (Tabela 20).

Através da Tabela 20, podem ser quantificadas as grandezas termodinâmicas associadas às reações de hidratação da mistura precursoras dos concretos. Nesse sentido, o concreto de referência foi preparado, com o emprego de: 624 g de cimento Portland do tipo III, 1872 g de areia, e 300 g de água. Essas quantidades correspondem a 378 g de CaO (~ 6.74 mol), 118 g de SiO₂ (~ 1.96 mol), 17 g de Fe₂O₃ (~ 0.12 mol), 33 g de Al₂O₃ (~ 0.39 mol), 30 g de MgO (~ 0.74 mol), 2 g de K₂O (~ 0.02 mol), 2 g de Na₂O (~ 0.03 mol). Nesse sentido, 1872 g de areia e 300 g água são 31.16 mol de SiO₂ e 16.65 mol de H₂O, respectivamente. Portanto a mistura do concreto de referência é composta por: CaO (~ 6.74 mol); SiO₂ (33.12 mol); Fe₂O₃ (~ 0.12 mol); Al₂O₃ (~ 0.39 mol); MgO (~ 0.74 mol); K₂O (0.02 mol), Na₂O (0.03 mol); e H₂O (16.65 mol). Ao considerar esses compostos óxidos, apenas o CaO, MgO, K₂O, e Na₂O são energeticamente favoráveis para serem hidratados, conforme descritos nas Equações (16) – (18). Nesse sentido, a reação de hidratação global do processamento do concreto é:



Quando as adições minerais são realizadas no processamento da fabricação do concreto, maiores quantidades de CaO, MgO, K₂O, e Na₂O estão presentes nas misturas precursoras. Por exemplo, considerando os resultados da espectroscopia de fluorescência de raios-X (Tab. 25), 93.6 g de sílica ativa é composta por 0.271 g de CaO (~ 0.005 mol), 89.4 g de SiO₂ (~ 1.49 mol), 0.76 g de Fe₂O₃ (~ 0.005 mol), 0.112 g de Al₂O₃ (~ 0.001 mol), 0.487 g de MgO (~ 0.012 mol), 0.899 g de K₂O (~ 0.010 mol) e 0.889 g de Na₂O (~ 0.014 mol). Além disso, 93.6 g de

metacaulim é composta de 0.131 g de CaO (~ 0.002 mol), 59.83 g de SiO₂ (~ 0.996 mol), 2.39 g de Fe₂O₃ (~ 0.02 mol), 26.22 g de Al₂O₃ (~ 0.305 mol), 0.992 g de MgO (~ 0.025 mol), 2.46 g de K₂O (~ 0.026 mol) e 0.065 g de Na₂O (~ 0.001 mol). E, 93.6 g de cinza volante são 1.48 g de CaO (~ 0.026 mol), 65.62 g de SiO₂ (~ 1.092 mol), 4.9 g de Fe₂O₃ (~ 0.034 mol), 16.23 g de Al₂O₃ (~ 0.189 mol), 0.76 g de MgO (~ 0.019 mol), 2.24 g de K₂O (~ 0.024 mol) e 0.62 g de Na₂O (~ 0.01 mol). Portanto, os concretos com adições de sílica ativa (i), metacaulim (ii) e cinza volante (iii) são compostos de: (i) CaO (~ 6.75 mol), SiO₂ (~ 34.61 mol), Fe₂O₃ (~ 0.12 mol), Al₂O₃ (~ 0.39 mol), MgO (~ 0.75 mol), K₂O (~ 0.03 mol), Na₂O (~ 0.04 mol) e (~ 16.65 mol) H₂O, (ii) CaO (~ 6.74 mol), SiO₂ (~ 34.12 mol), Fe₂O₃ (~ 0.13 mol), Al₂O₃ (~ 0.69 mol), MgO (~ 0.76 mol), K₂O (0.05 mol), Na₂O (~ 0.03 mol), and (16.65 mol) H₂O, e (iii) CaO (~ 6.77 mol), SiO₂ (~ 34.21 mol), Fe₂O₃ (~ 0.15 mol), Al₂O₃ (~ 0.58 mol), MgO (~ 0.76 mol), K₂O (0.05 mol), Na₂O (~ 0.04 mol) and (16.65 mol) H₂O. Com a utilização dessas composições químicas, as reações de hidratação de cada tipo de concreto podem ser obtidas conforme demonstrado nas Eqs. (28) – (30).



3. ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE

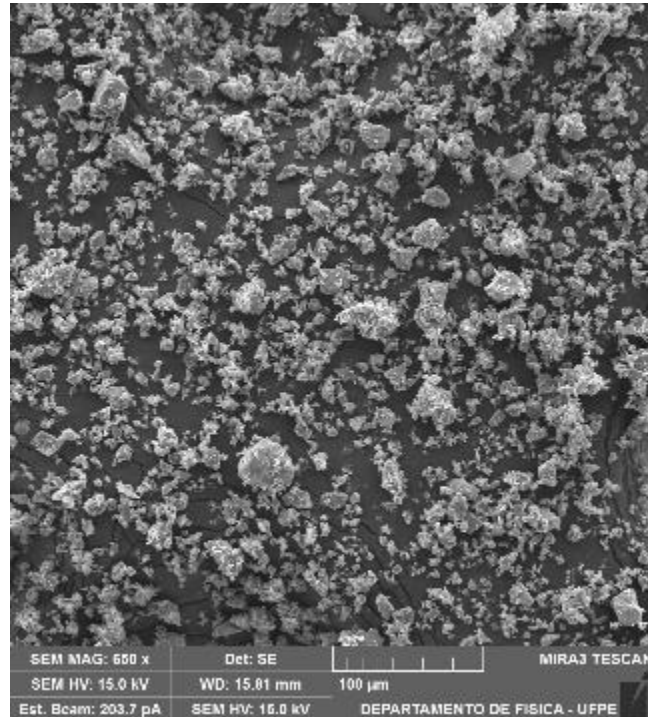
Valores da capacidade de absorção de água por capilaridade dos concretos mensurados em intervalos de tempos de: 3 hrs, 6 hrs, 24 hrs, 48 hrs, and 72 hrs.

Concrete	Absorção Capilar (%)				
	3hrs	6hrs	24hrs	48 hrs	72 hrs
Referência	1.33	1.67	2.14	2.55	2.98
	1.48	1.73	2.24	2.80	3.39
	1.55	2.13	2.26	2.84	3.42
Sílica Ativa fume	0.62	0.81	0.95	1.09	1.30
	0.69	0.81	1.02	1.18	1.38
	0.73	0.86	1.05	1.21	1.43
Metacaulin	0.94	1.27	1.62	1.90	2.00
	1.02	1.31	1.80	1.91	2.04
	1.26	1.59	1.85	1.99	2.05
Cinza Volante	0.80	1.17	1.72	1.81	2.34
	0.86	1.32	1.74	2.07	2.49
	0.97	1.43	1.76	2.12	2.51

Fonte: O autor (2021)

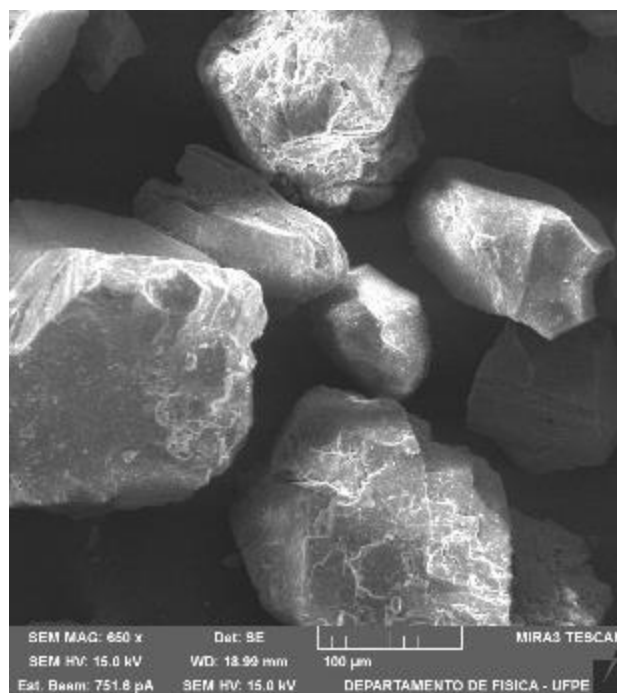
4. ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

Imagem SEM do cimento Portland com magnificação de 650x.



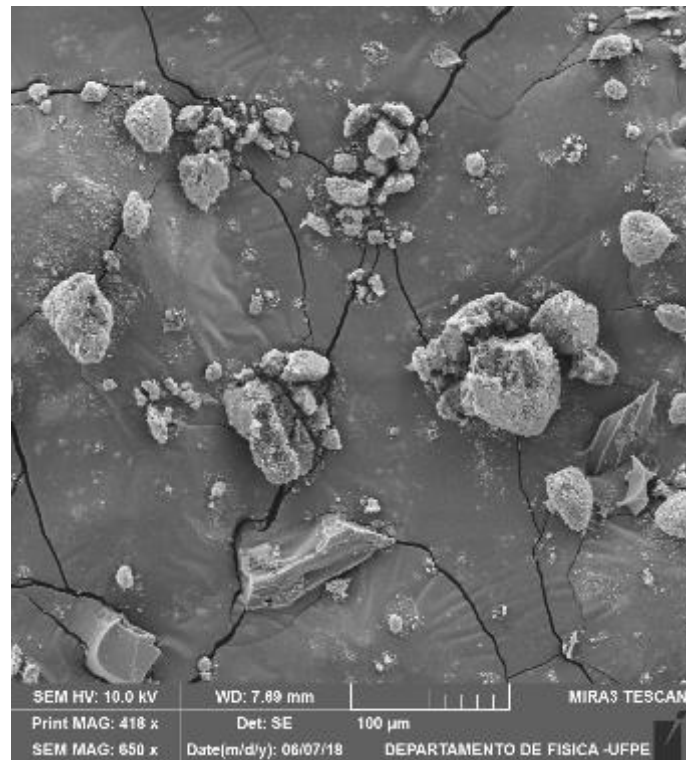
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM da areia com magnificação de 650x.



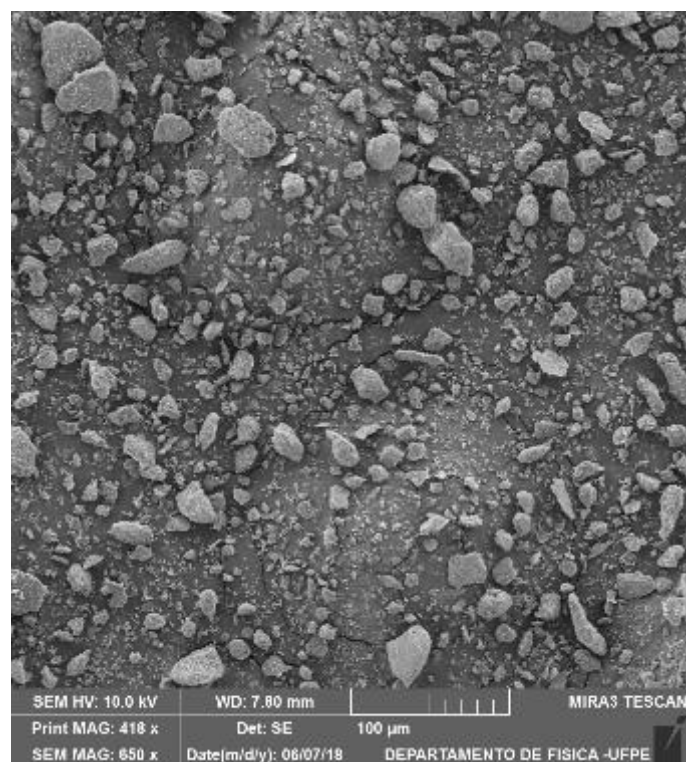
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM da Sílica ativa com magnificação de 650x.



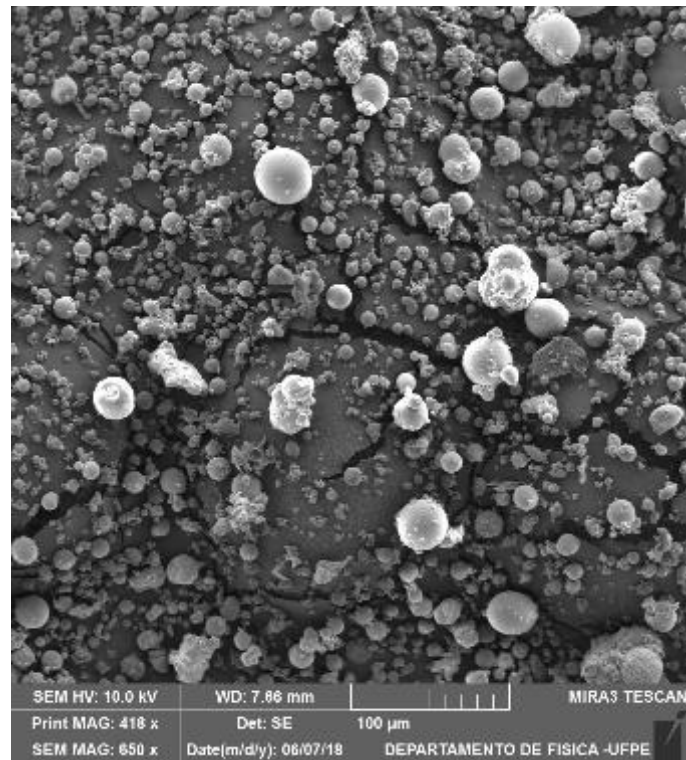
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM da Metacaulim com magnificação de 650x.



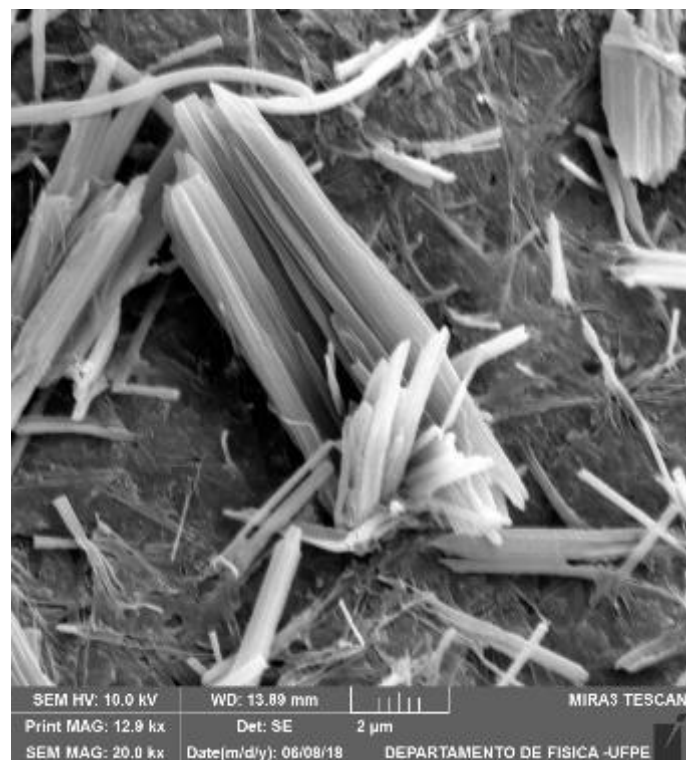
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM da Cinza volante com magnificação de 650x.



Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM do Concreto de referência com magnificação de 20.0kx.



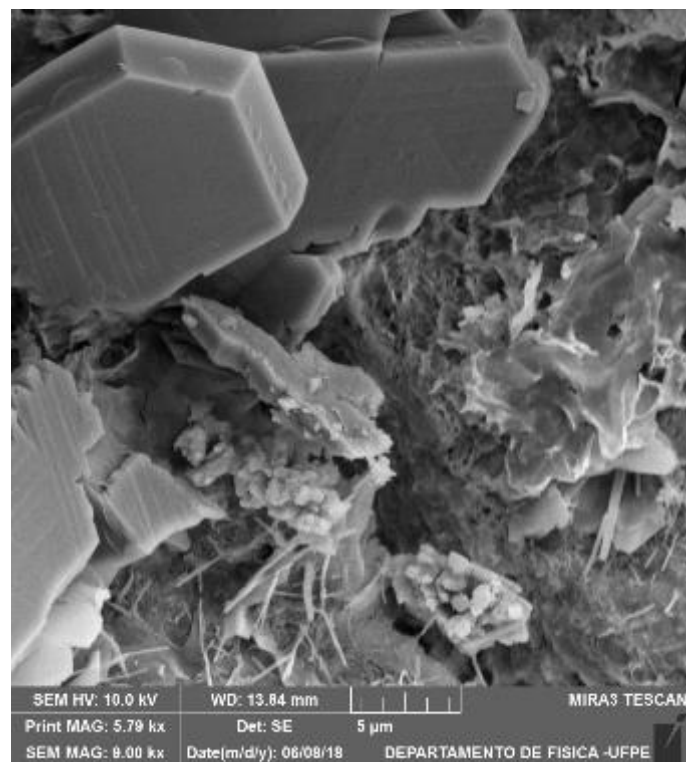
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM do Concreto com Sílica ativa com magnificação de 11.6kx.



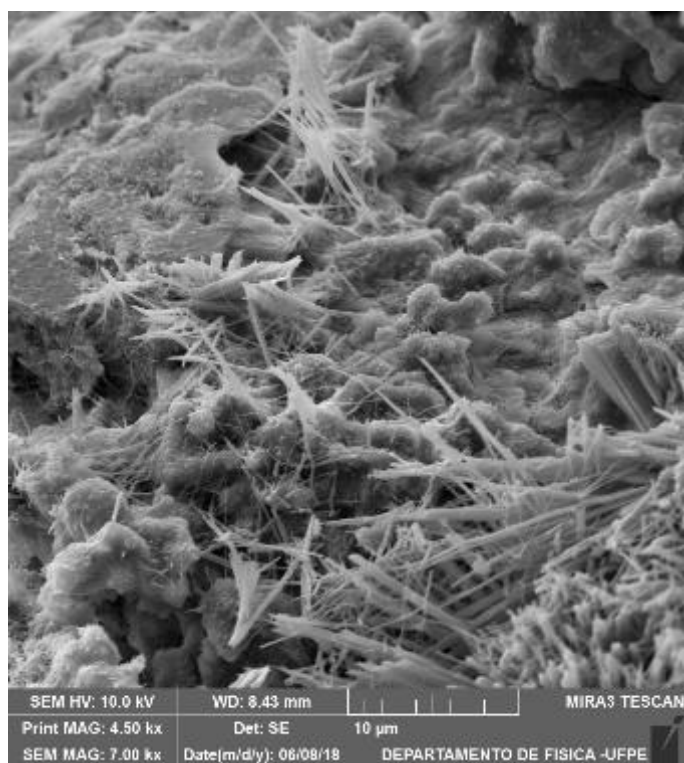
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM do Concreto com Metacaulim com magnificação de 9.00kx.



Fonte: O autor (2021)

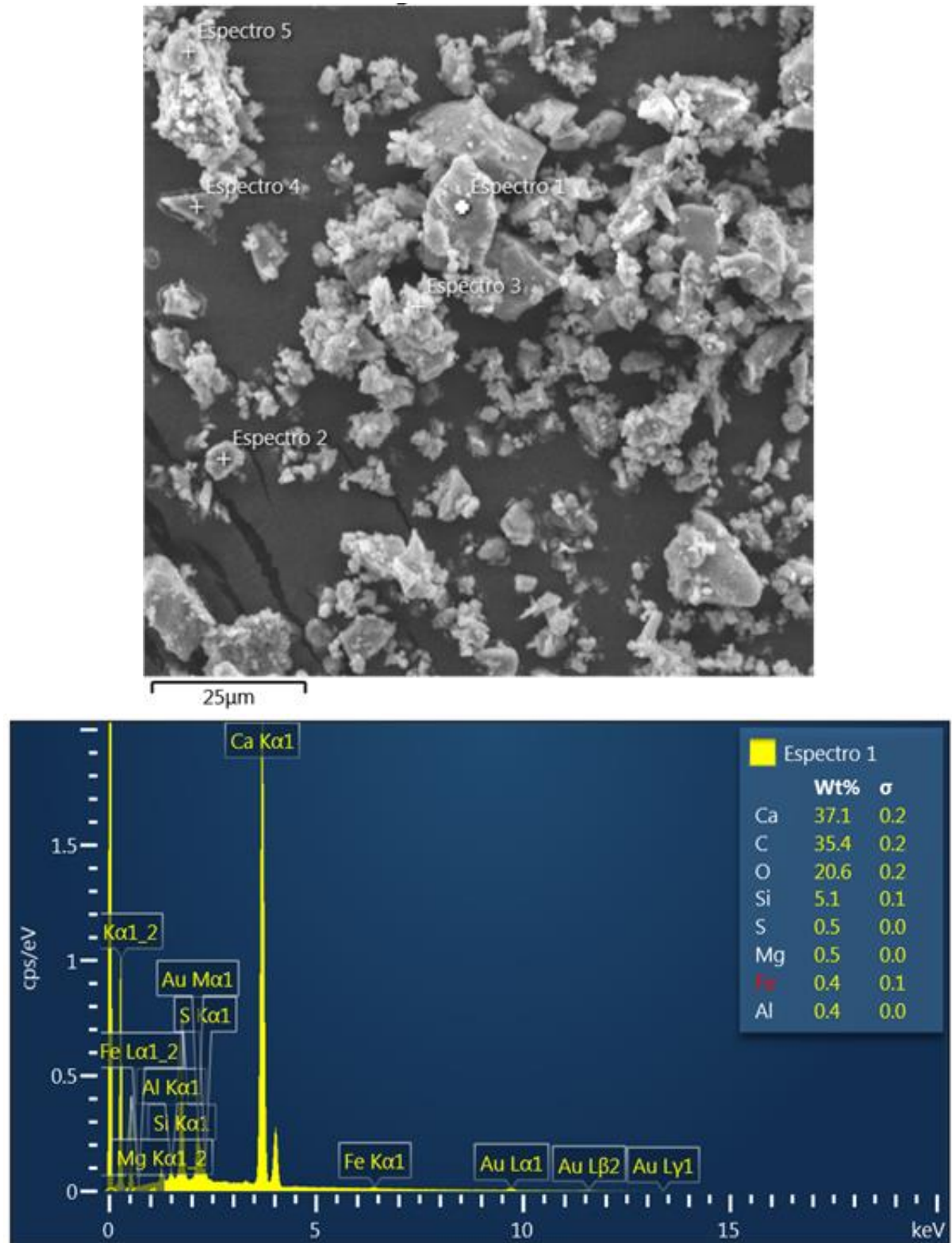
Imagem SEM do Concreto com Cinza volante com magnificação de 7.00kx.



Fonte: O autor (2021)

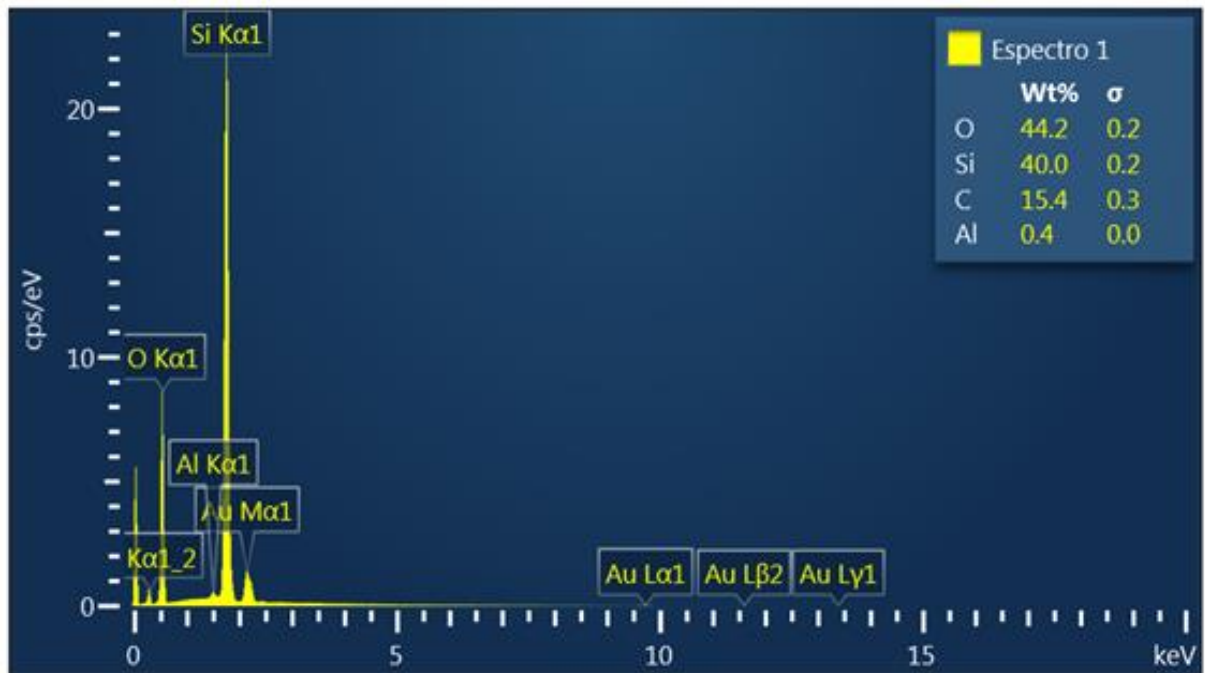
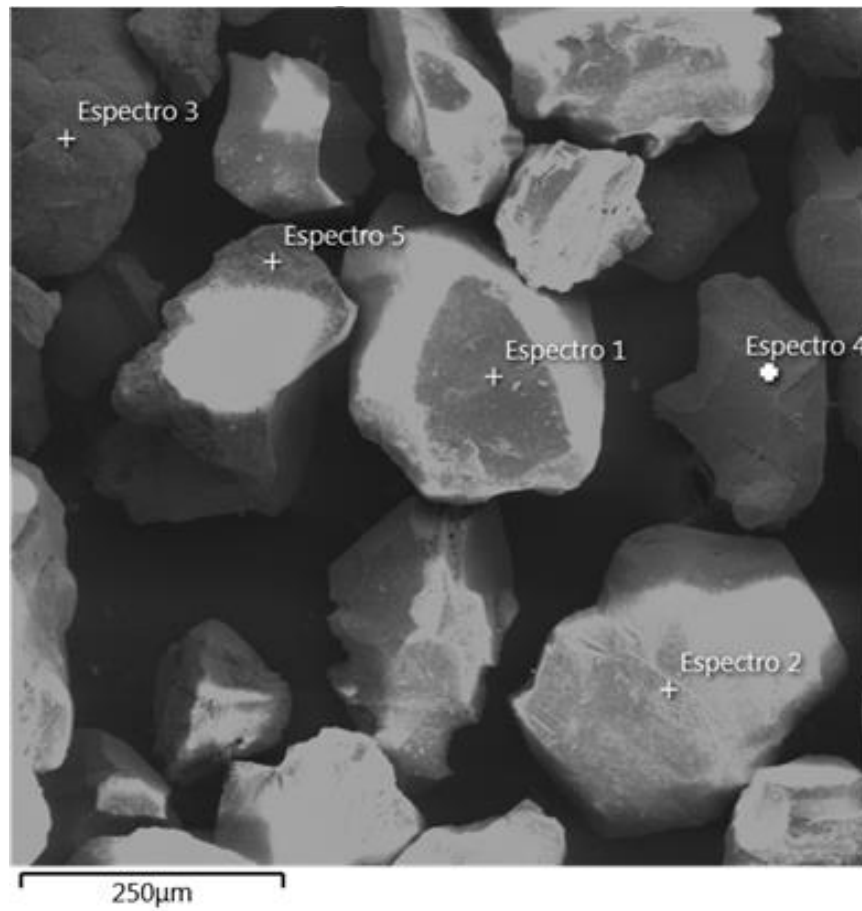
5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA/ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE ENERGIA (SEM/EDS)

Dados da SEM/EDS para o cimento Portland.



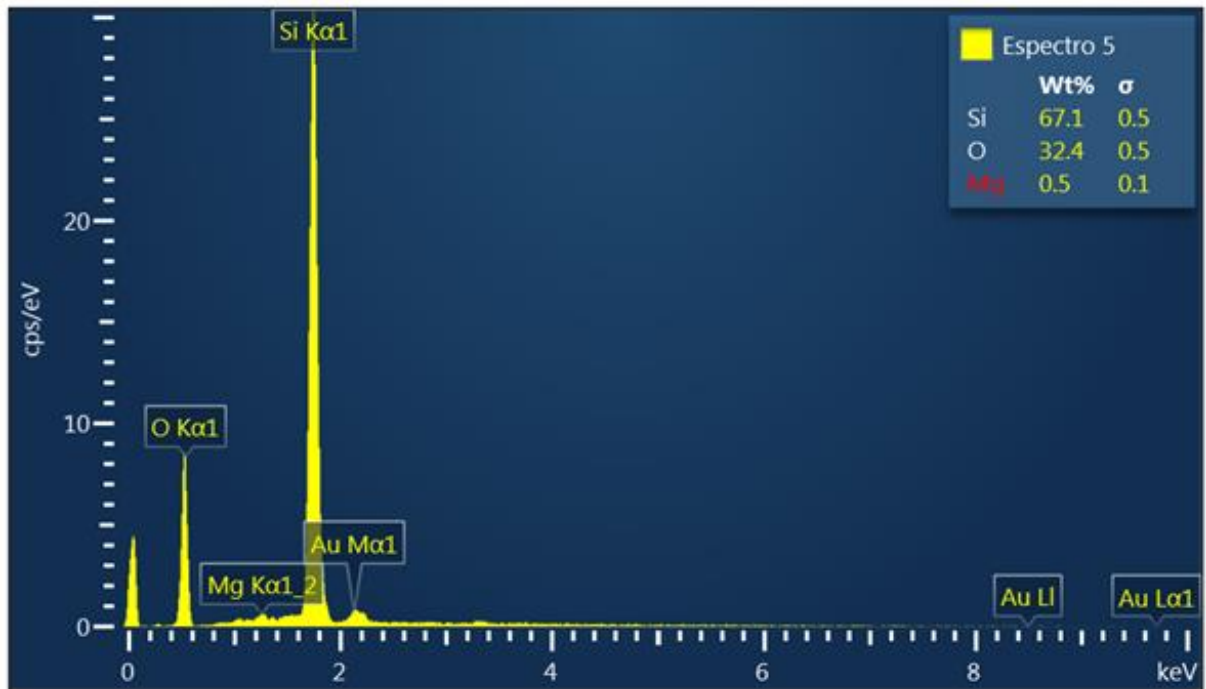
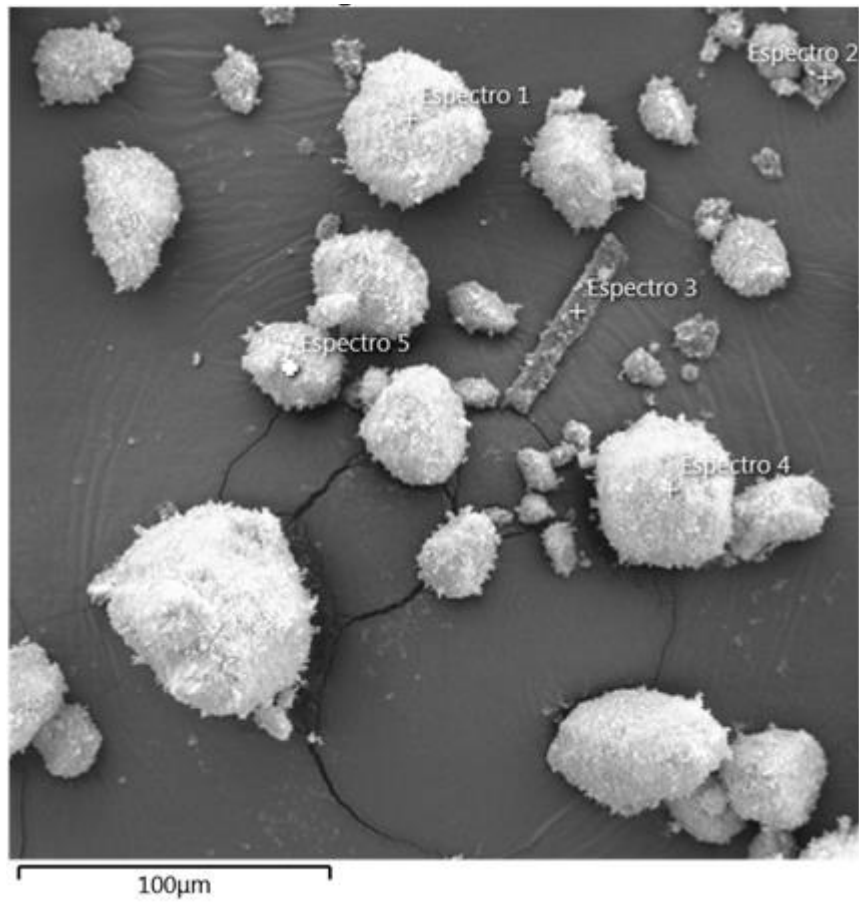
Fonte: O autor (2021)

Dados da SEM/EDS para a areia.



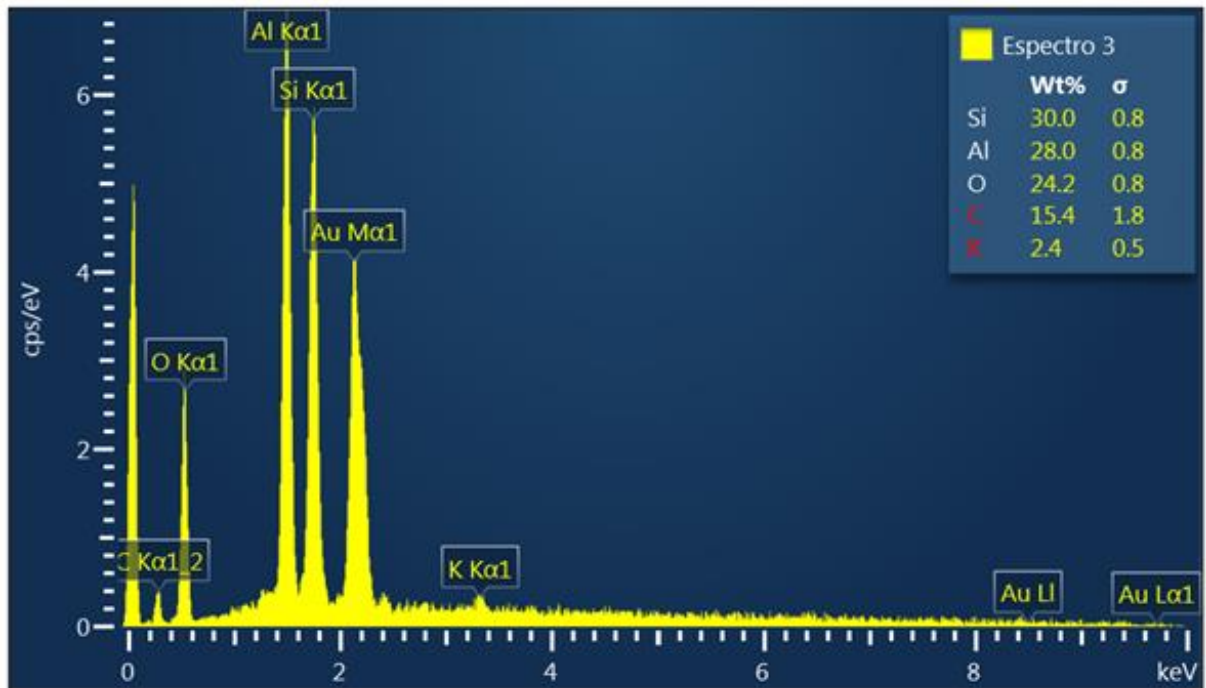
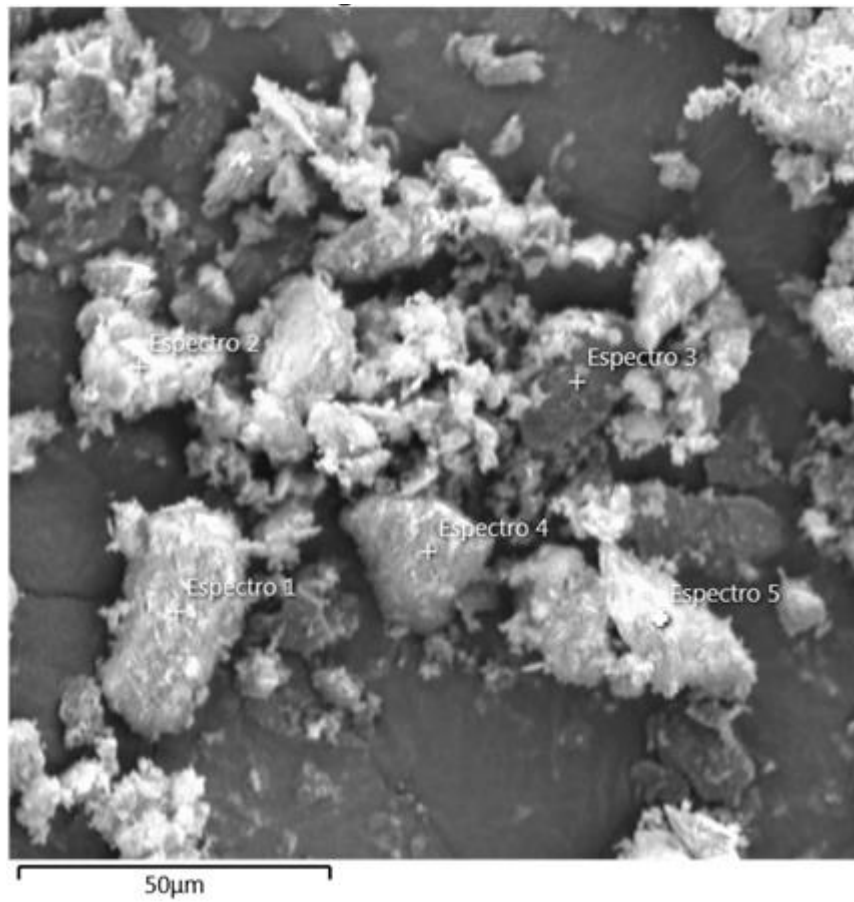
Fonte: O autor (2021)

Dados da SEM/EDS para a Sílica ativa.



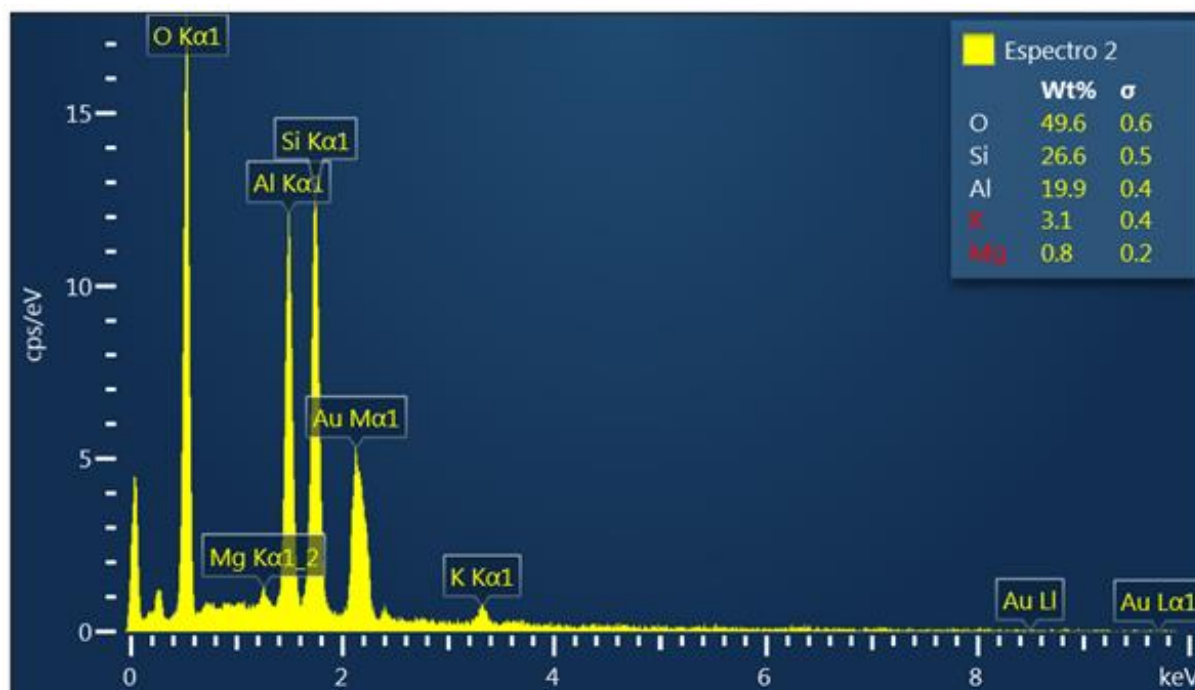
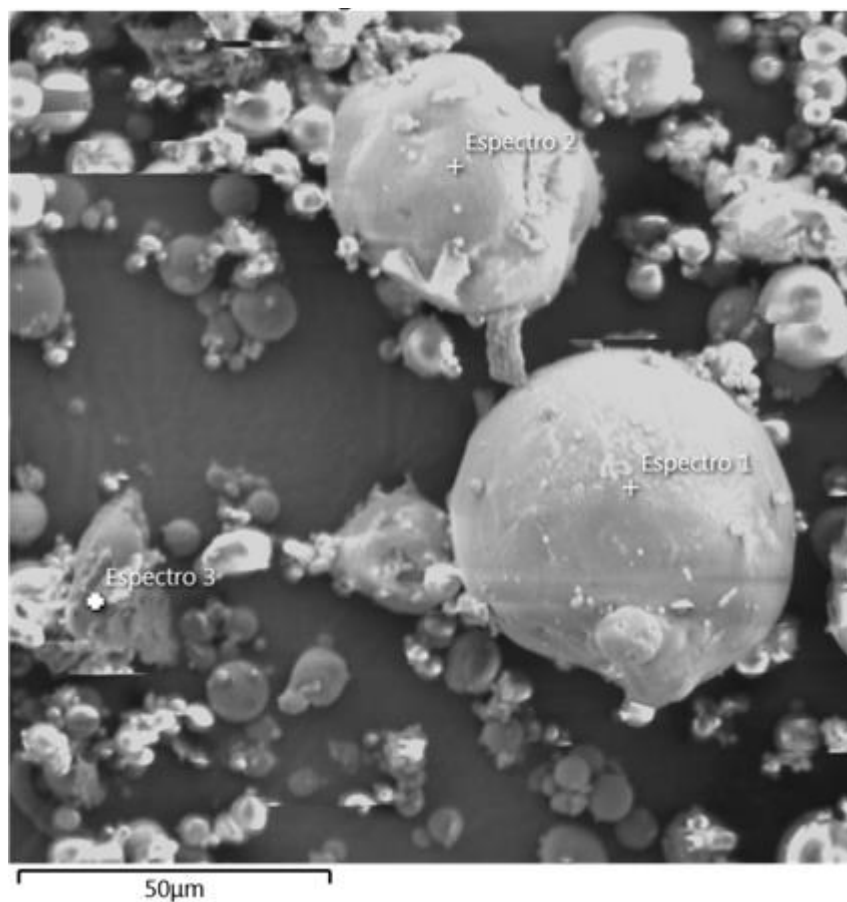
Fonte: O autor (2021)

Dados da SEM/EDS para a Metacaulim.



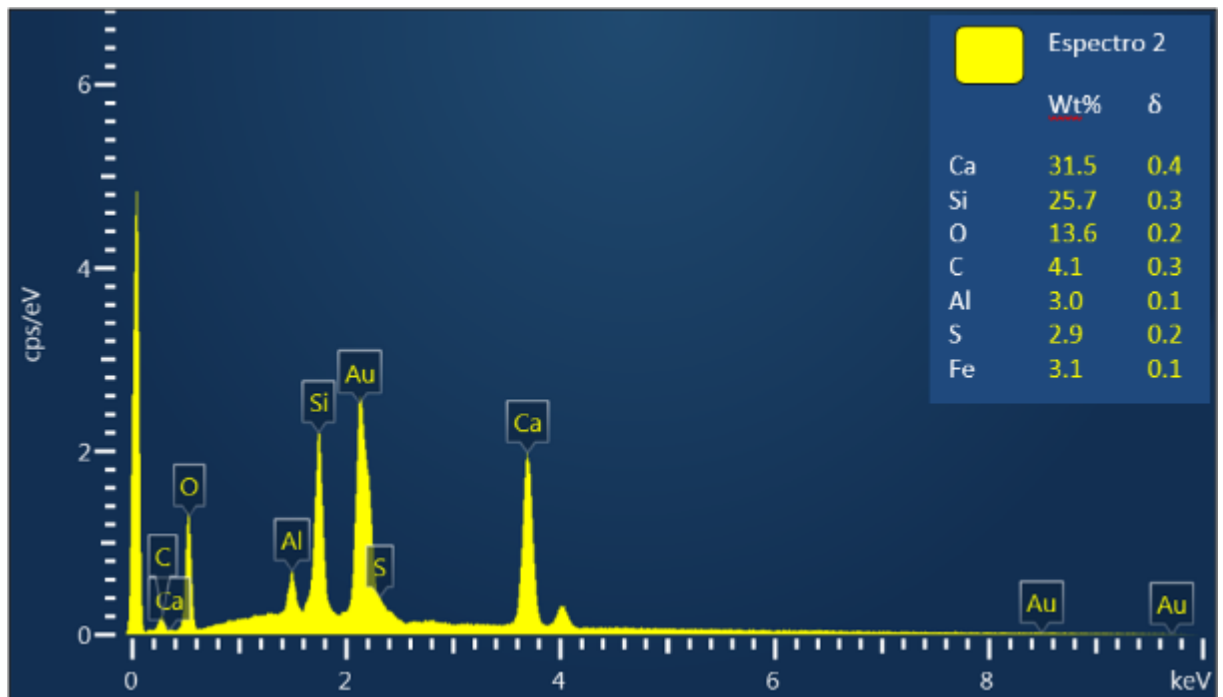
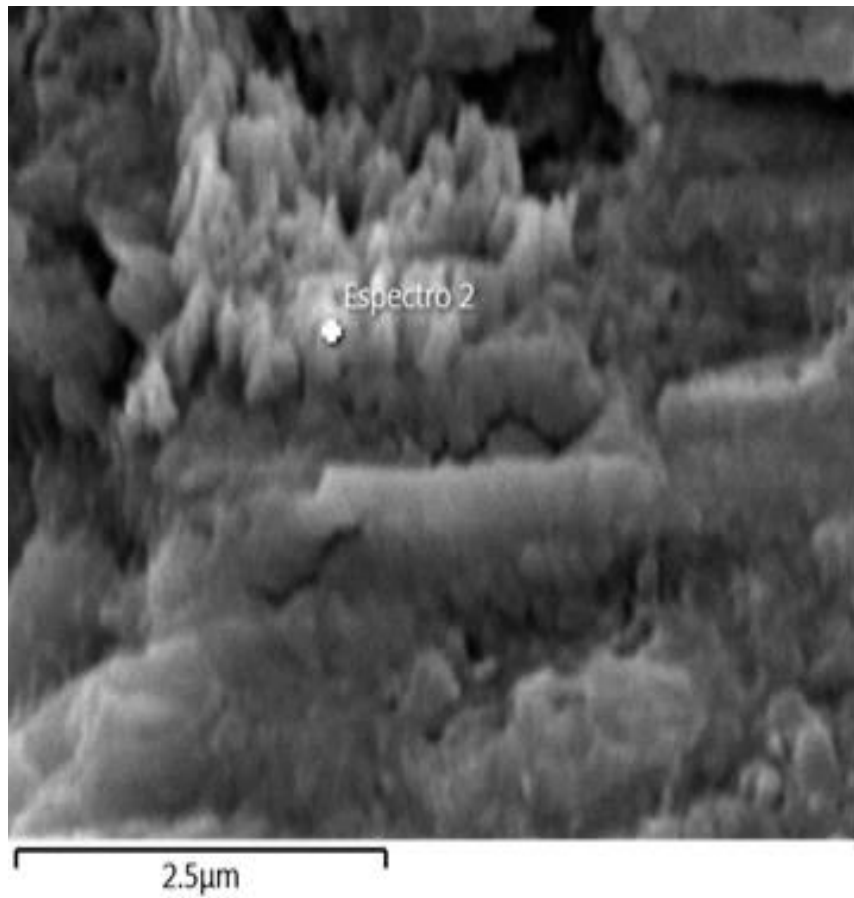
Fonte: O autor (2021)

Dados da SEM/EDS para a cinza volante.



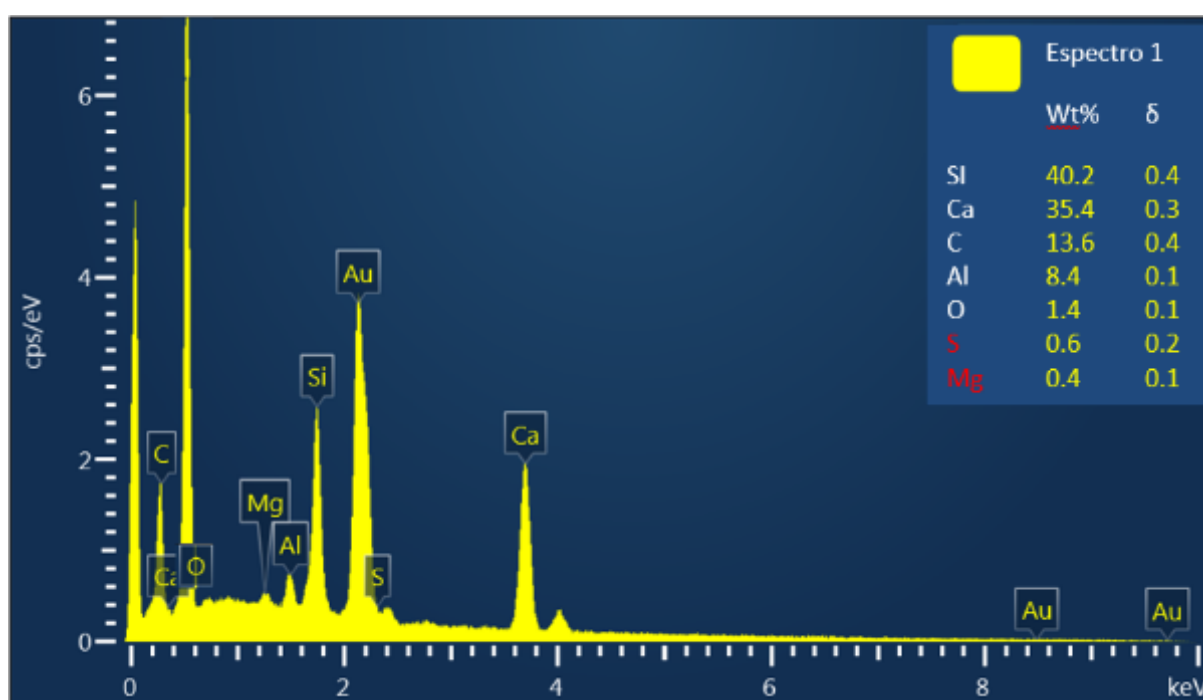
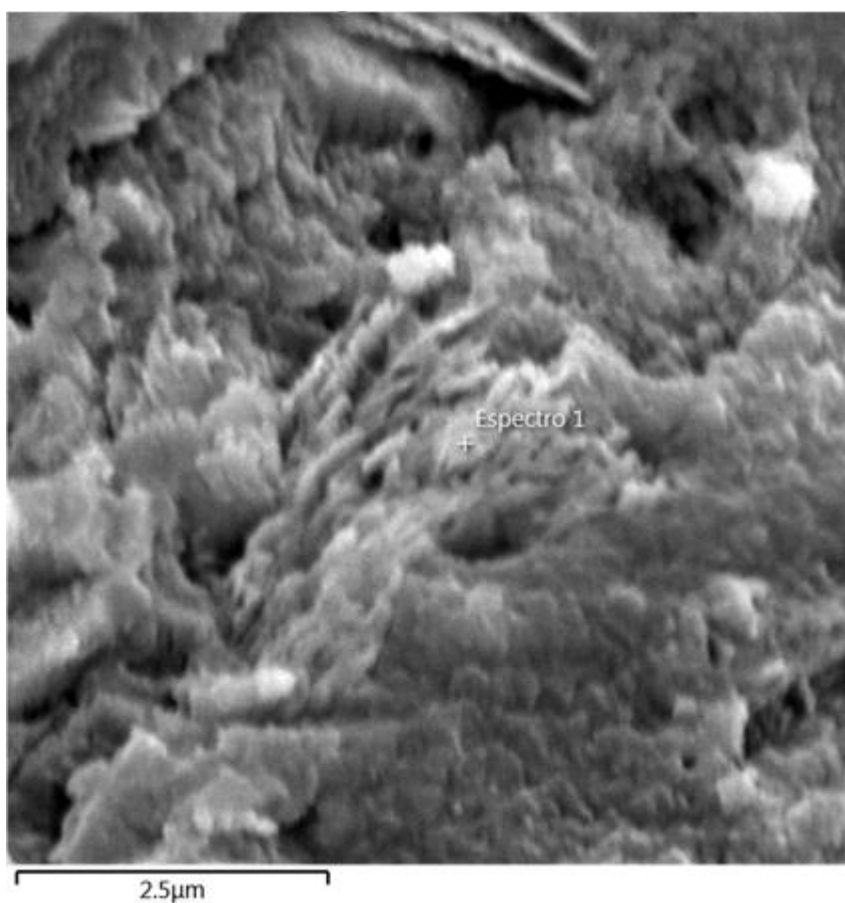
Fonte: O autor (2021)

Dados da SEM/EDS para o concreto de referência.



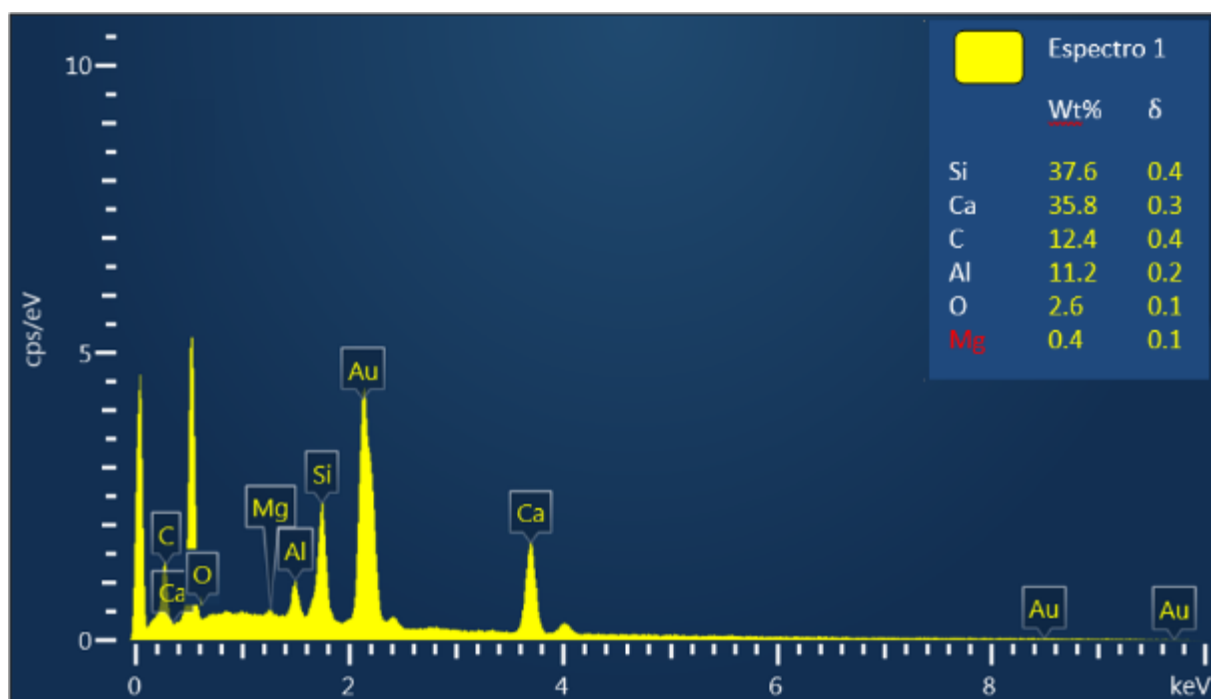
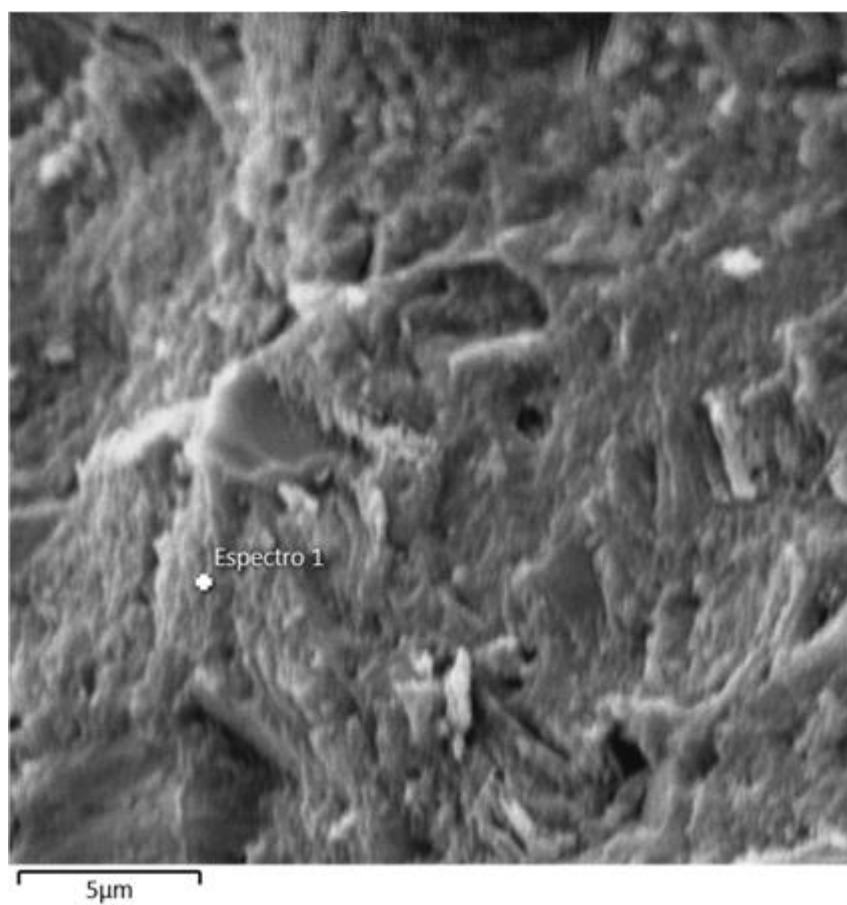
Fonte: O autor (2021)

Dados da SEM/EDS para o concreto com Sílica ativa



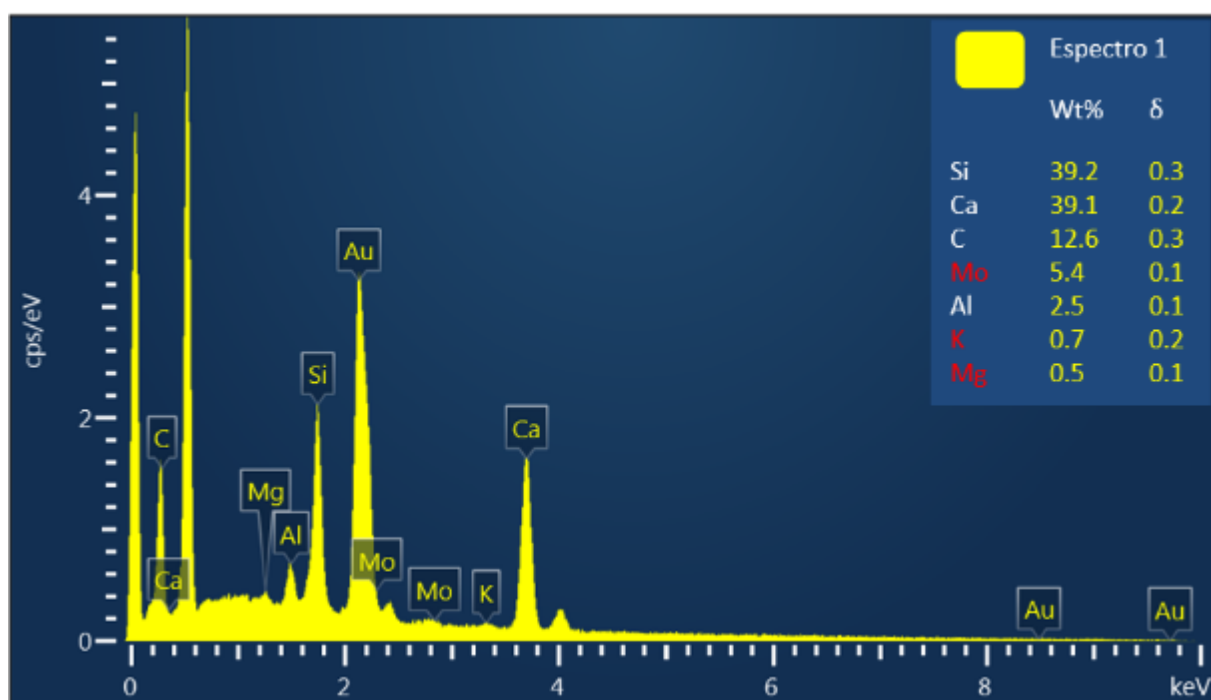
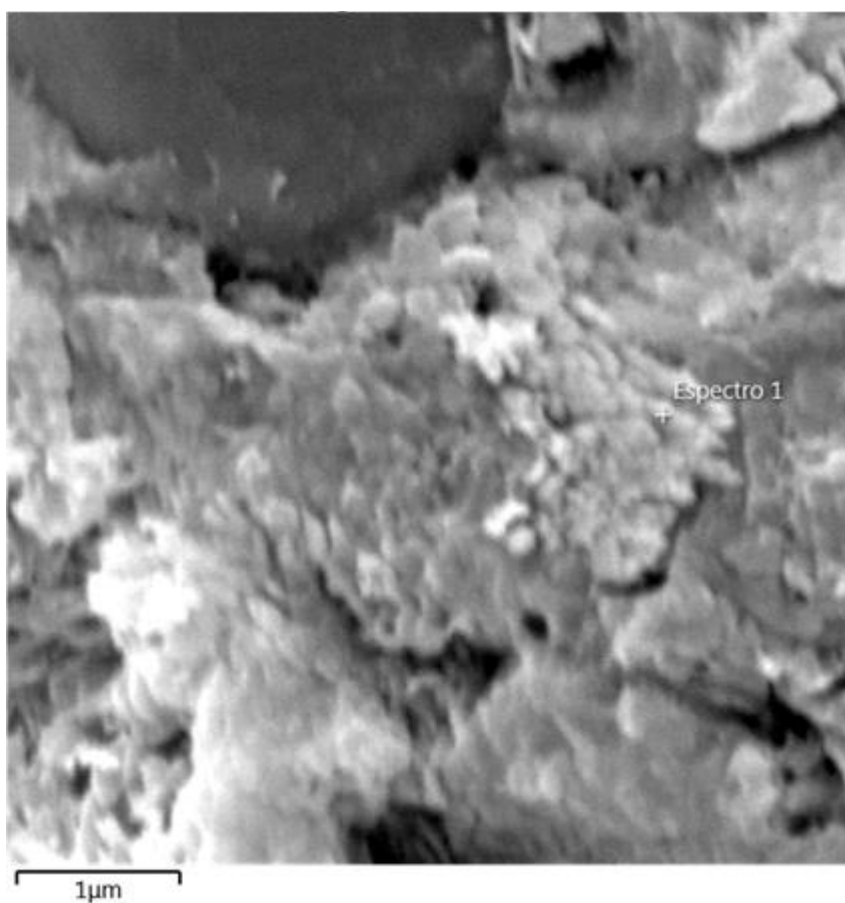
Fonte: O autor (2021)

Dados da SEM/EDS para o concreto com Metacaulim.



Fonte: O autor (2021)

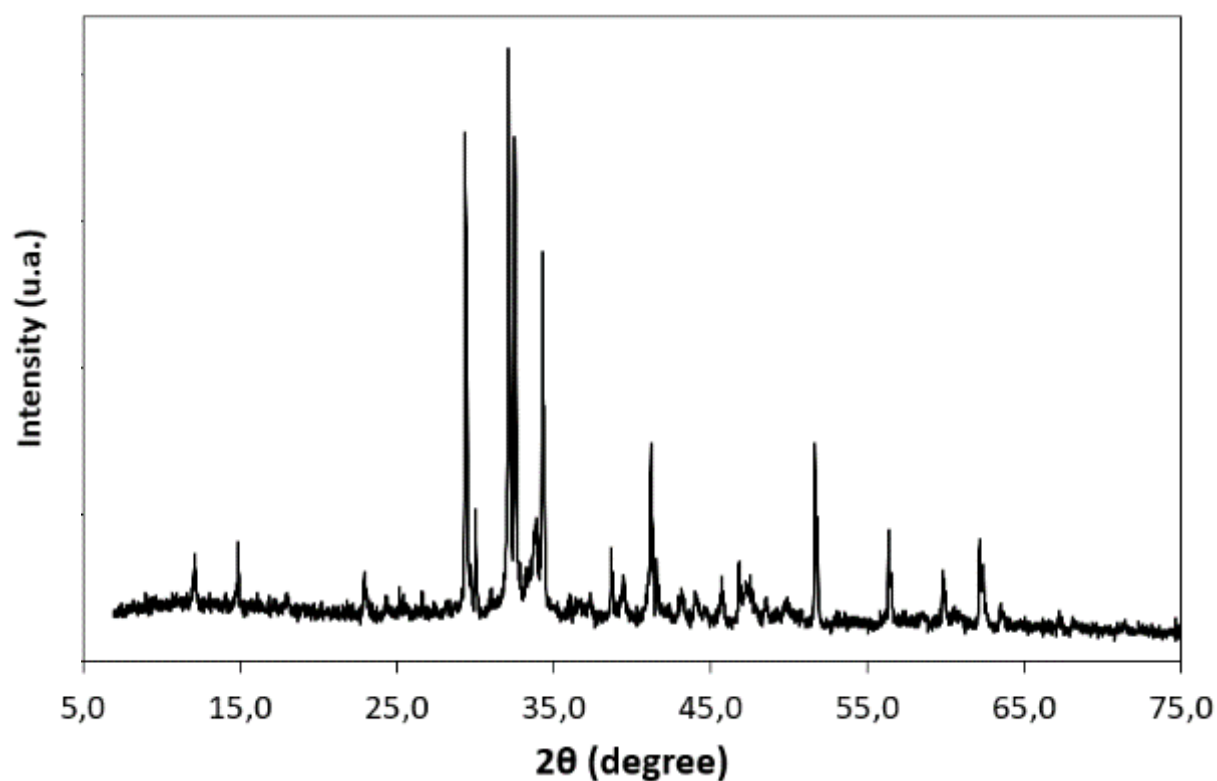
Dados da SEM/EDS para o concreto com Cinza volante.



Fonte: O autor (2021)

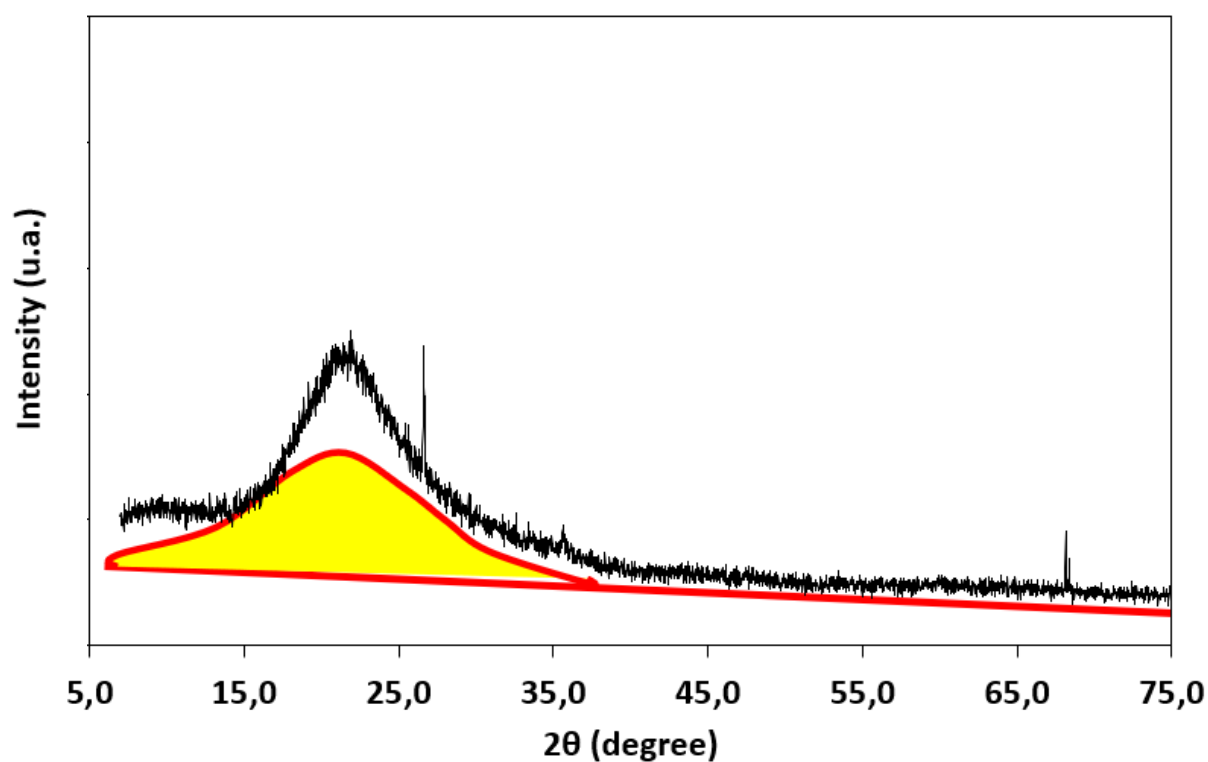
6. EXPERIMENTS OF X-RAY POWDER DIFFRACTION (XRD)

Padrões de difração de raios X do cimento Portland do tipo III.



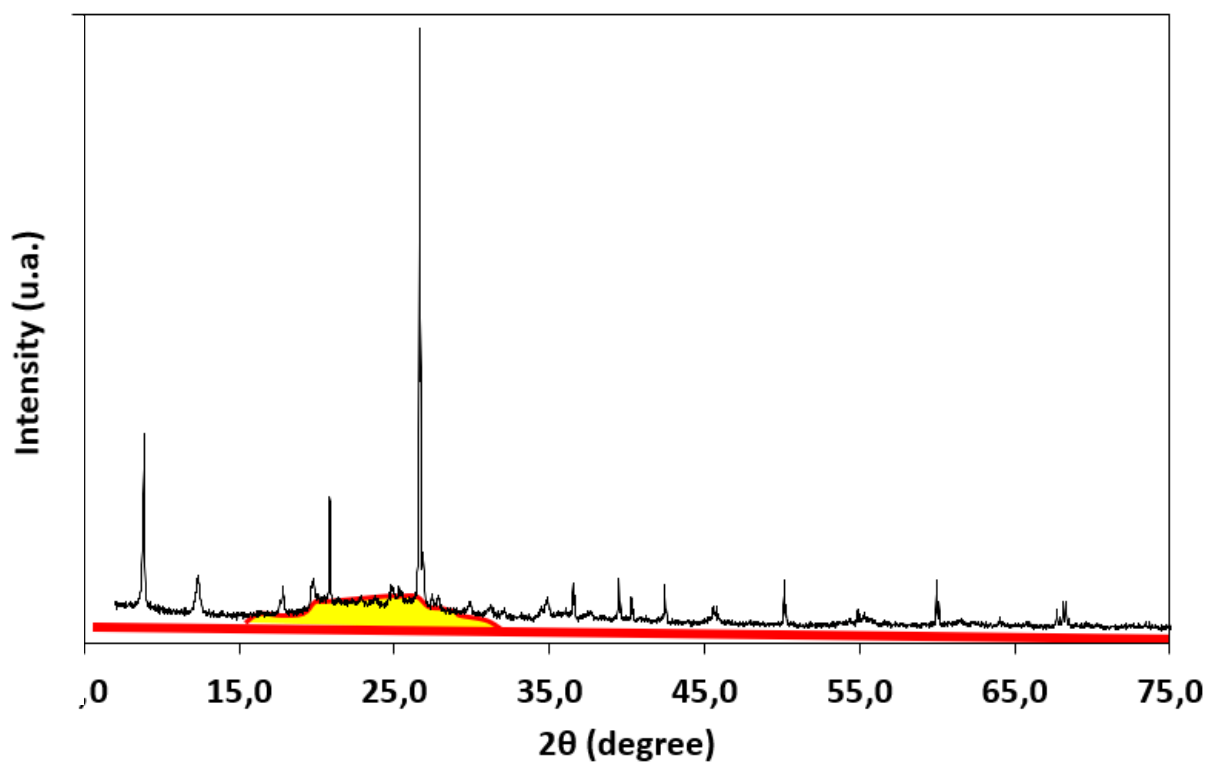
Fonte: O autor (2021)

Padrões de difração de raios X da Sílica ativa.



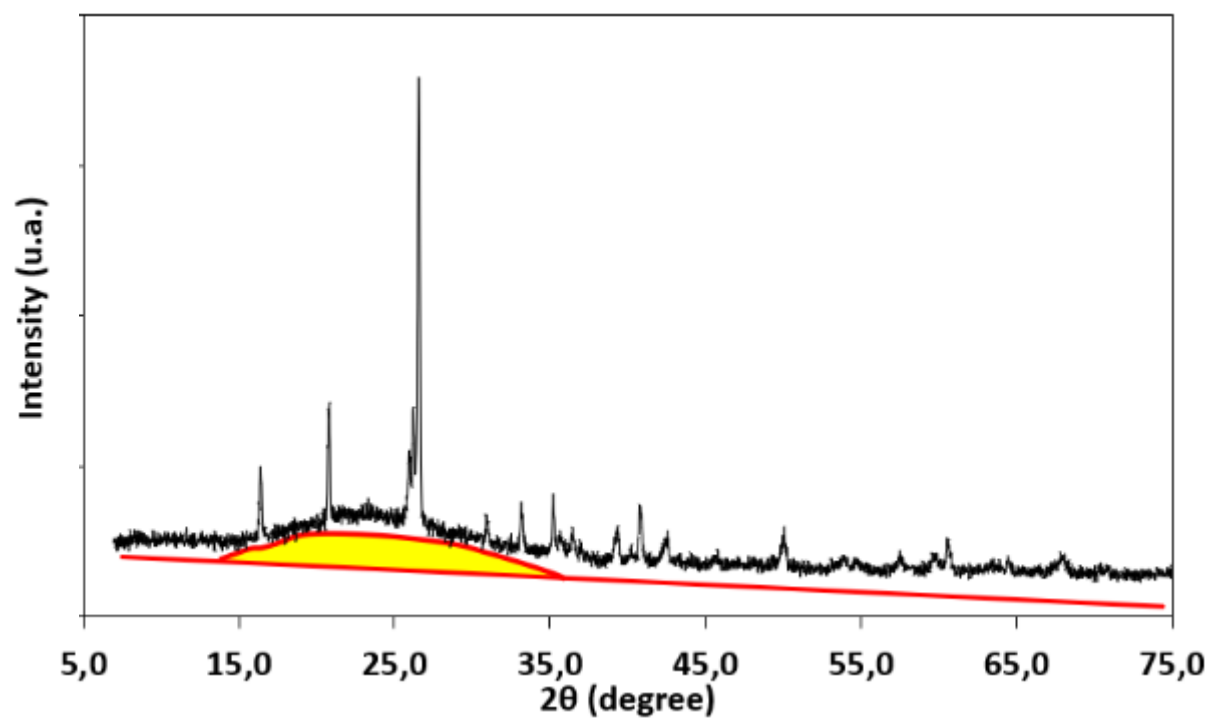
Fonte: O autor (2021)

Padrões de difração de raios X da Metacaulim.



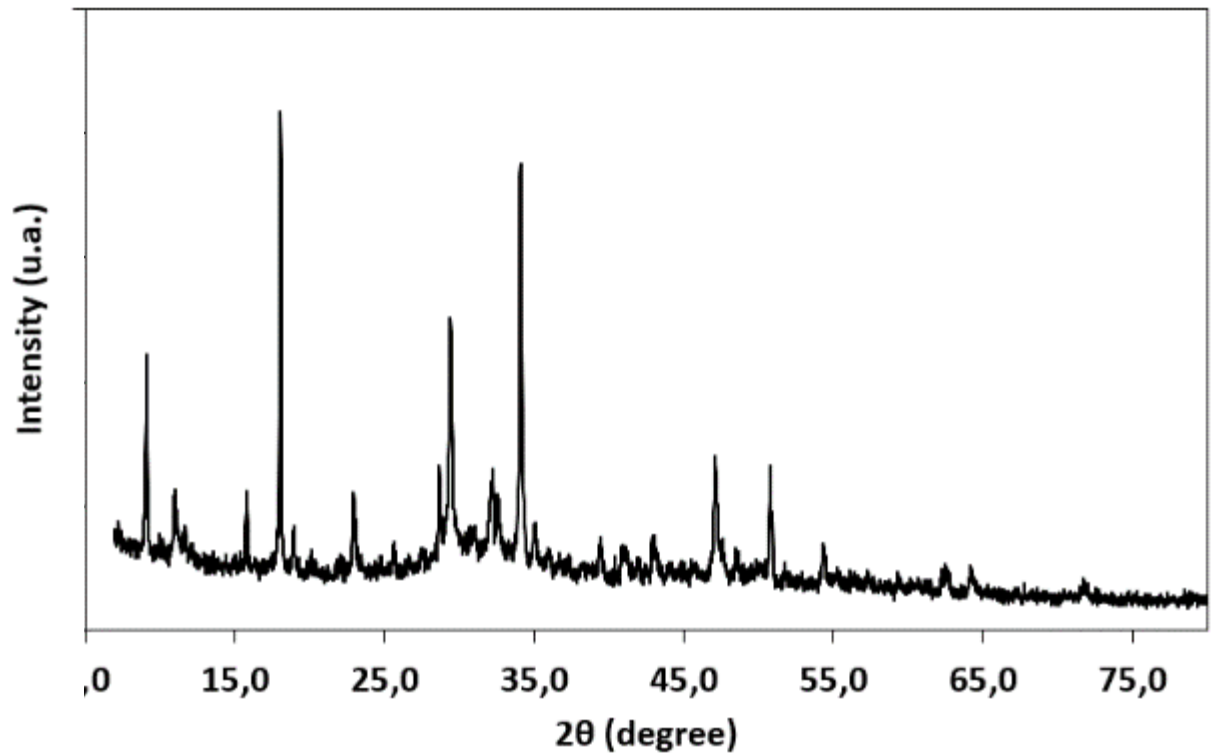
Fonte: O autor (2021)

Padrões de difração de raios X da Cinza volante.



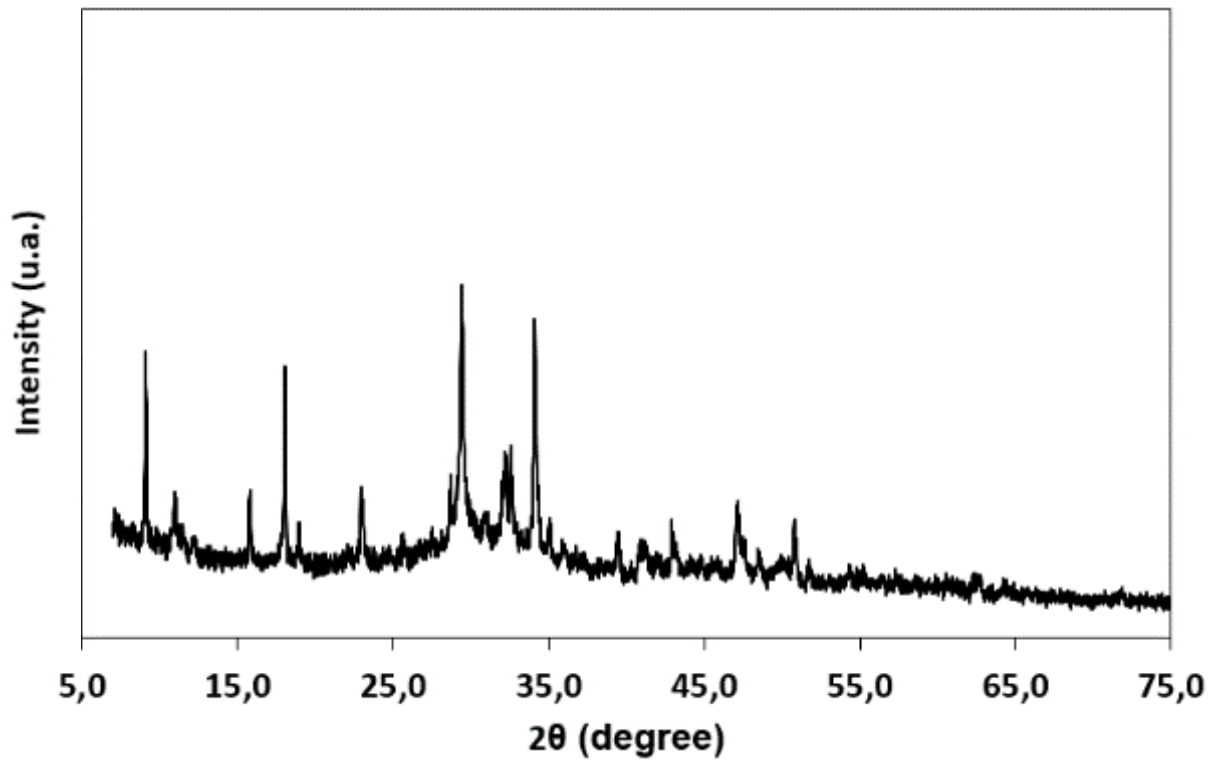
Fonte: O autor (2021)

Padrões de difração de raios X do concreto de referência com 28 dias de cura.



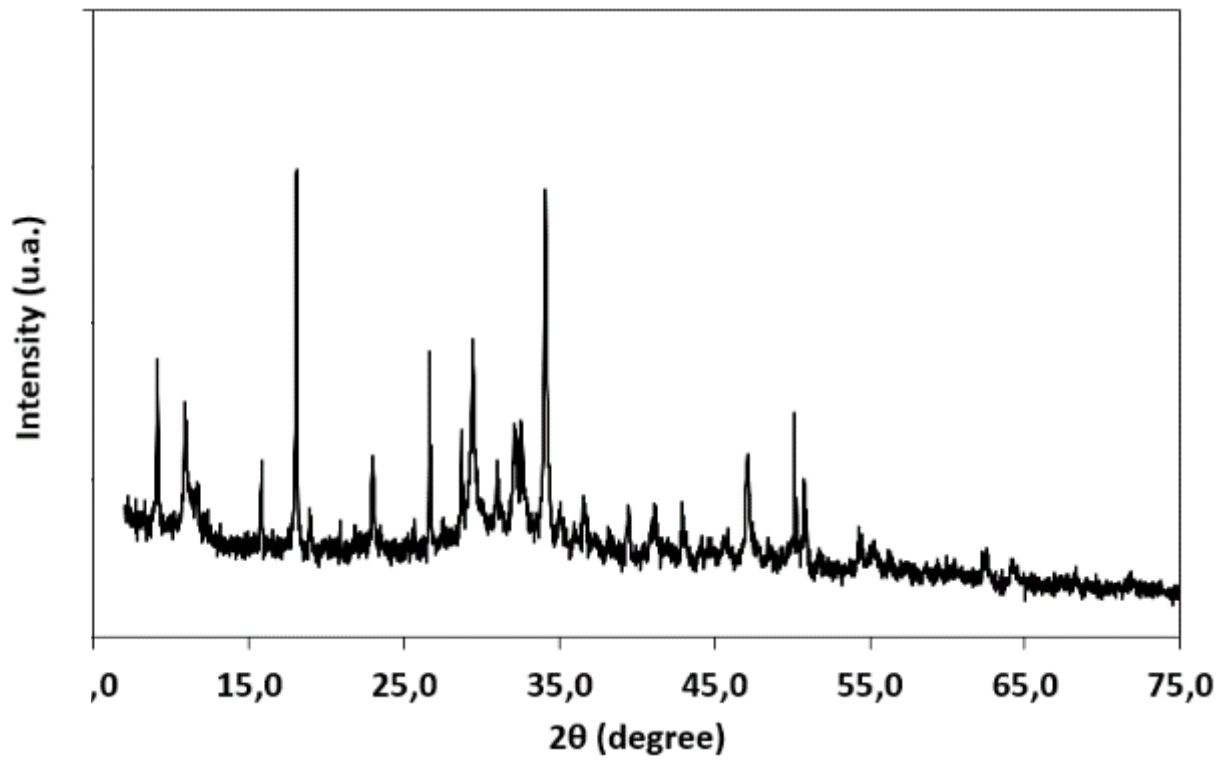
Fonte: O autor (2021)

Padrões de difração de raios X do concreto com Sílica ativa com 28 dias de cura.



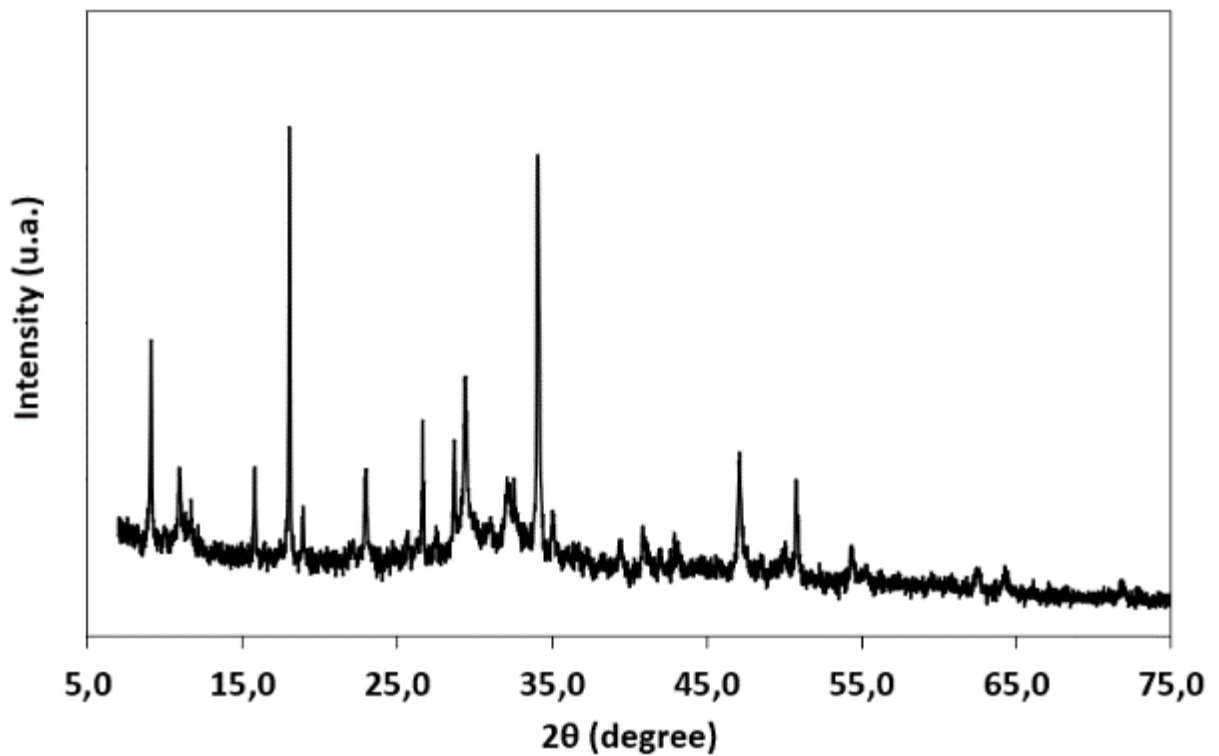
Fonte: O autor (2021)

Padrões de difração de raios X do concreto com Metacaulim com 28 dias de cura.



Fonte: O autor (2021)

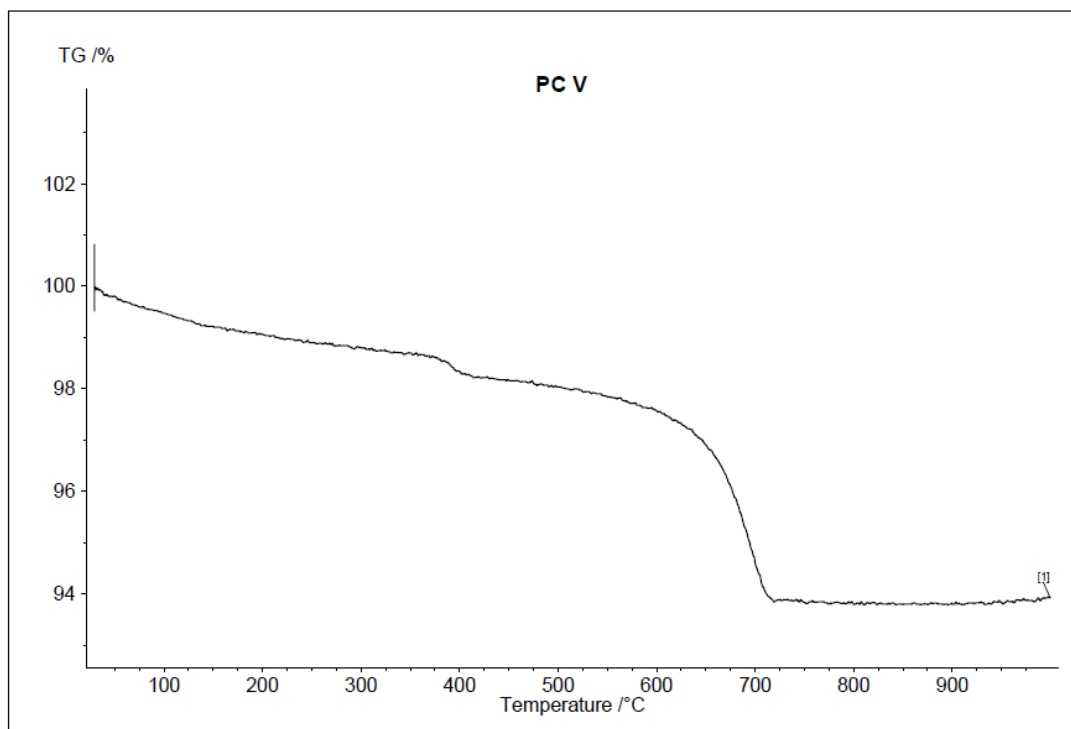
Padrões de difração de raios X do concreto com Cinza volante 28 dias de cura.



Fonte: O autor (2021)

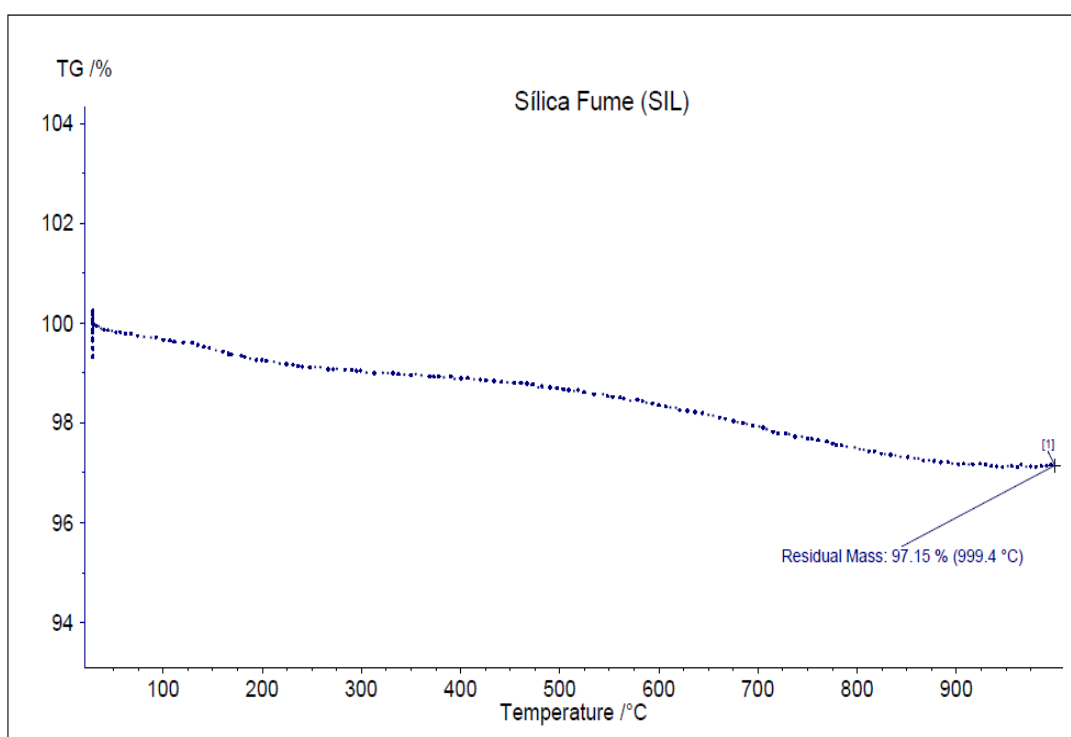
7. ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA

Análise Termogravimétrica do cimento Portland do tipo III.



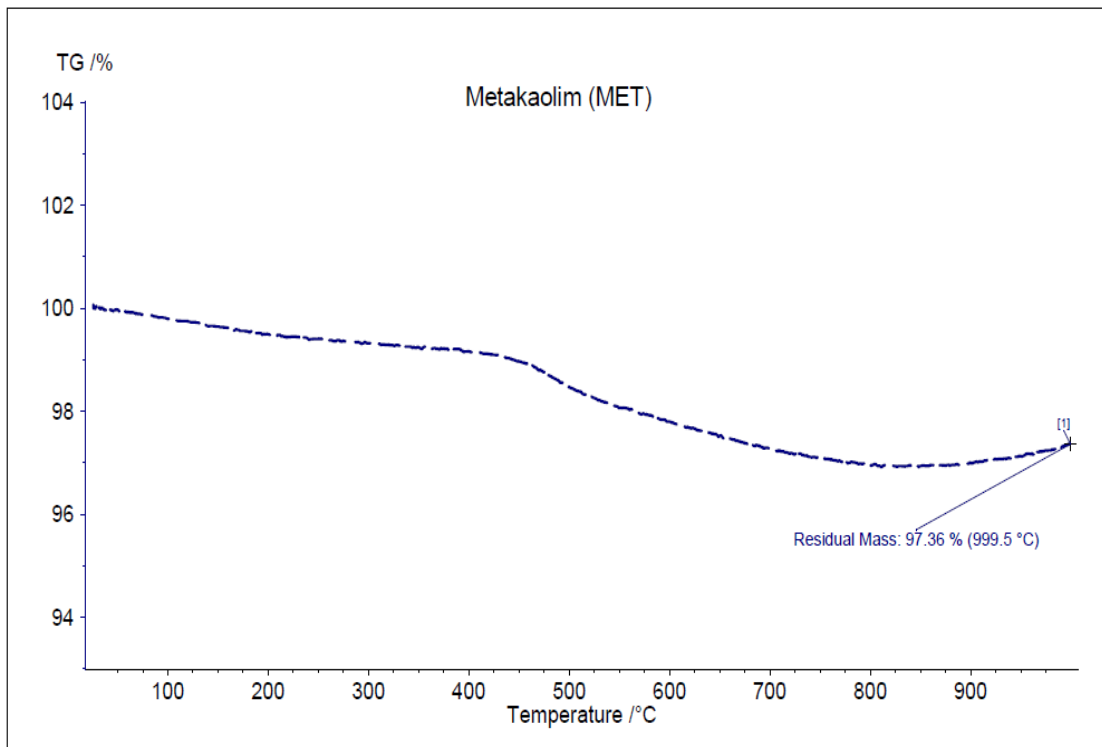
Fonte: O autor (2021)

Análise Termogravimétrica da Sílica ativa.



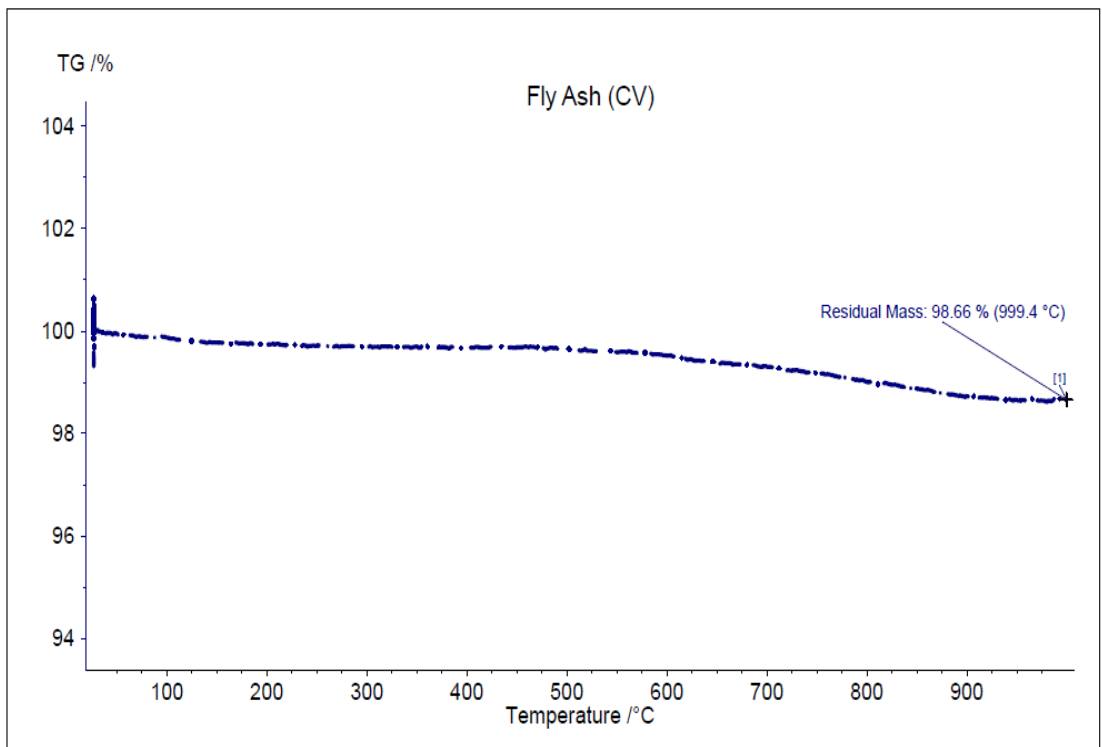
Fonte: O autor (2021)

Análise Termogravimétrica da Metacaulim.



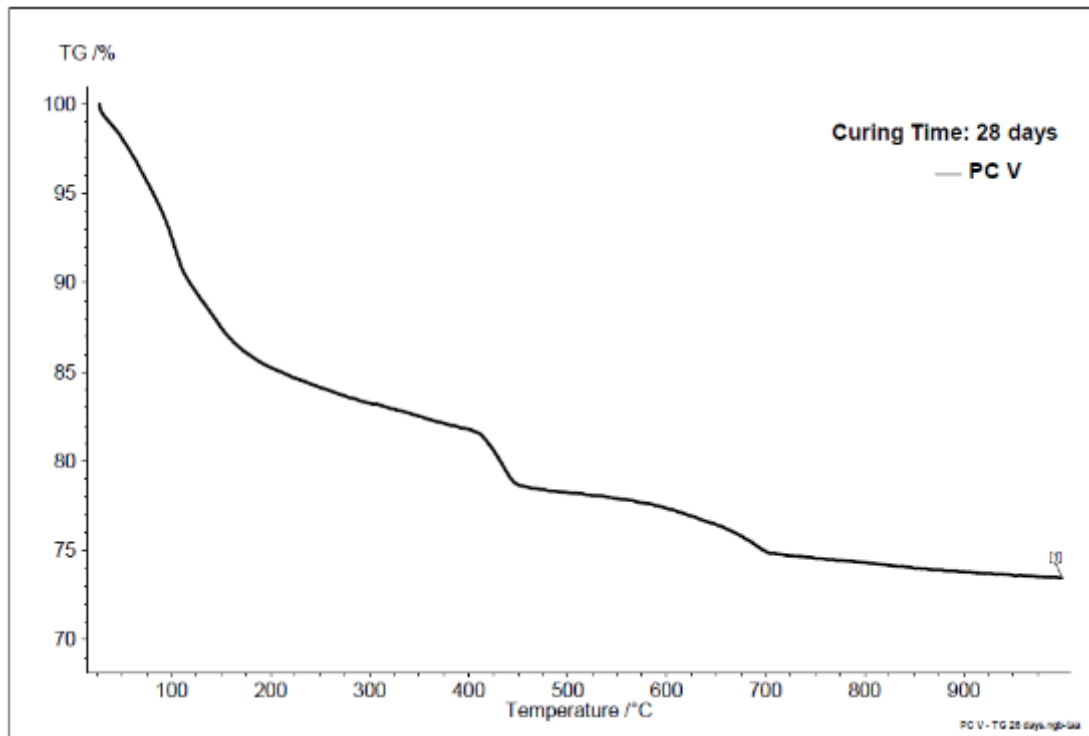
Fonte: O autor (2021)

Análise Termogravimétrica da Cinza volante.



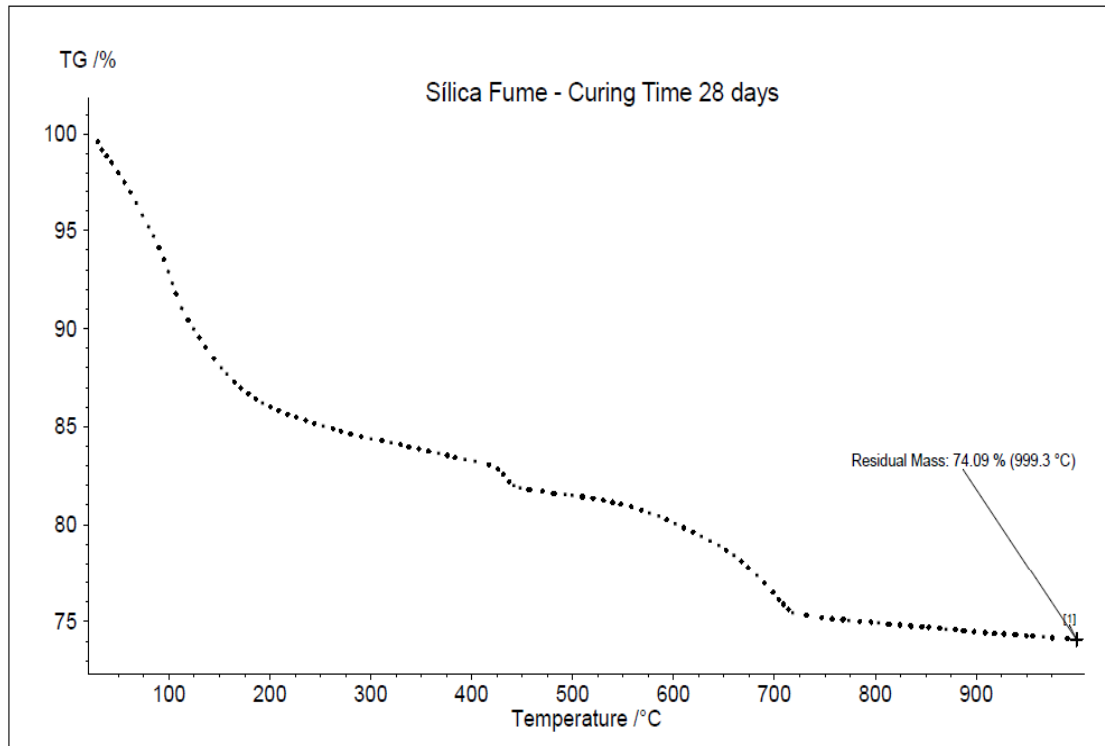
Fonte: O autor (2021)

Análise Termogravimétrica do concreto de referência com 28 dias de cura.



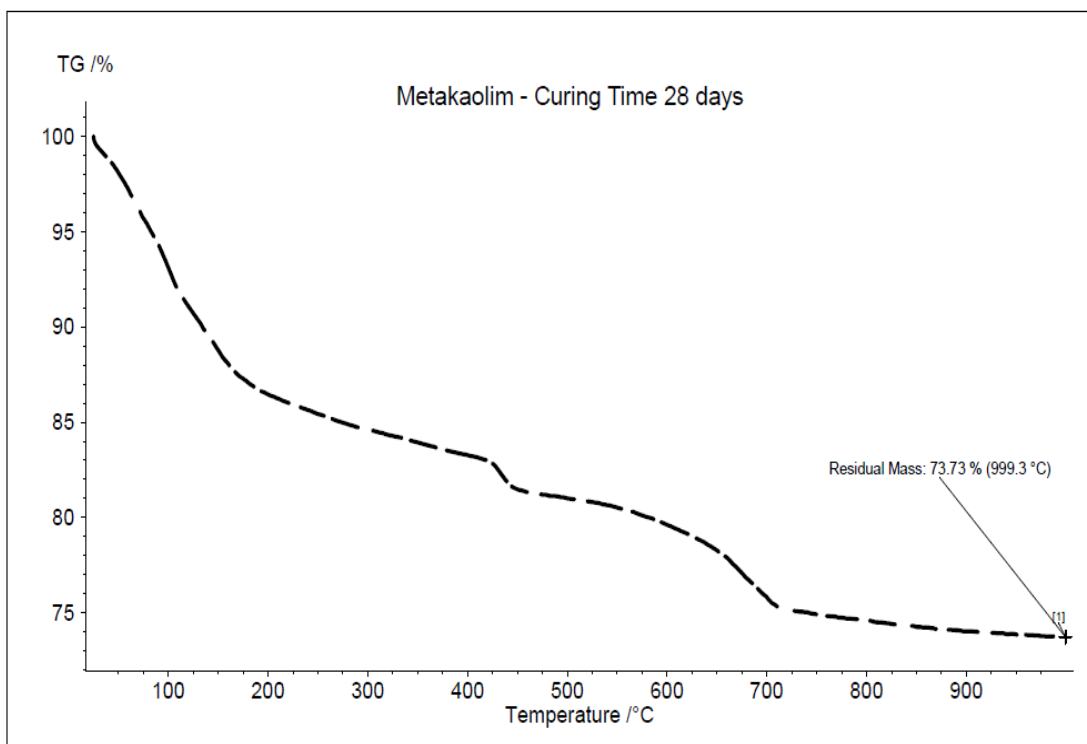
Fonte: O autor (2021)

Análise Termogravimétrica do com Sílica ativa com 28 dias de cura.



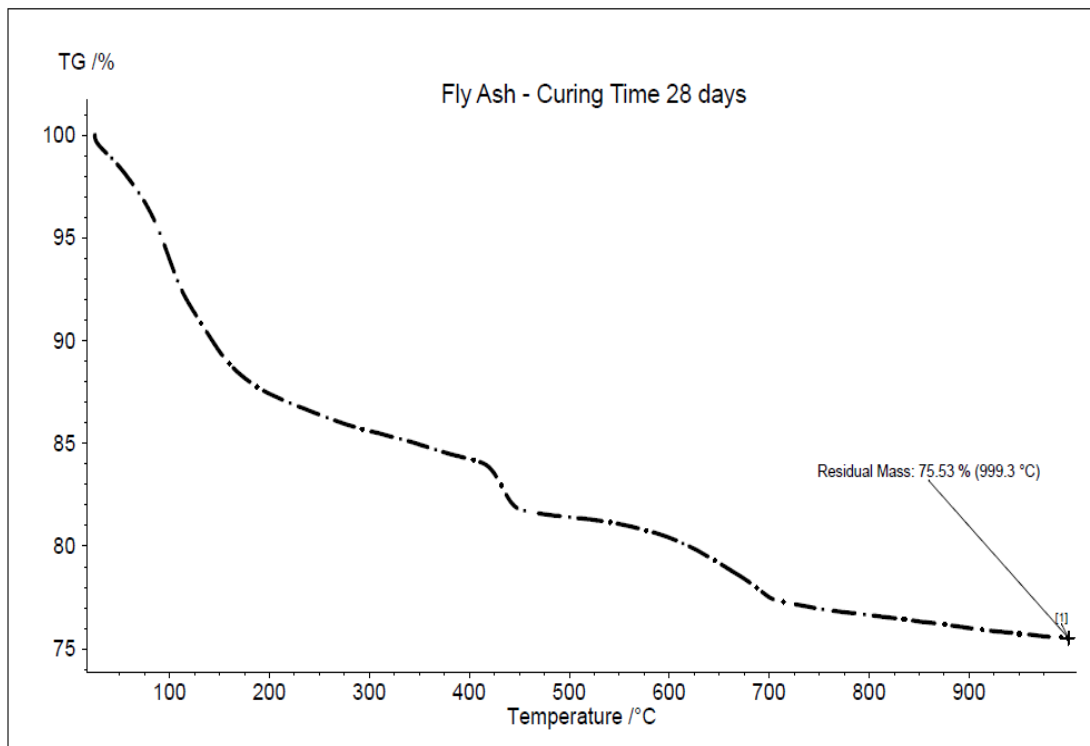
Fonte: O autor (2021)

Análise Termogravimétrica do concreto com Metacaulim com 28 dias de cura.



Fonte: O autor (2021)

Análise Termogravimétrica do concreto com Cinza volante com 28 dias de cura.



Fonte: O autor (2021)

8. PROPRIEDADES MECÂNICAS

8.1 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO AXIAL

Valores da resistência à compressão axial de seis corpos-de-prova de cada tipo de concreto (referência, sílica ativa, metacaulim e cinza volante) considerando os seguintes tempos de cura: 28, 63, 91 e 365 dias.

Concreto	Resistência à compressão axial (MPa)			
	28 dias	63 dias	91 dias	365 dias
Referência	44.41	49.18	51.33	62.51
	46.02	47.63	50.04	56.47
	46.97	46.31	49.01	58.54
	44.92	50.06	49.74	57.45
	45.65	47.97	49.62	58.67
	44.75	46.92	51.08	57.56
Sílica ativa	68.28	75.64	74.15	72.19
	62.02	75.96	73.35	68.55
	73.96	67.58	74.45	73.46
	73.94	70.04	75.06	74.78
	77.52	70.33	77.37	77.46
	76.52	70.48	76.13	75.32
Metacaulim	65.41	63.70	67.23	60.07
	64.97	65.36	49.96	63.73
	65.60	61.49	55.03	65.41
	52.50	66.80	62.75	62.12
	65.34	64.41	62.87	63.34
	62.41	67.94	60.48	62,47
Cinza volante	63.46	67.24	65.31	65.80
	61.68	64.09	66.36	63.68
	64.13	66.63	58.15	61.36
	62.66	63.87	66.41	62.34
	63.44	65.05	66.58	64.21
	64.39	65.64	67.25	62.67

Fonte: O autor (2021)

8.2 RESISTÊNCIA A TRAÇÃO

Valores da resistência à tração de seis corpos-de-prova de cada tipo de concreto (referência, sílica ativa, metacaulim e cinza volante) considerando os seguintes tempos de cura: 28, 63, 91 e 365 dias.

Concreto	Resistência a Tração (MPa)			
	28 dias	63 dias	91 dias	365 dias
Referência	4.885	5.902	5.646	6.251
	5.522	5.477	6.004	5.082
	4.932	4.168	3.921	5.854
	4.986	5.387	5.472	5.171
	4.109	4.893	4.962	5.280
	5.818	6.193	4.751	5.180
Sílica Ativa	6.145	7.564	7.415	6.219
	6.822	7.596	7.335	6.855
	8.875	6.758	7.445	6.346
	6.654	7.004	7.506	6.478
	7.054	7.033	7.737	6.746
	7.116	7.048	7.613	6.532
Metacaulim	6.541	6.370	6.723	6.007
	6.497	6.536	4.996	6.373
	6.560	6.149	5.503	6.541
	5.250	6.680	6.275	6.212
	6.534	6.441	6.287	6.334
	6.241	6.794	6.048	6.247
Cinza Volante	6.346	6.724	6.531	6.580
	6.168	6.409	6.636	6.368
	6.413	6.663	5.815	6.136
	6.266	6.387	6.641	6.234
	6.344	6.505	6.658	6.421
	6.439	6.564	6.725	6.267

Fonte: O autor (2021)

APÊNDICE B – CAPÍTULO 2

1. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

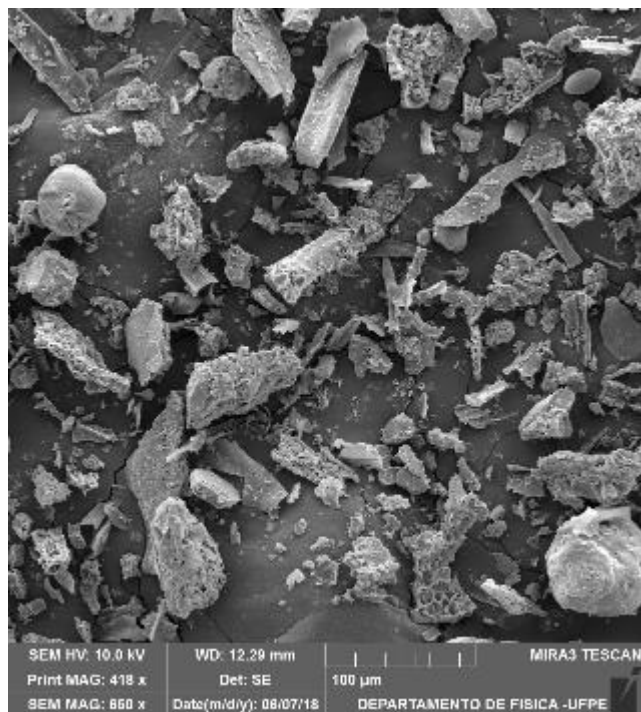
Espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) para os seguintes materiais precursores: cimento Portland do tipo III, cinza de bagaço de cana-de-açúcar tipo I (SBA I) e cinza de bagaço de cana-de-açúcar tipo II (SBA II).

Composto	PC III	SBA I	SBA II
SiO ₂	22.28%	43.58%	71.06%
CaO	61.84%	7.18%	2.77%
MgO	1.82%	4.85%	2.43%
Fe ₂ O ₃	4.44%	2.86%	2.25%
SO ₃	4.74%	3.13%	0.39%
K ₂ O	0.36%	6.49%	2.95%
Al ₂ O ₃	3.82%	1.89%	4.73%
Cl	0.08%	2.04%	0.08%
Na ₂ O	0.18%	4.40%	0.56%
P ₂ O ₅	0.03%	3.06%	1.47%
TiO ₂	0.24%	3,42%	0.66%
ZrO ₂	0.02%	0.05%	0.21%
MnO	0.09%	0.46%	0.19%
Cr ₂ O ₃	0.03%	0.06%	0.05%
SrO	0.03%	0.31%	0.04%
ZnO	-	0.09%	0.04%
Rb ₂ O	-	0.02%	0.02%
NiO	0.01%	0.02%	0.008%
Ga ₂ O ₃	-	-	-
CuO	-	0.07%	0.02%
BaO	-	-	0.09%
Y ₂ O ₃	-	-	0.005%
NbO	-	-	-
Br	-	0.006%	-
*Perda de massa sob altas temperaturas	6,08	22,22%	11.65%

Fonte: O autor (2021)

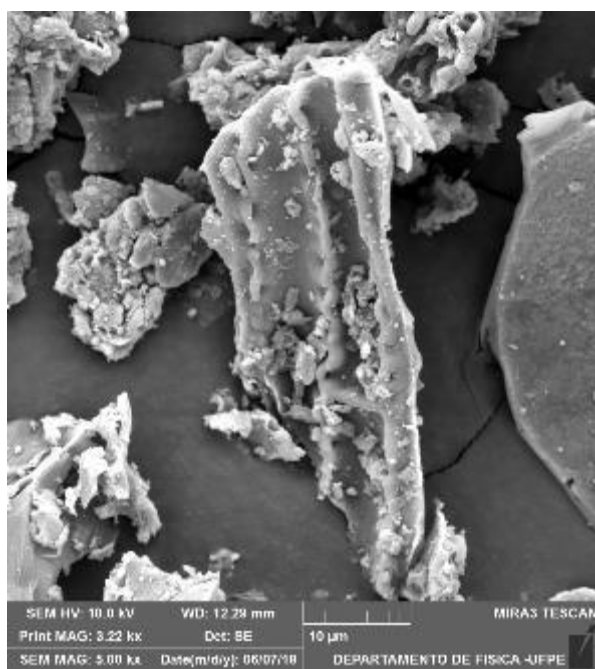
2. ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

Imagem SEM do Sistema SBA I.



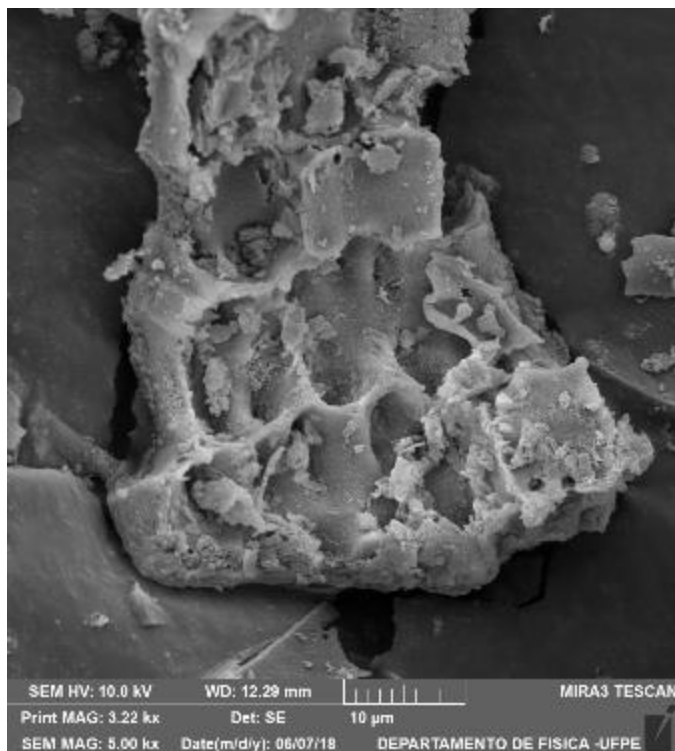
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM do Sistema SBA I.



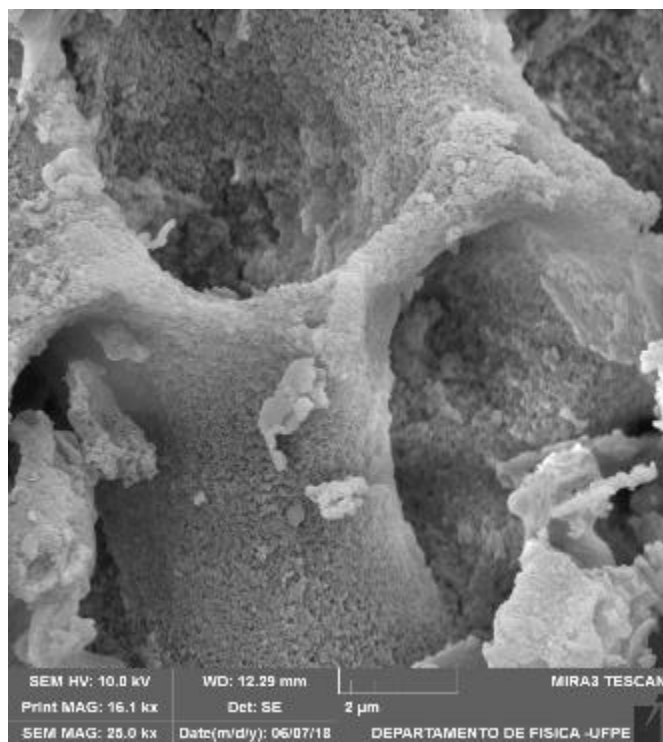
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM do Sistema SBA I.



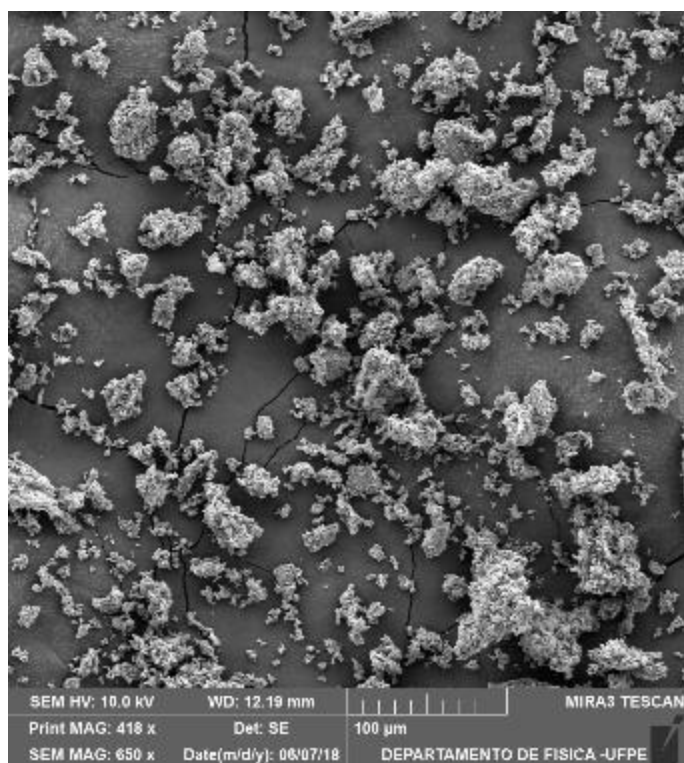
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM do Sistema SBA I.



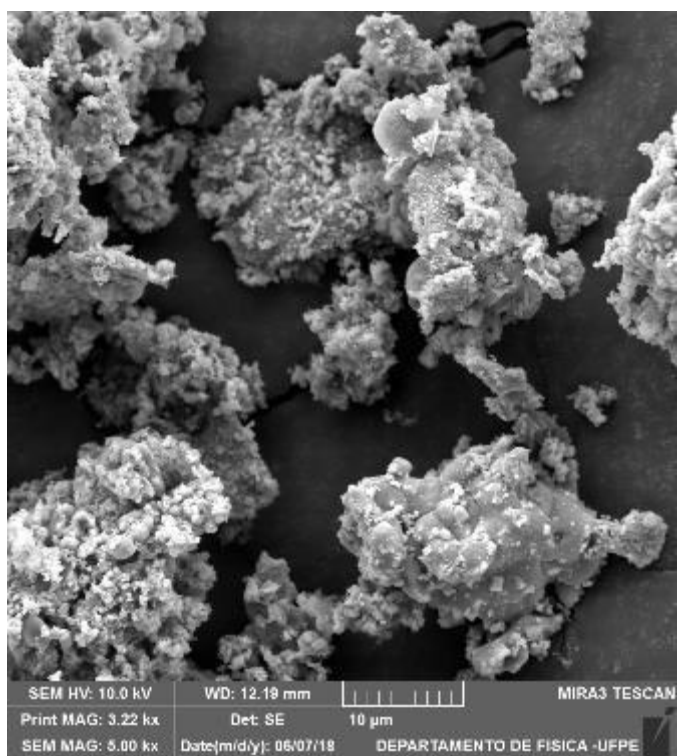
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM do Sistema SBA II.



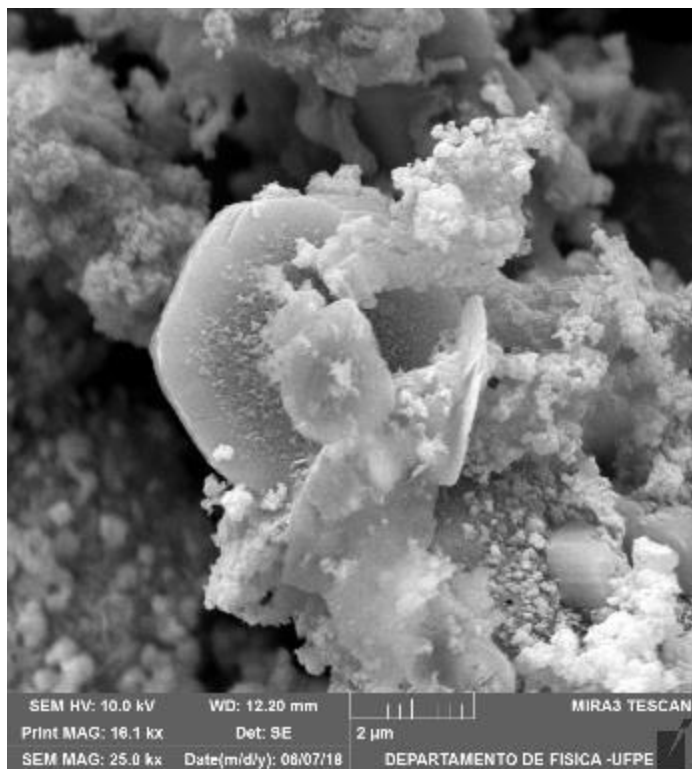
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM do Sistema SBA II.



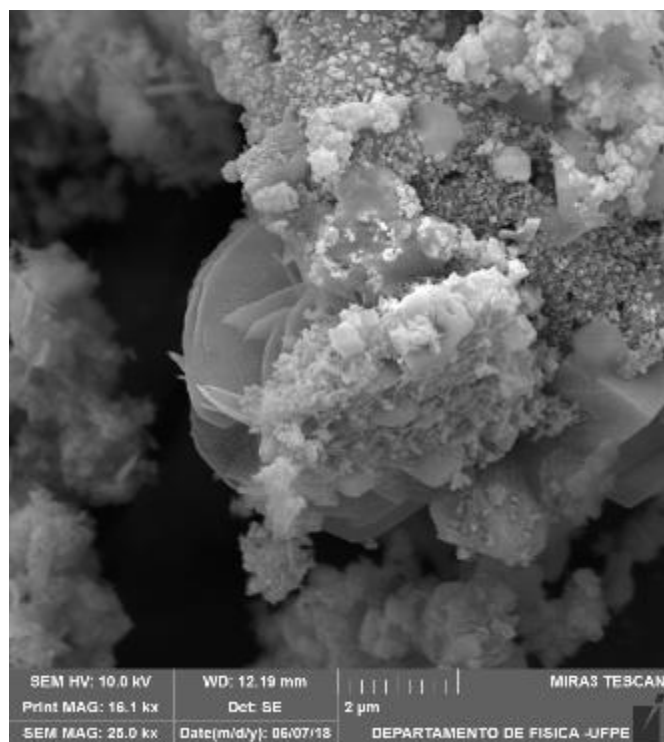
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM do Sistema SBA II.



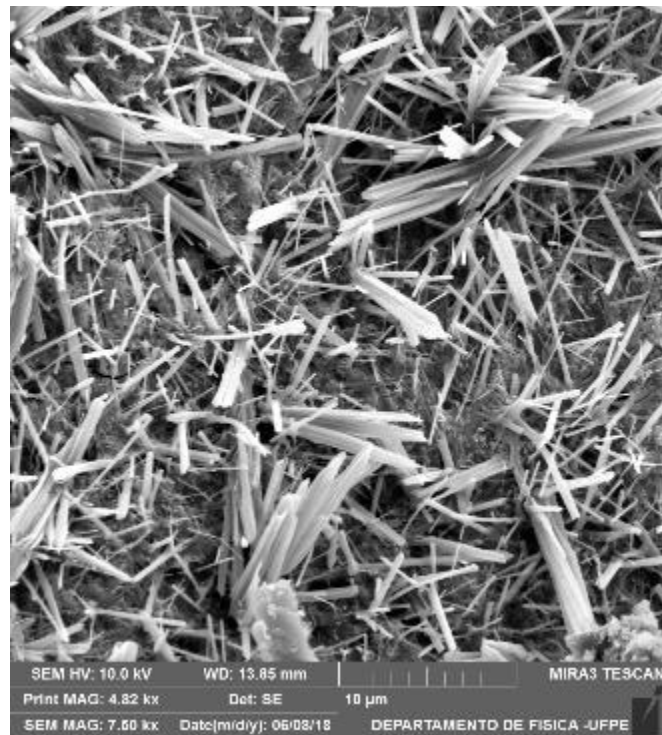
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM do Sistema SBA II.



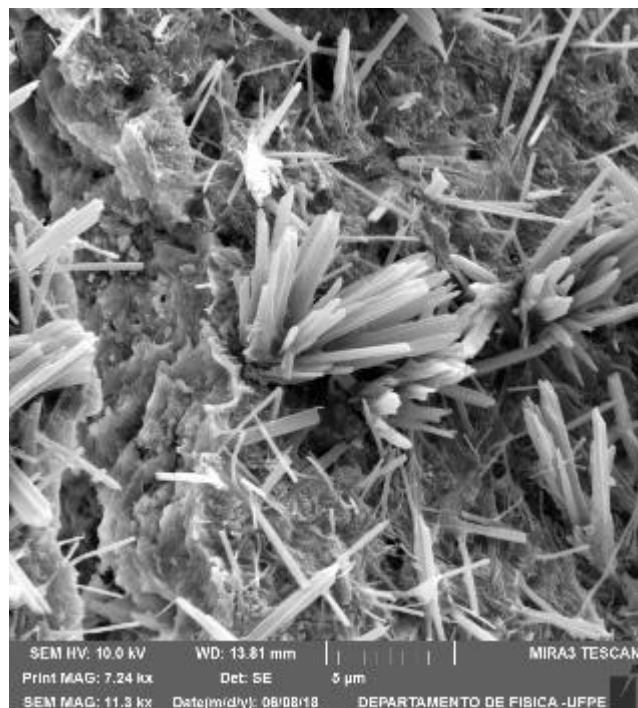
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM do concreto de referência.



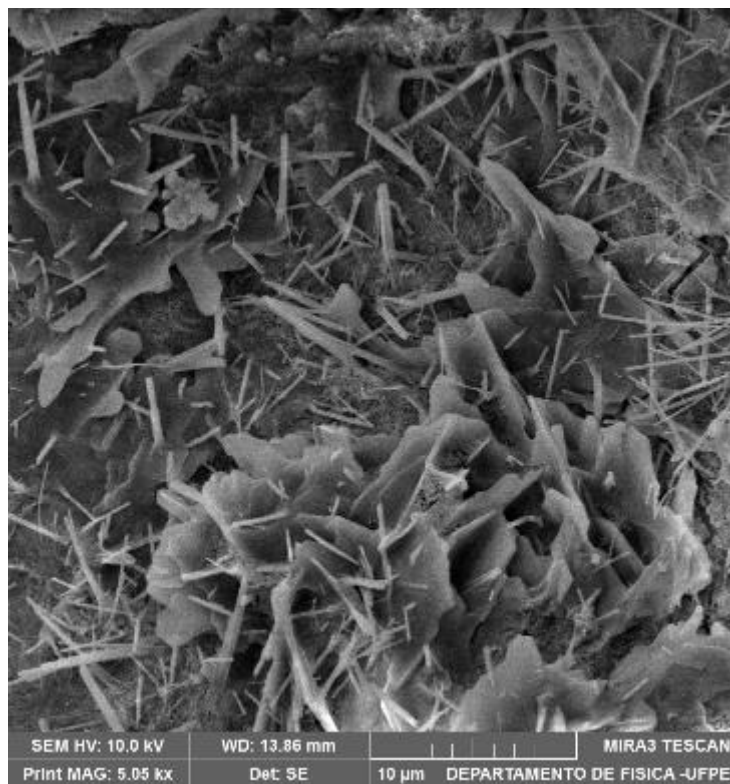
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM do concreto de referência.



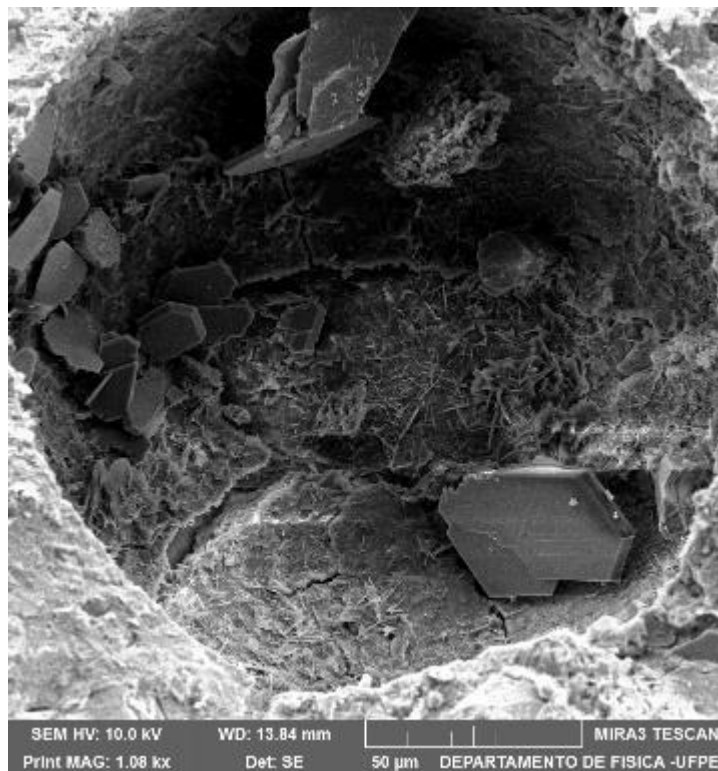
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM do material CSBA I.



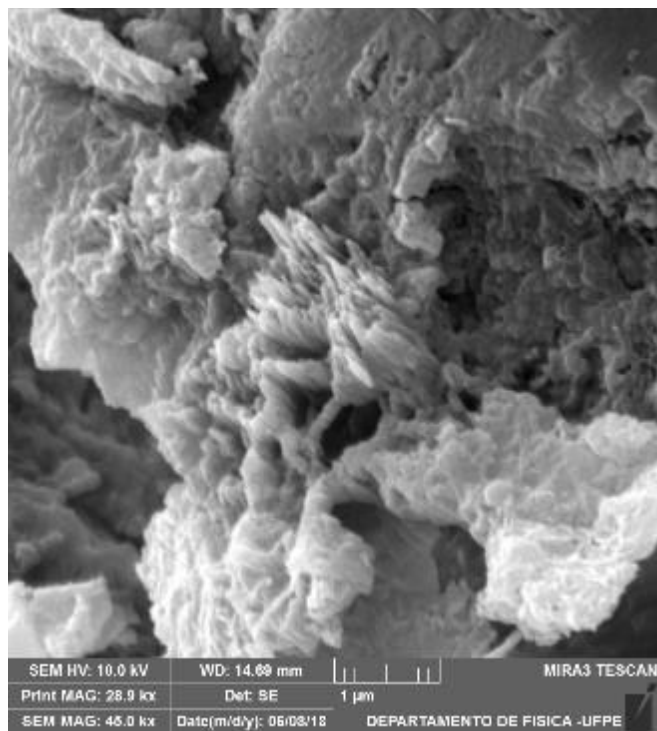
Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM do material CSBA I.



Fonte: O autor (2021)

Imagem SEM do material CSBA II.



Fonte: O autor (2021)

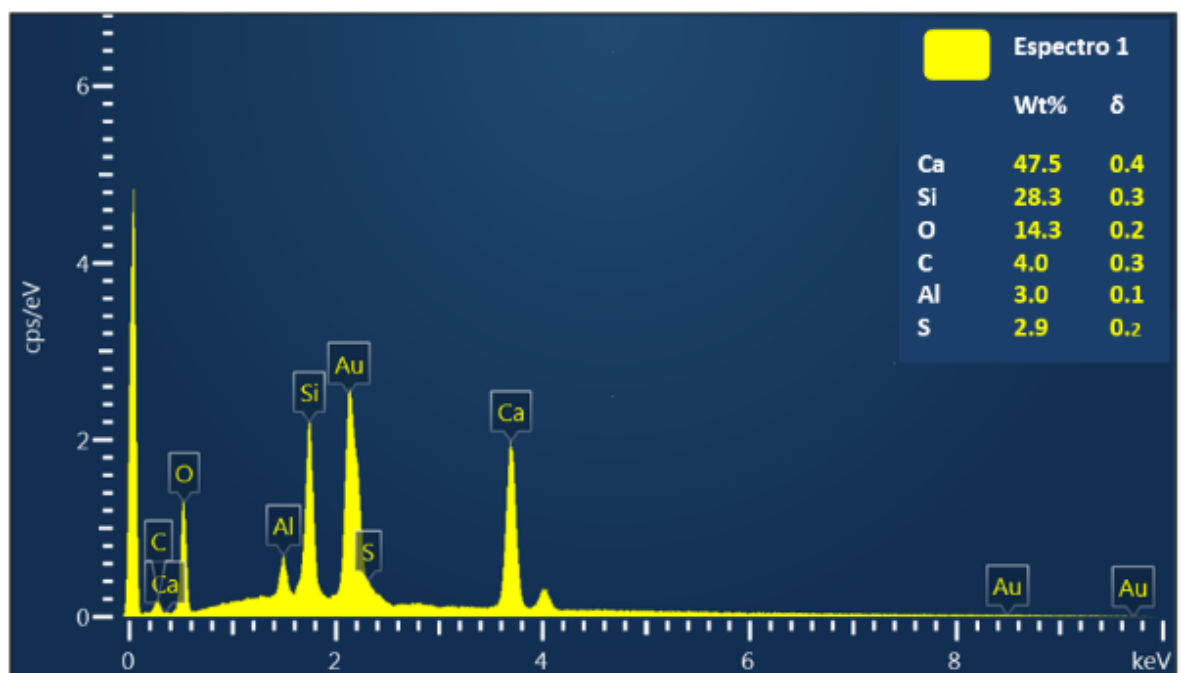
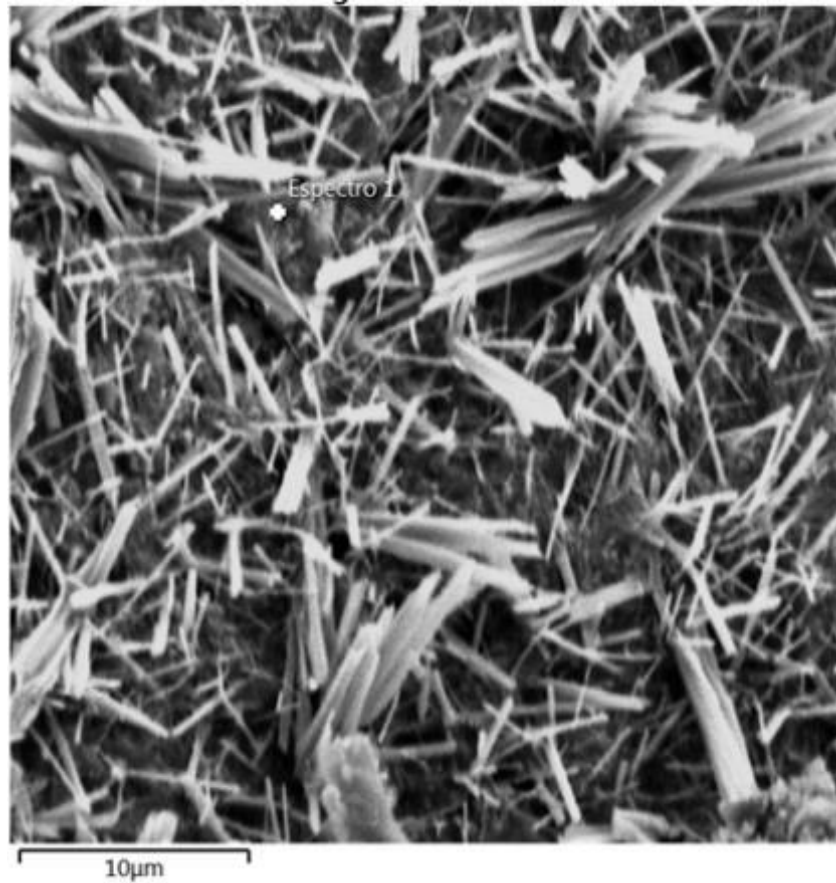
Imagem SEM do material CSBA II.



Fonte: O autor (2021)

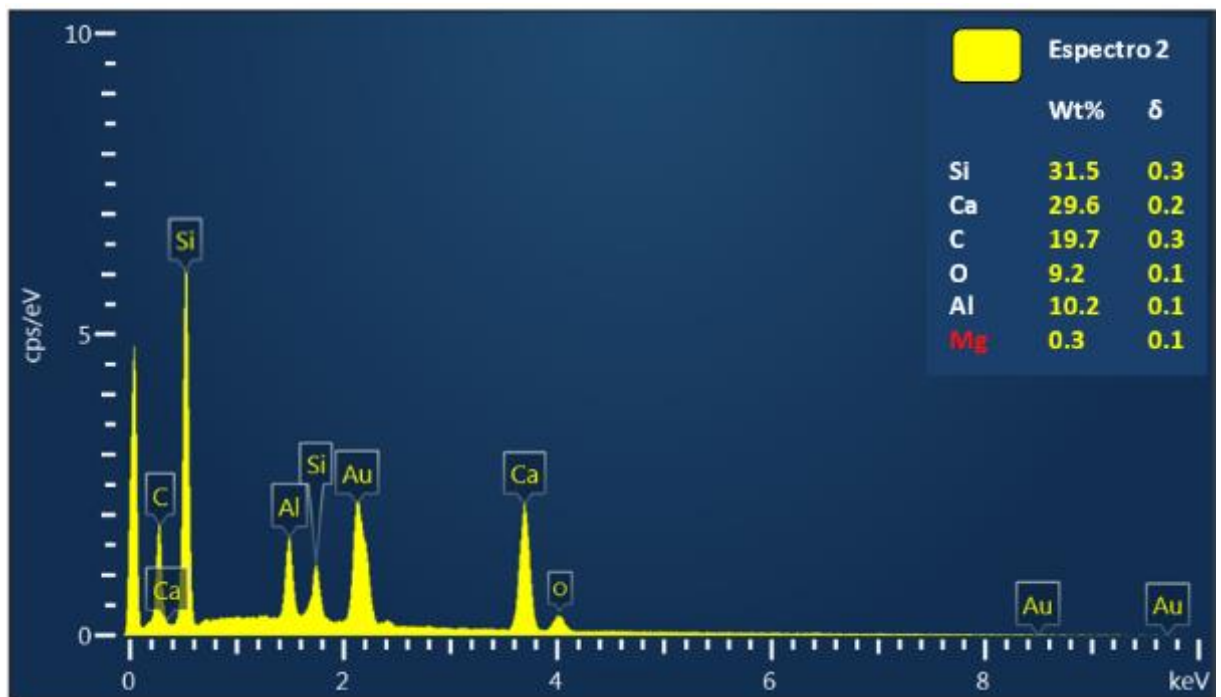
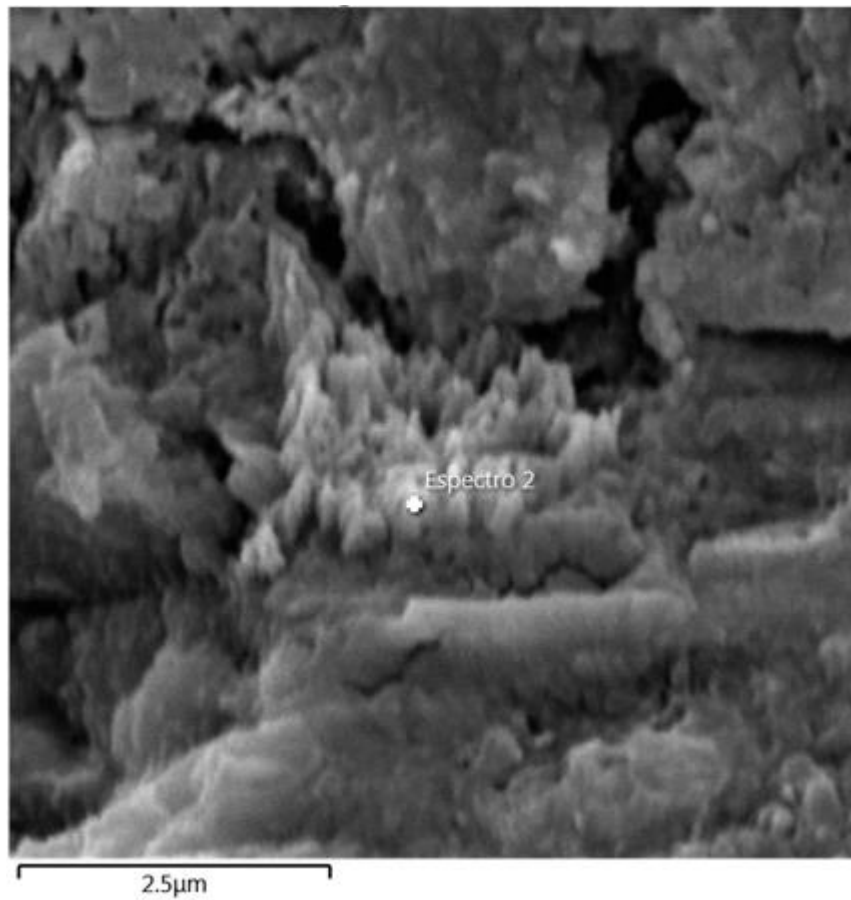
3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA DE RAIO-X (SEM/EDS)

Dados de SEM/EDS para o concreto de referência.



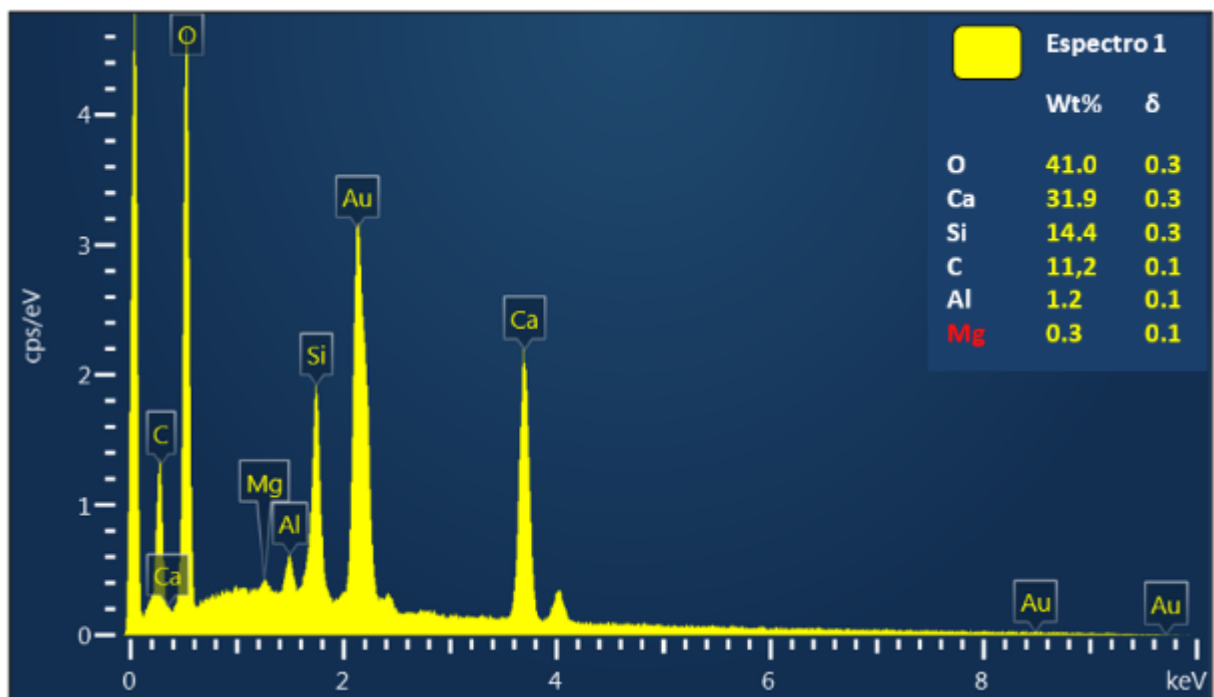
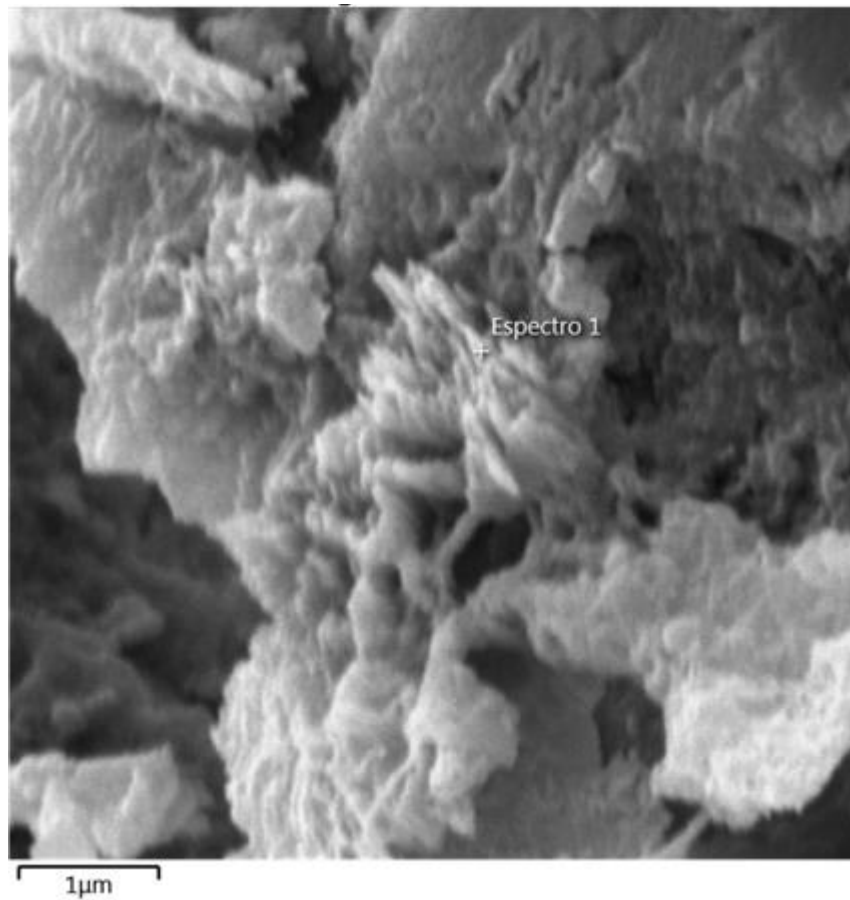
Fonte: O autor (2021)

Dados SEM/EDS para o concreto de cinza de bagaço de cana-de-açúcar do tipo I (CSBA I).



Fonte: O autor (2021)

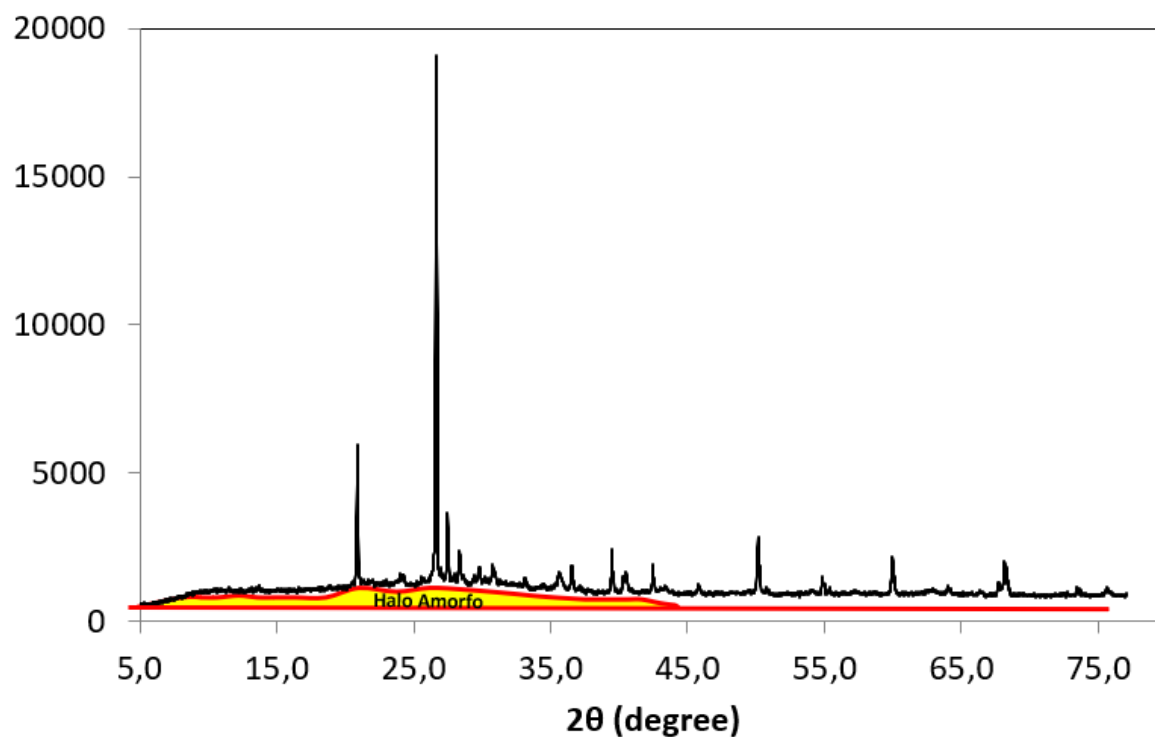
Dados SEM/EDS para o concreto de cinza de bagaço de cana-de-açúcar do tipo II (CSBA II).



Fonte: O autor (2021)

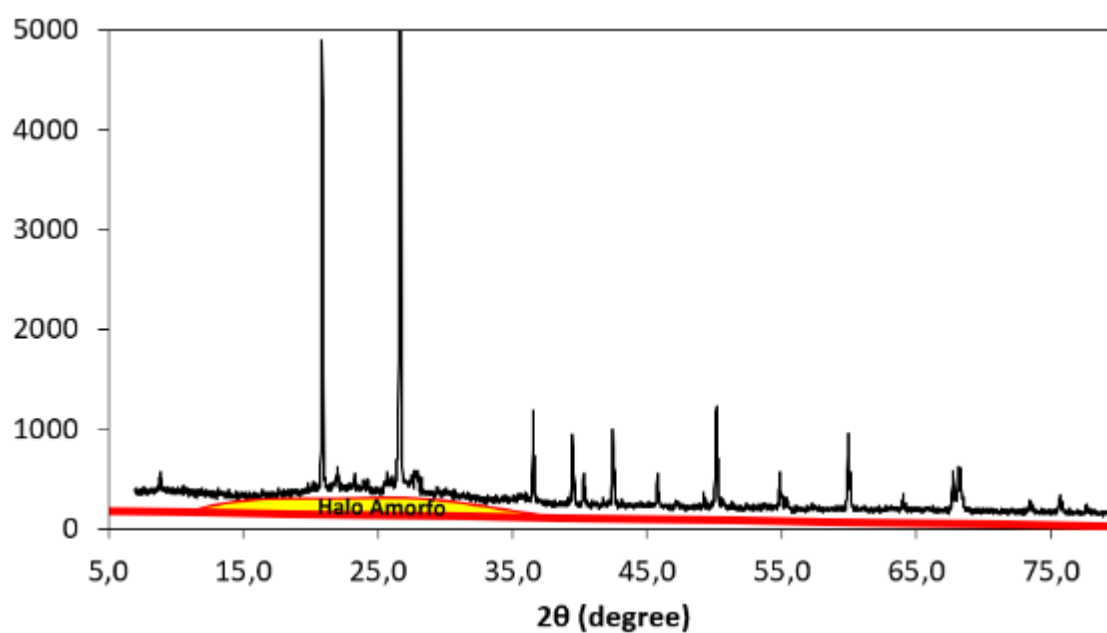
4. EXPERIMENTS OF X-RAY POWDER DIFFRACTION (XRD)

Padrão de difração de raios-X cinza do bagaço de cana de açúcar tipo I (SBA I).



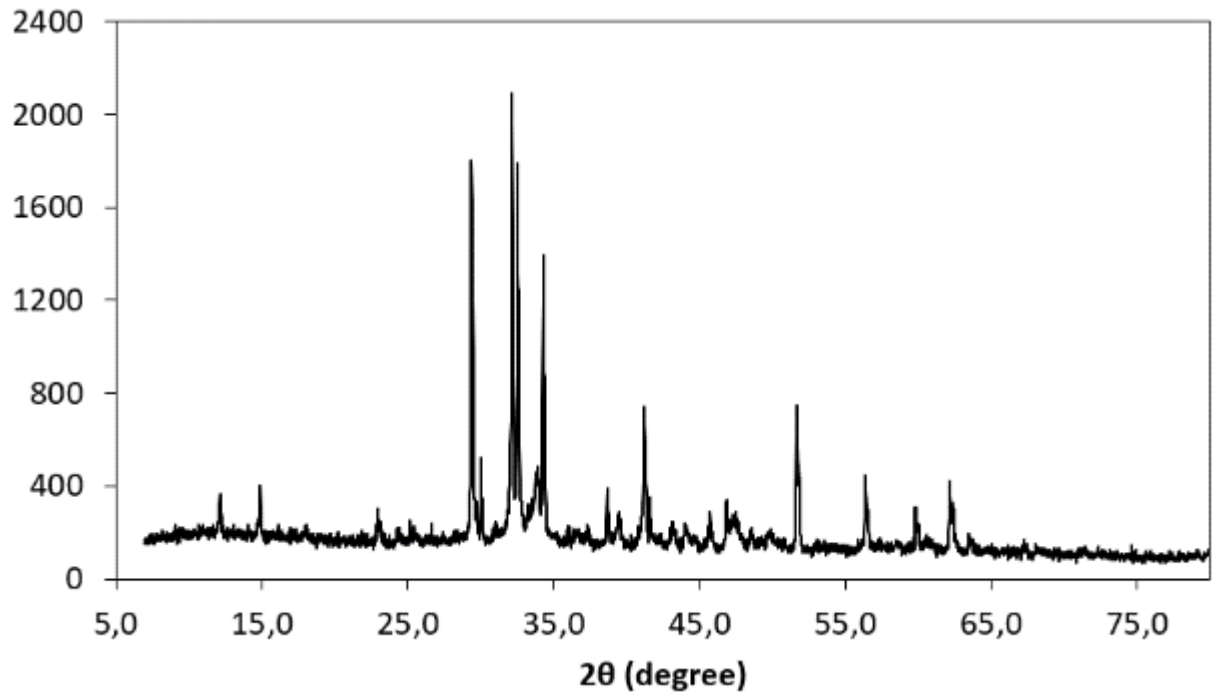
Fonte: O autor (2021)

Padrão de difração de raios-X cinza do bagaço de cana de açúcar tipo II (SBA II).



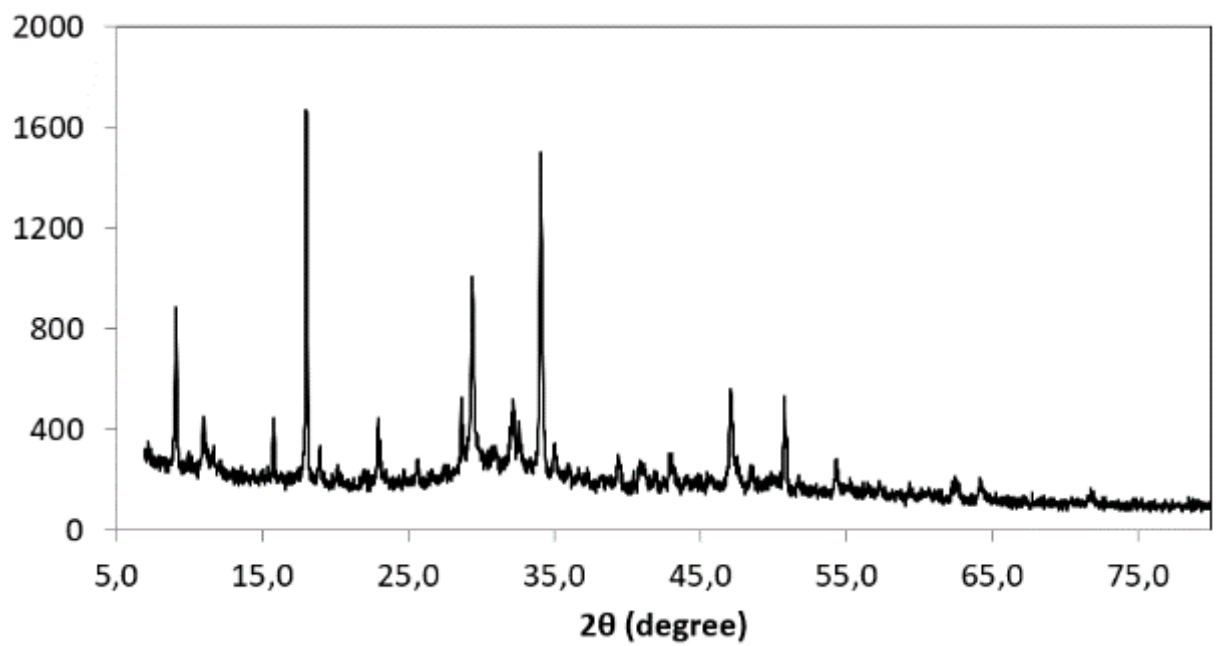
Fonte: O autor (2021)

Padrões de difração de raios X do cimento Portland do tipo III (PC III).



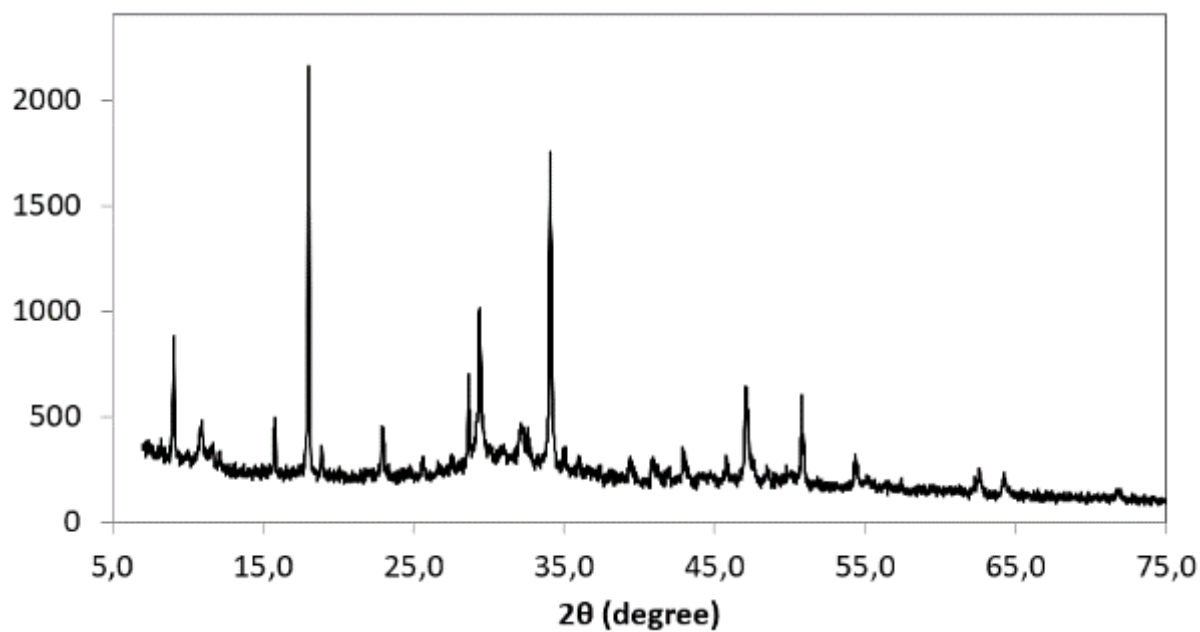
Fonte: O autor (2021)

Padrão de difração de raios X do concreto de referência com 28 dias de cura.



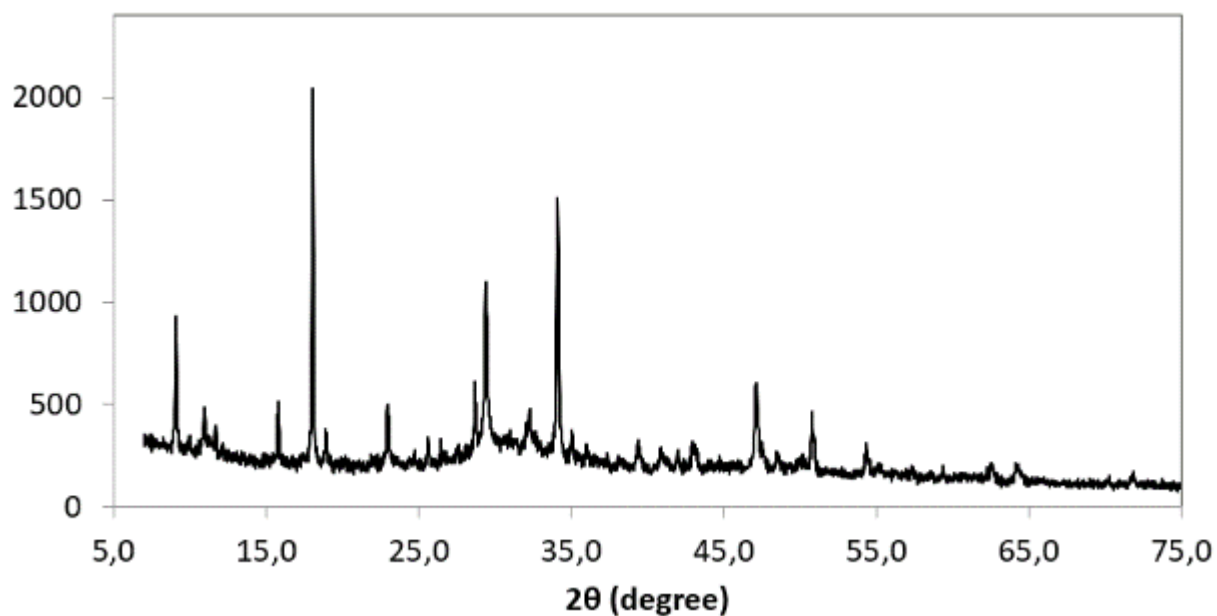
Fonte: O autor (2021)

Padrão de difração de raios X do concreto de referência com 63 dias de cura.



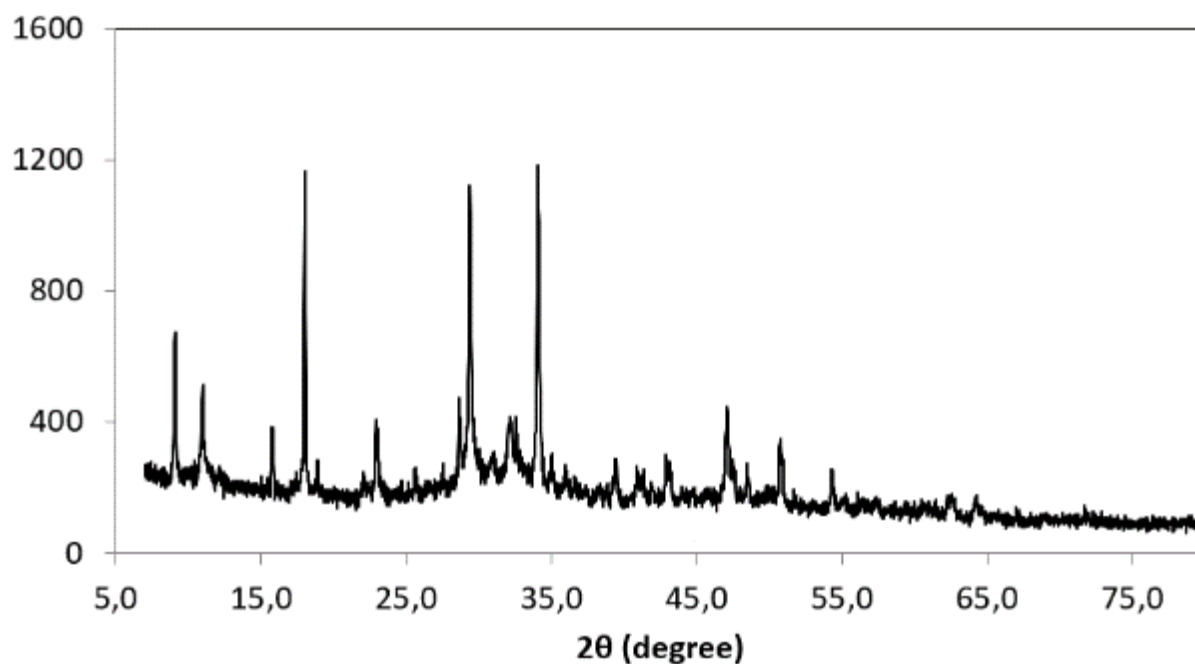
Fonte: O autor (2021)

Padrão de difração de raios X do concreto de referência com 91 dias de cura.



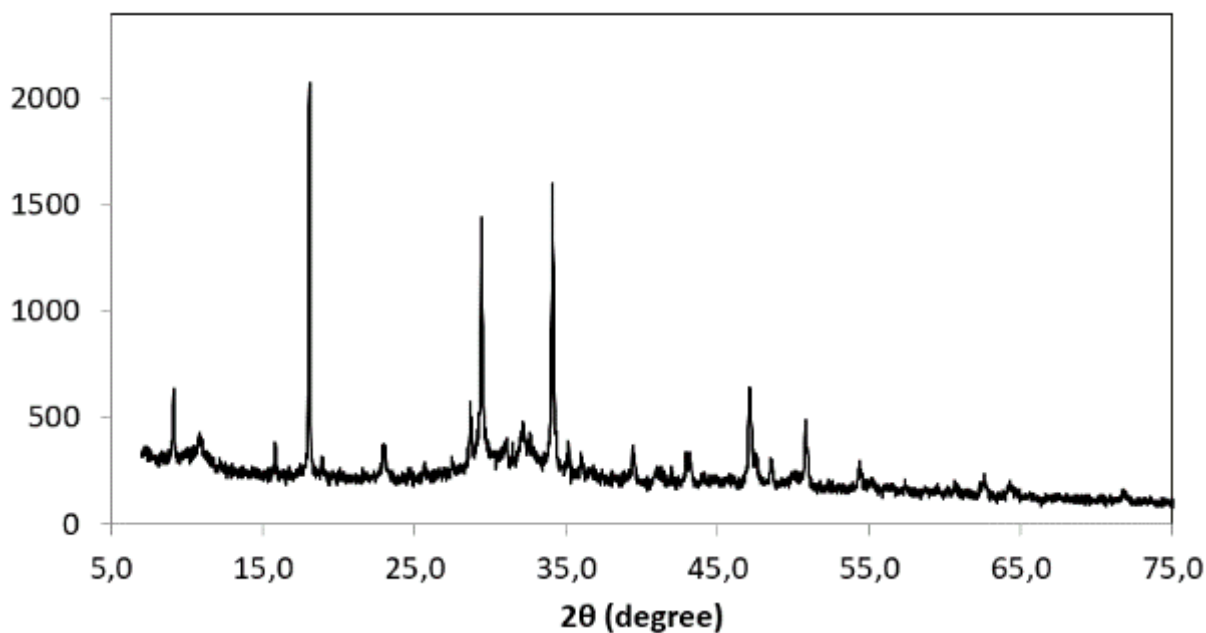
Fonte: O autor (2021)

Padrão de difração de raios-X da cinza do bagaço de cana-de-açúcar tipo I (CSBA I) com 28 dias de cura.



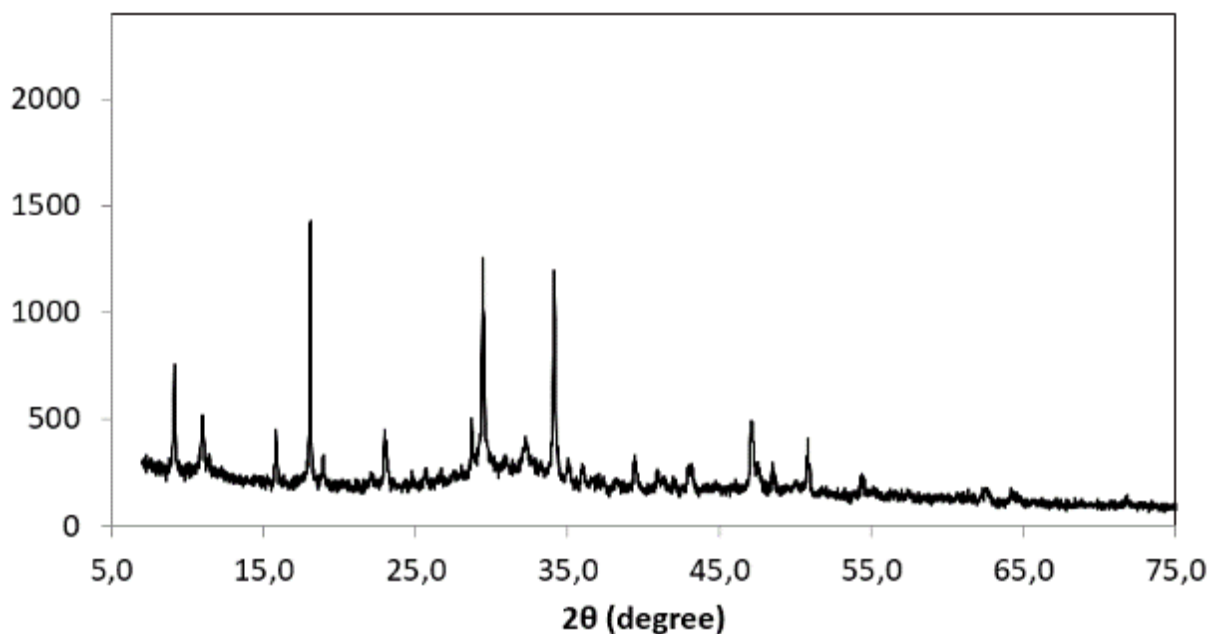
Fonte: O autor (2021)

Padrão de difração de raios-X da cinza do bagaço de cana-de-açúcar tipo I (CSBA I) com 63 dias de cura.



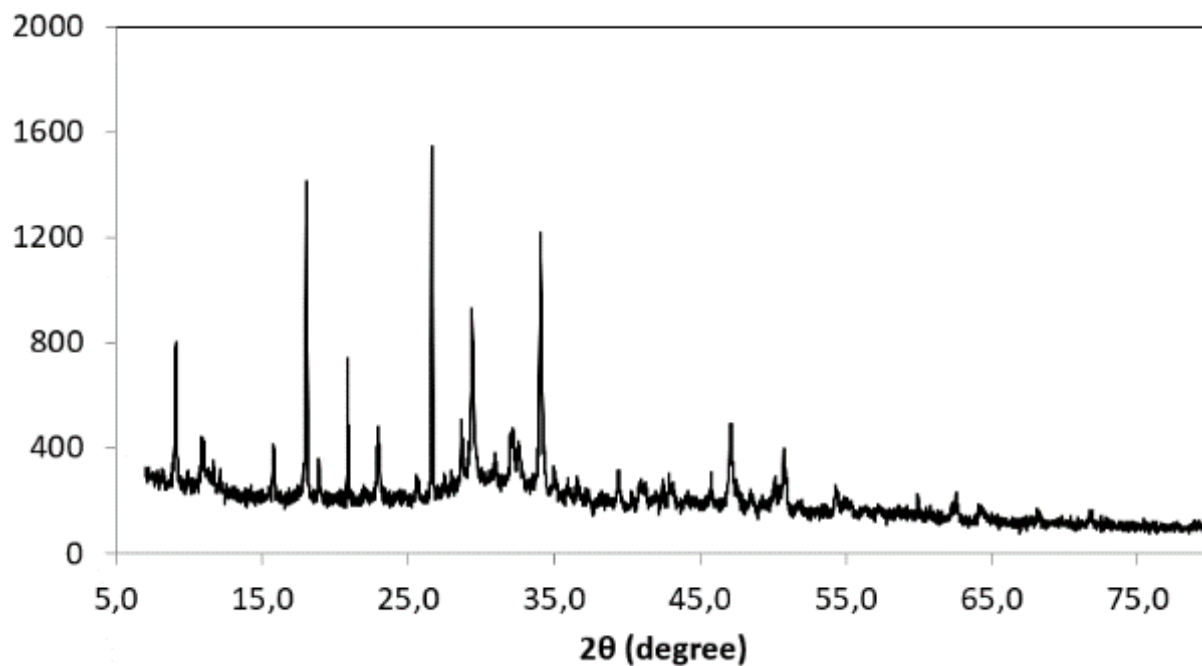
Fonte: O autor (2021)

Padrão de difração de raios-X da cinza do bagaço de cana-de-açúcar tipo I (CSBA I) com 91 dias de cura.



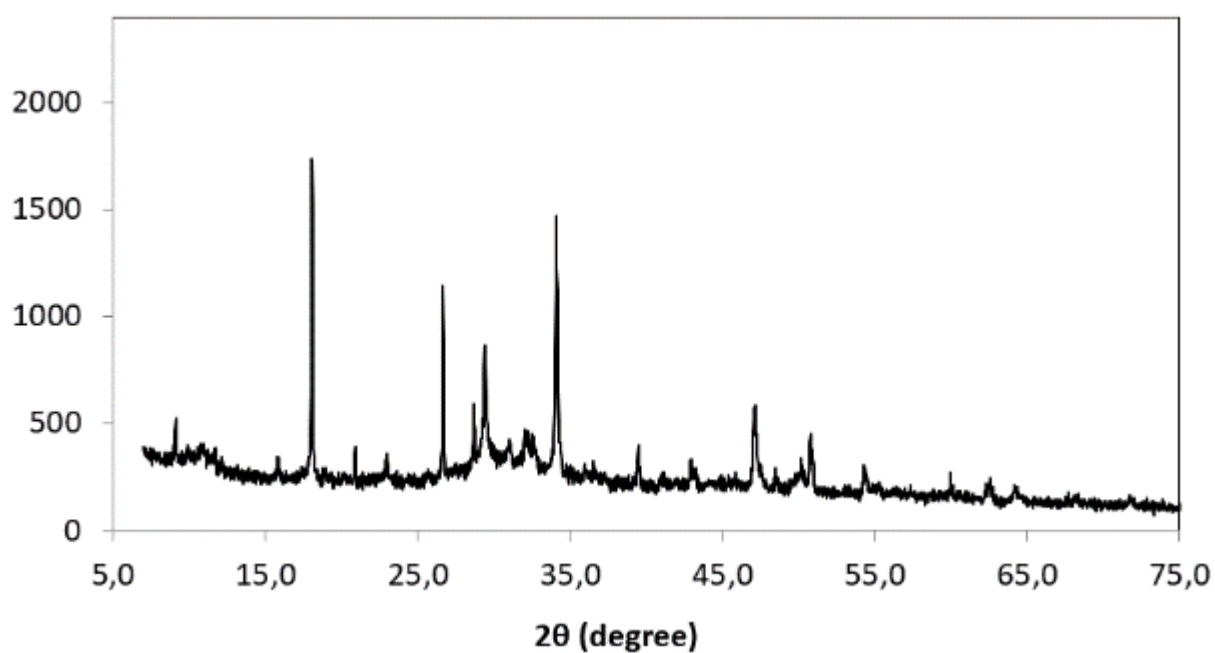
Fonte: O autor (2021)

Padrão de difração de raios-X da cinza do bagaço de cana-de-açúcar tipo II (CSBA II) com 28 dias de cura.



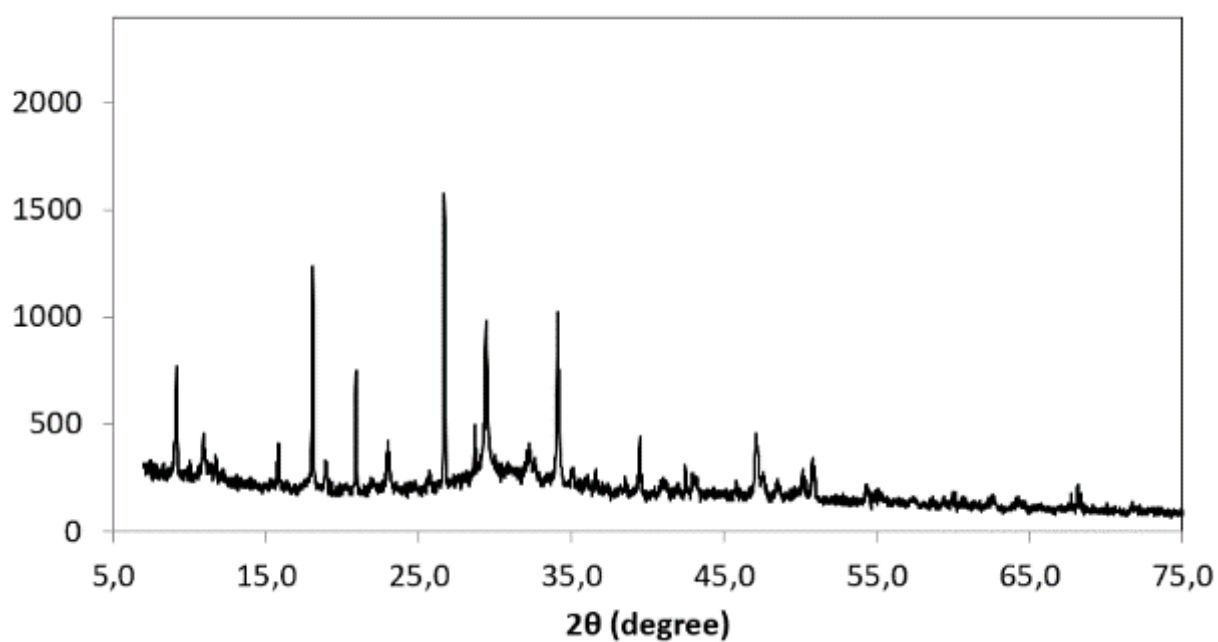
Fonte: O autor (2021)

Padrão de difração de raios-X da cinza do bagaço de cana-de-açúcar tipo II (CSBA II) com 63 dias de cura.



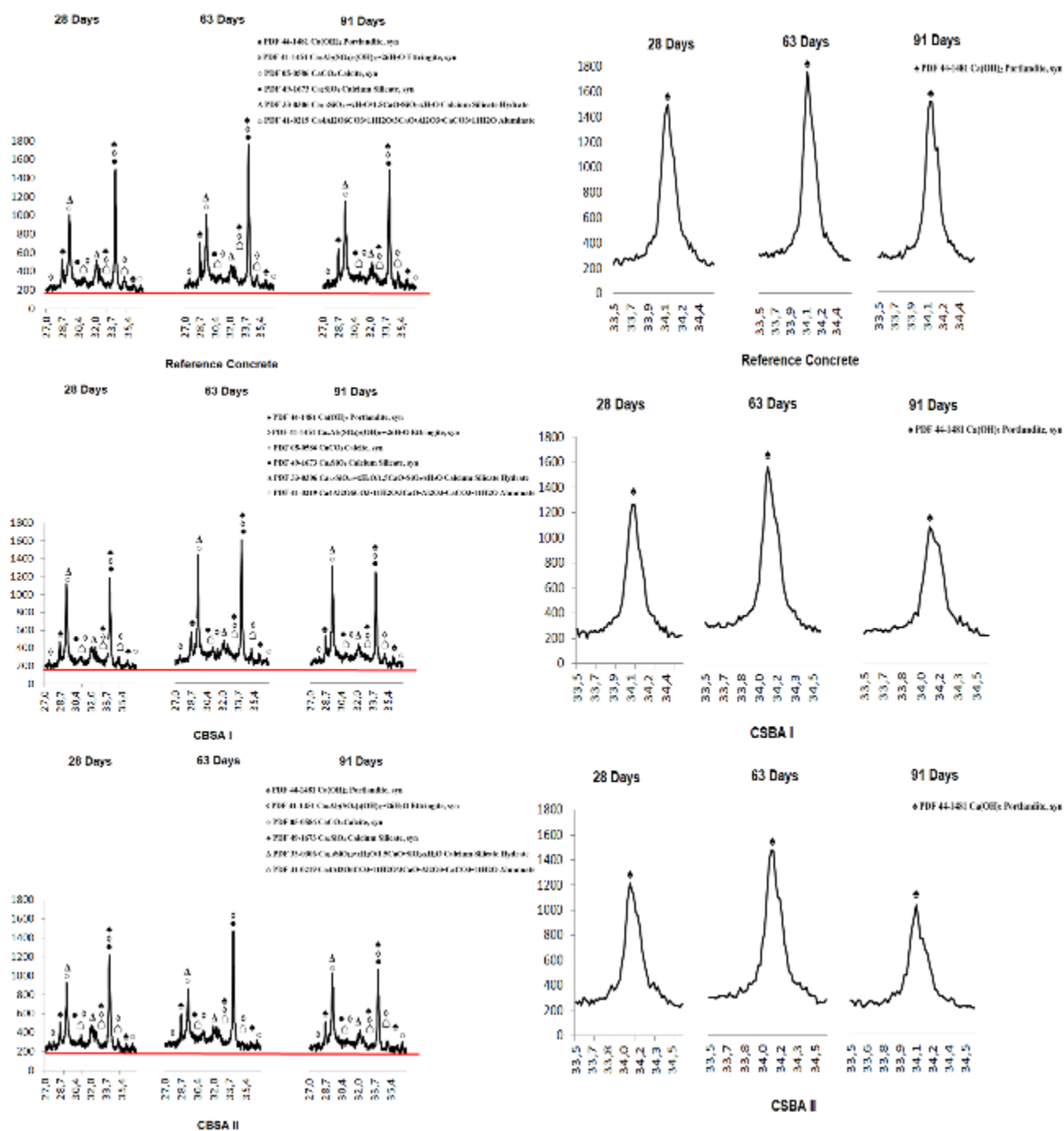
Fonte: O autor (2021)

Padrão de difração de raios-X da cinza do bagaço de cana-de-açúcar tipo II (CSBA II) com 91 dias de cura.



Fonte: O autor (2021)

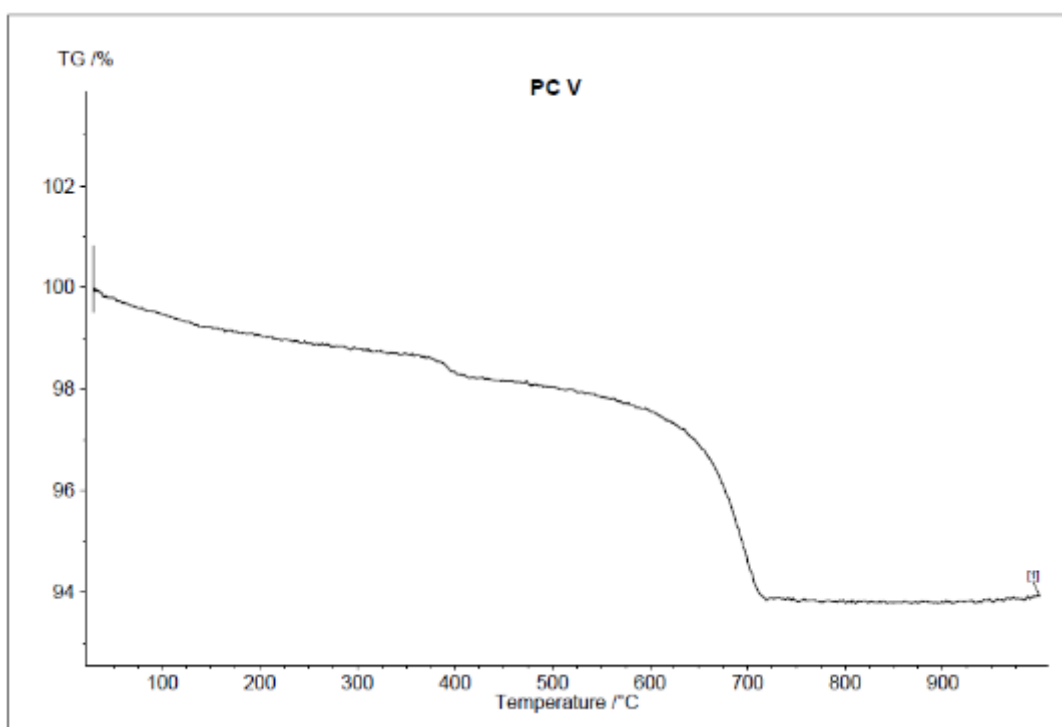
Resumo dos padrões de difração de raios-x.



Fonte: O autor (2021)

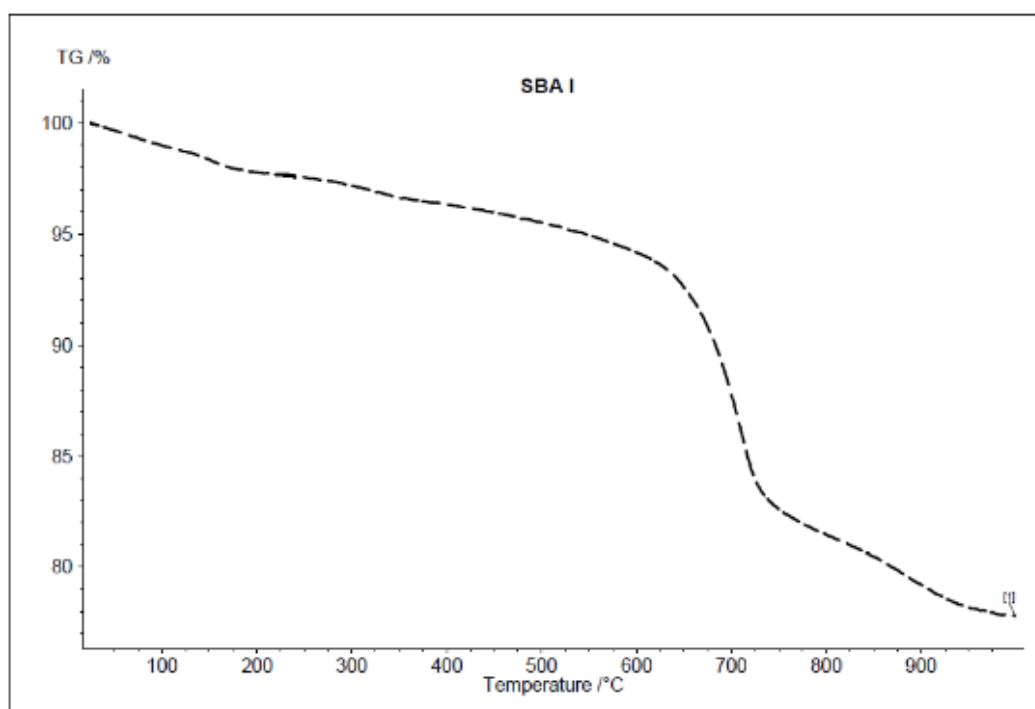
5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Analises Termogravimétricas do material precursor cimento Portland do tipo III.



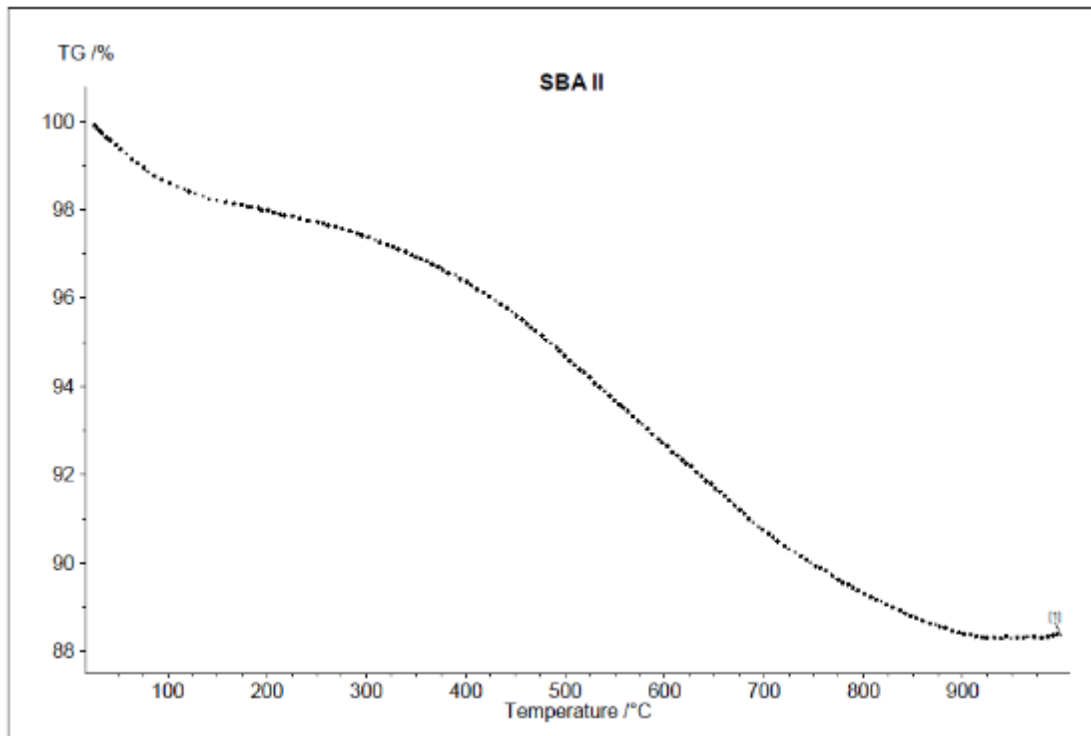
Fonte: O autor (2021)

Analises Termogravimétricas do material precursor cinza do bagaço de cana de açúcar do Tipo I



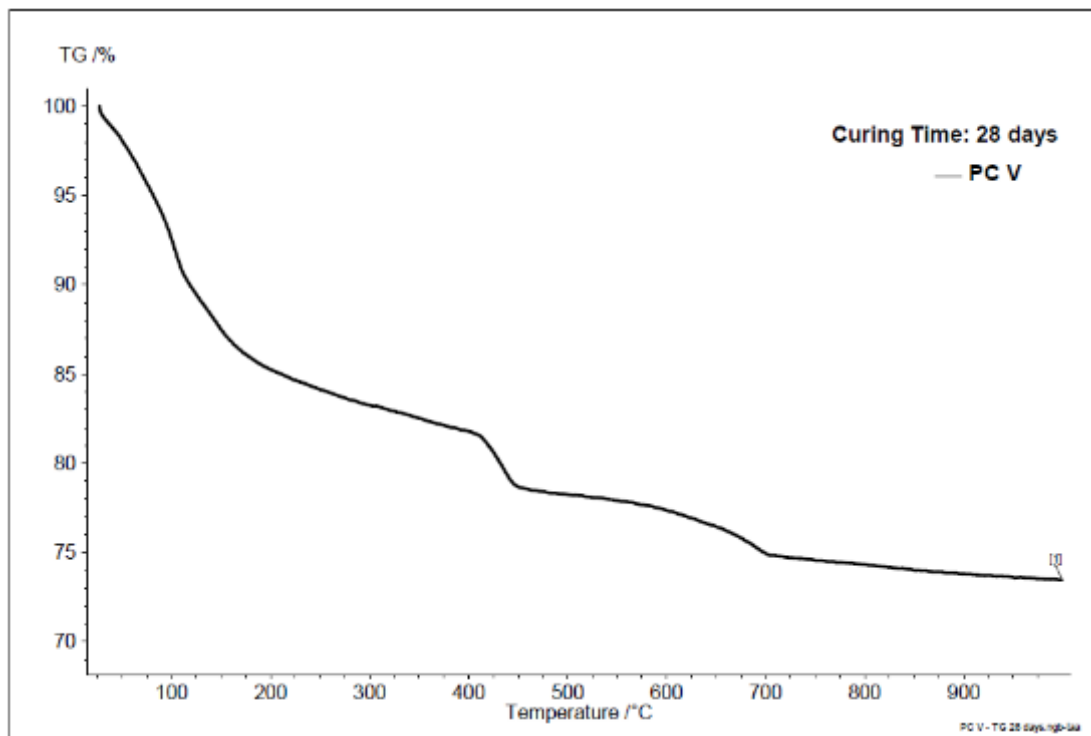
Fonte: O autor (2021)

Analises Termogravimétricas da cinza do bagaço de cana de açúcar do tipo II.



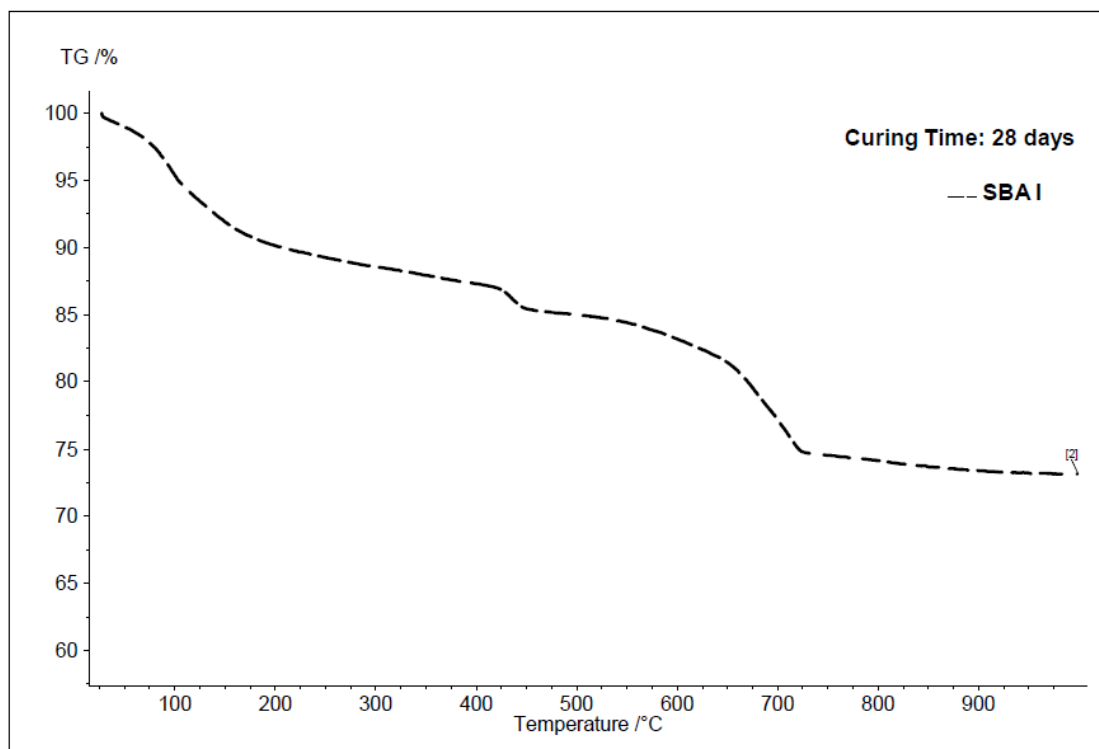
Fonte: O autor (2021)

Analises Termogravimétricas do cimento Portland com 28 dias de cura.



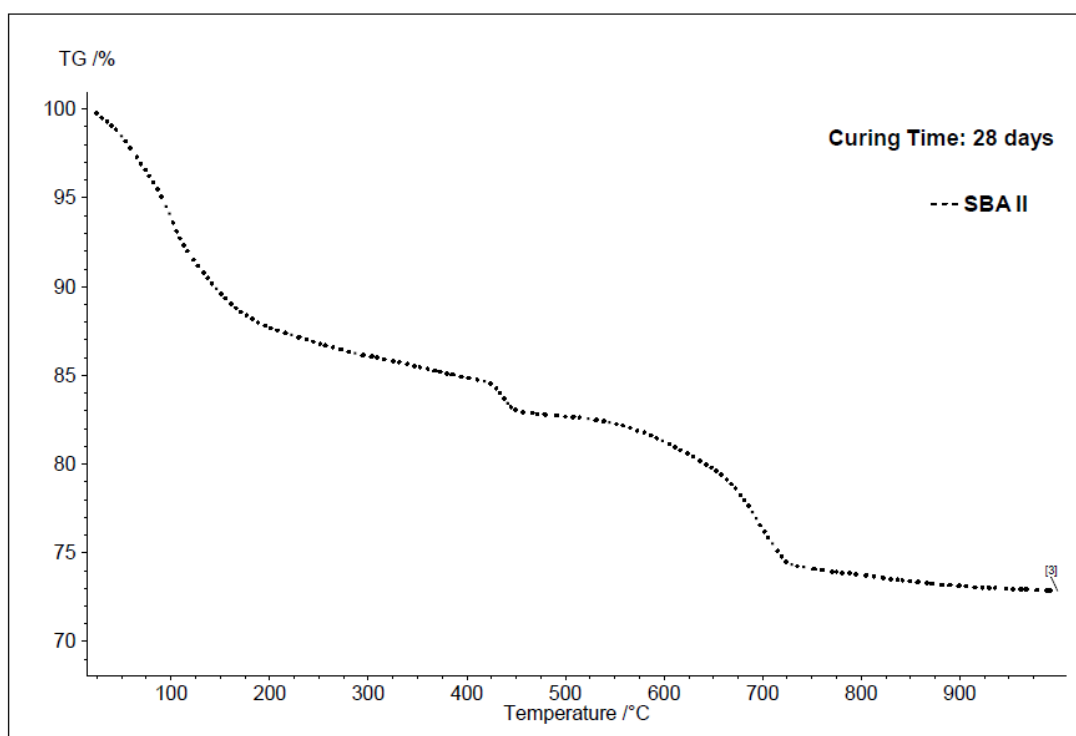
Fonte: O autor (2021)

Analises Termogravimétricas das cinzas do bagaço de cana de açúcar do Tipo I adicionado ao concreto com 28 dias de cura.



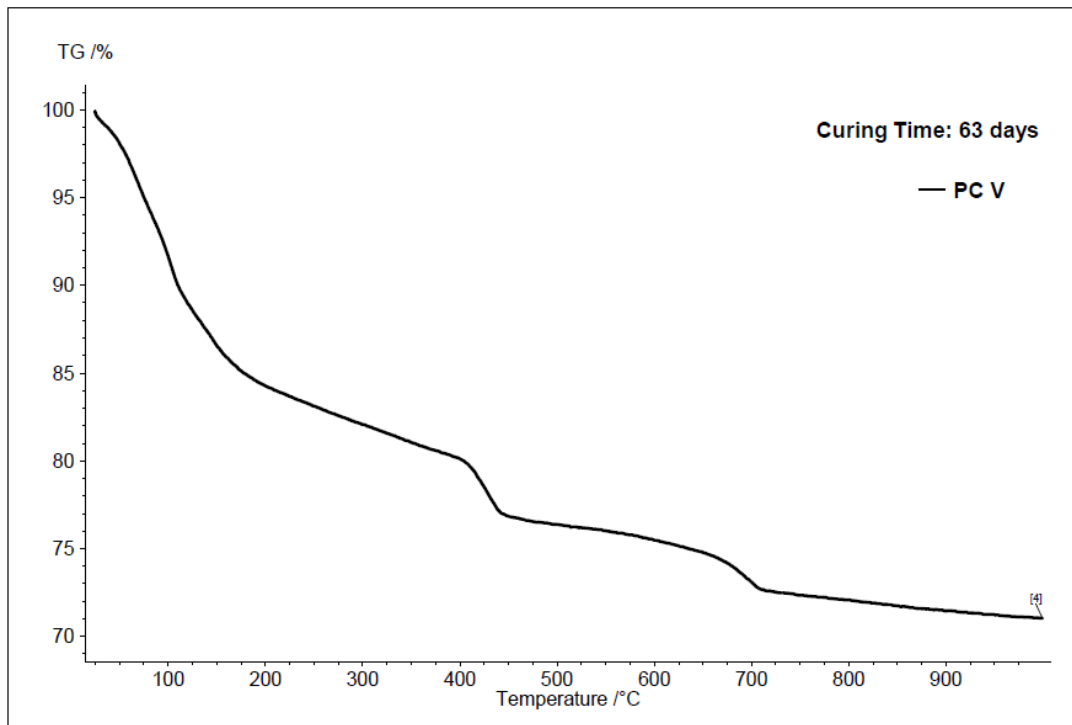
Fonte: O autor (2021)

Analises Termogravimétricas das cinzas do bagaço de cana de açúcar do Tipo II adicionado ao concreto com 28 dias de cura.



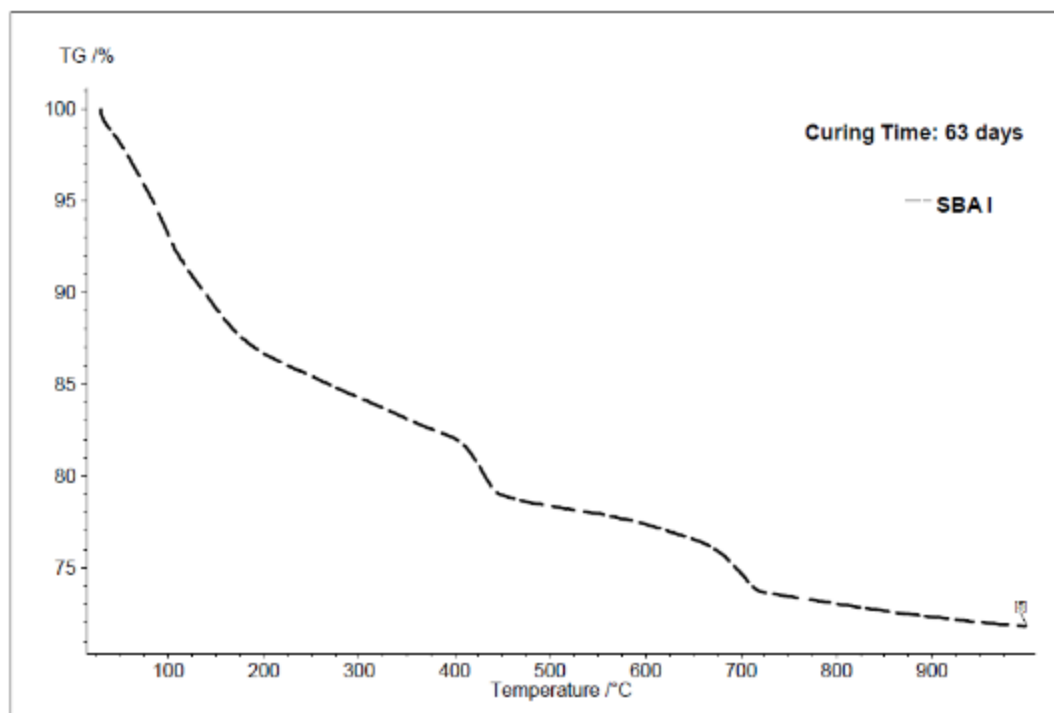
Fonte: O autor (2021)

Analises Termogravimétricas do cimento Portland com 63 dias de cura.



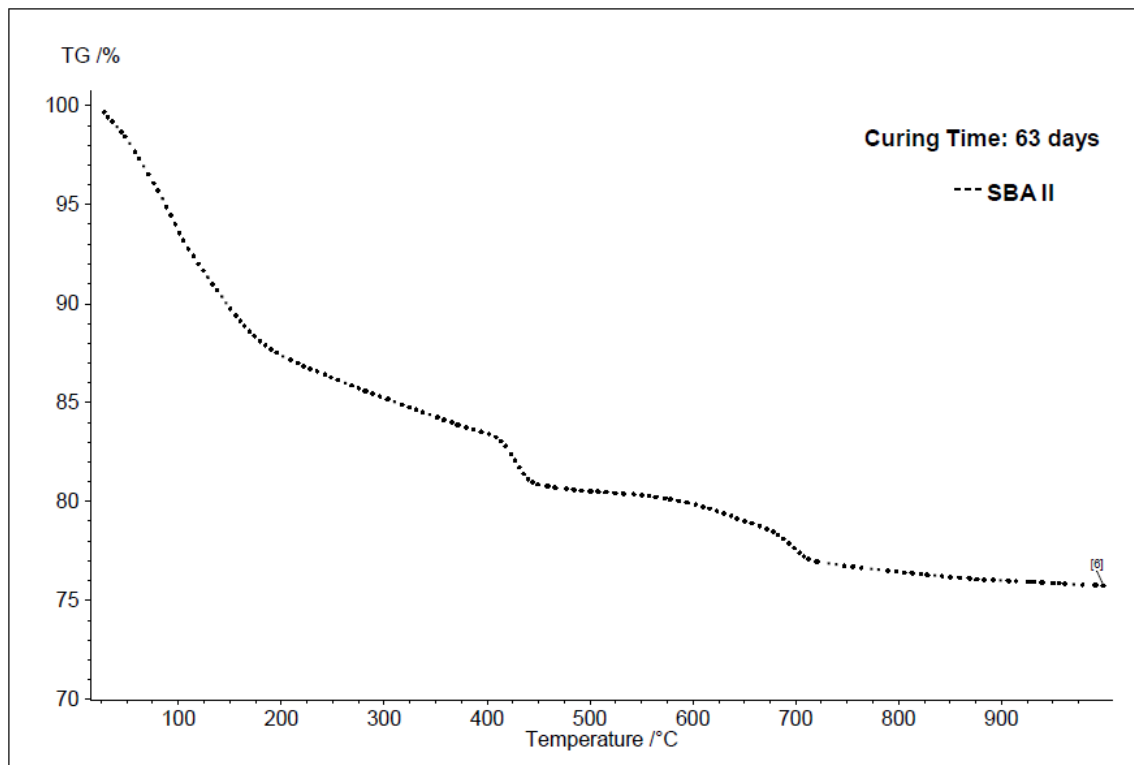
Fonte: O autor (2021)

Analises Termogravimétricas das cinzas do bagaço de cana de açúcar do Tipo I adicionado ao concreto com 63 dias de cura.



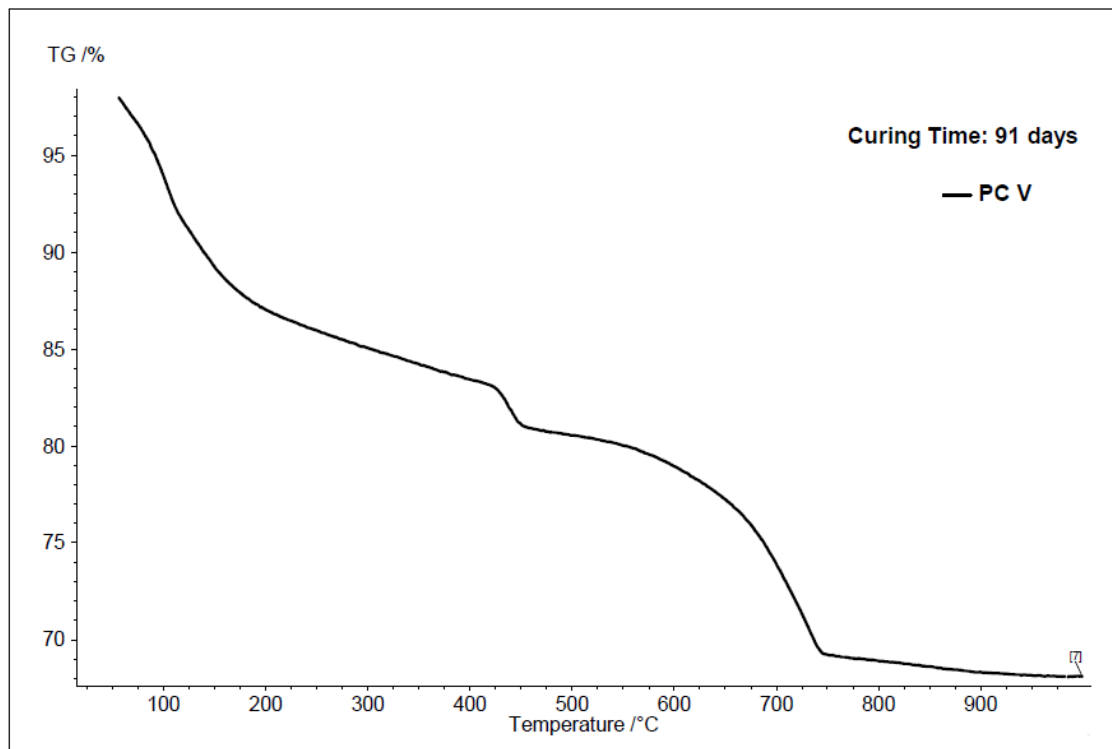
Fonte: O autor (2021)

Analises Termogravimétricas das cinzas do bagaço de cana de açúcar do Tipo II adicionado ao concreto com 63 dias de cura.



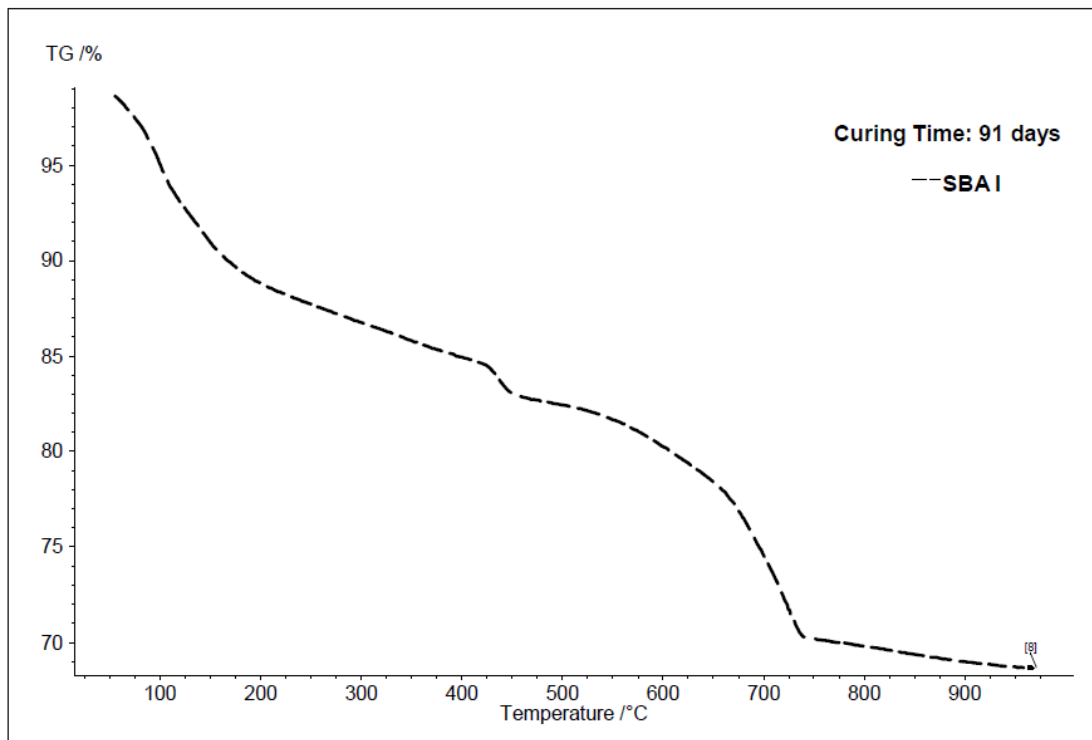
Fonte: O autor (2021)

Analises Termogravimétricas do cimento Portland com 91 dias de cura.



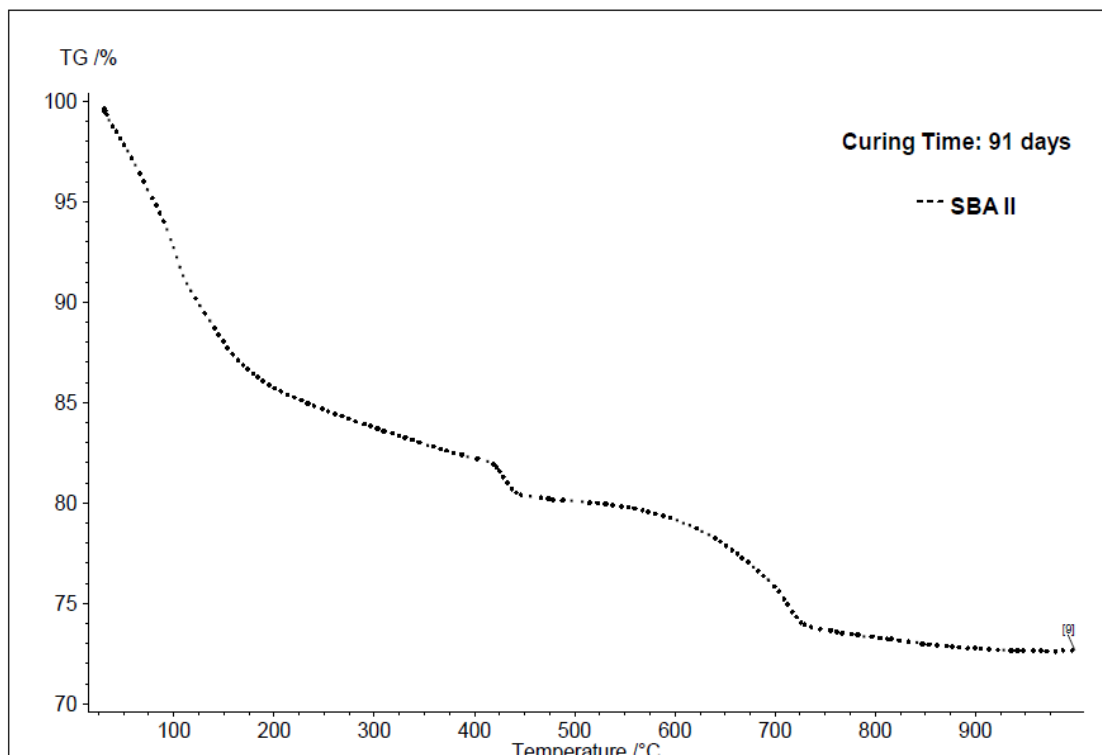
Fonte: O autor (2021)

Analises Termogravimétricas das cinzas do bagaço de cana de açúcar do Tipo I adicionado ao concreto com 91 dias de cura.



Fonte: O autor (2021)

Analises Termogravimétricas das cinzas do bagaço de cana de açúcar do Tipo II adicionado ao concreto com 91 dias de cura.



Fonte: O autor (2021)

6. PROPRIEDADES MECÂNICAS

6.1 RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO

Valores das resistências a compressão de 6 (seis) de cada tipo de concreto (referência, CSBA I e CSBA II), considerando um tempo de cura de: 28, 63, 91, e 365 dias.

Tipo de Concreto	Resistência a Compressão (MPa)			
	28 days	63 days	91 days	365 days
Referência	44.0	49.2	51.3	62.5
	46.1	47.6	50.0	56.5
	47.0	46.3	49.1	58.5
	44.9	50.0	49.7	57.5
	45.7	48.0	49.6	58.7
	44.8	46.9	51.1	57.7
CSBA I	46.5	49.3	49.2	56.8
	45.1	49.1	51.7	58.7
	47.5	47.7	49.4	53.0
	46.5	50.5	50.9	61.3
	48.1	49.3	52.4	61.3
	47.5	50.2	48.4	56.0
CSBA II	51.1	54.7	53.0	67.4
	54.1	54.3	54.1	63.7
	49.4	48.6	54.7	66.3
	52.1	57.0	58.3	62.4
	52.2	60.1	59.4	65.4
	52.7	49.1	58.2	64.4

Fonte: O autor (2021)

6.2 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Valores das resistências a Tração de 6 (seis) de cada tipo de concreto (referência, CSBA I e CSBA II), considerando um tempo de cura de: 28, 63, 91, e 365 dias.

Tipo de Concreto	Resistencia a Tração (MPa)			
	28 dias	63 dias	91 dias	365 dias
Referência	4.89	5.90	5.65	6.25
	5.52	5.48	6.00	5.08
	4.93	4.17	3.92	5.85
	4.99	5.39	5.47	5.17
	4.11	4.89	4.96	5.28
	5.82	6.19	4.75	5.18
CSBA I	4.65	4.93	4.92	5.68
	4.51	4.91	5.17	5.87
	4.75	4.77	4.94	5.30
	4.65	5.05	5.09	6.13
	4.81	4.93	5.24	6.13
	4.75	5.02	4.84	5.60
CSBA II	5.11	5.47	5.30	6.74
	5.41	5.43	5.41	7.01
	4.94	4.86	5.47	6.63
	5.21	5.70	5.83	6.24
	5.22	6.01	5.94	6.54
	5.27	4.91	5.82	6.44

Fonte: O autor (2021)

APÊNDICE C – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos Publicados Associados à Tese:

R. Berenguer, N. Lima, L. Pinto, E. Monteiro, Y. Povoas, R. Oliveira and N.B.D. Lima, Cement-based materials: Pozzolan activities of mineral additions are compromised by the presence of reactive oxides, *Journal of Building Engineering*. 41 (2021) 102358 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103655>

R. Berenguer, N. Lima, F. Cruz, L. Pinto, and N.B.D. Lima, Thermodynamic, Microstructural and chemometric analyses of the reuse of agro-industrial wastes in materials employed in civil constructions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9 (2021) 105350. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105350>

Artigos em Parcerias/Colaborações:

R. Berenguer, N. Lima, A. C. Valdés, M. H. F. Medeiros, N. B. D. Lima, J. M. P. Q. Delgado, F. A. N. Silva, A. C. Azevedo, A. S. Guimarães, and B. Rangel, Durability of Concrete Structures with Sugar Cane Bagasse Ash, *Advances in Materials Science and Engineering*. Volume 2020, Article ID 6907834, 16 pages. <https://doi.org/10.1155/2020/6907834>

Romildo A. Berenguer^a, Ana Paula B. Capraro^b, Marcelo H. Farias de Medeiros^b, Arnaldo M.P.Carneiro^a, Romilde A. de Oliveira^c. Sugar Cane Bagasse Ash as a partial substitute of Portland cement: effect on mechanical properties and emission of carbon dioxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 103655. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103655>

Berenguer, R.A.; LIMA, N.B. ; LIMA, V.M.E.; ESTOLANO, A.M.L.; PÓVOAS, Y.V. ;LIMA, N.B.D. The role of hydrogen bonds on the mechanical properties of cement-based mortars applied to concrete surfaces. *Cement & Concrete Composites*, v. 115, p. 103848, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103848>

Capítulo de Livro em Parcerias/Colaborações:

J. M. P. Q. Delgado, R. Berenguer, N. Lima, A. C. Valdés, M. H. F. Medeiros, A. C. Azevedo, N. B. D. Lima, Influence of the Addition of Sugar Cane Bagasse Ash on Durability of Concrete Structures, Durability of Concrete Structures pp 115-171, *Part of the Building Pathology and Rehabilitation book series* (BUILDING, volume 16), 2021. https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-3-030-62825-3_8

Apresentações em Eventos:

R.A. Berenguer and N.B. D. Lima, Uma reflexão sobre Durabilidade das Estruturas em Concreto (Live ao vivo, Engenharia Civil – 50 anos | Durabilidade das Estruturas | Evento dos 50 anos da Universidade Católica de Pernambuco).

<https://www.youtube.com/watch?v=aIcPTatfDI>.

APÊNDICE D – HISTÓRICO ESCOLAR

Histórico Atualizado:



SIGAA - Sistema Integrado de Gestão de Atividades Acadêmicas
UFPE - UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROPG

Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE

Histórico Escolar - Emitido em: 30/03/2021 às 14:04

Dados Pessoais

Nome: **ROMILDO ALVES BERENGUER** Matrícula: **20193001241**
Data de Nascimento: 02/06/1980 Local de Nascimento: RECIFE/PE
Nome do Pai: **REGINALDO ALVES BERENGUER**
Nome da Mãe: **MAURICEA ANA ESTEVÃO**

Dados do Vínculo do Discente

Programa: COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS - Índices Acadêmicos
CCEN CR: **3.9**
Nível: DOUTORADO (Índice de Coeficiente de Rendimento: 0.0 - 4.0)
Curso: CIÊNCIA DE MATERIAIS - DOUTORADO
Currículo: CMAD02 Status: ATIVO
Área de Concentração: MATERIAIS NÃO METÁLICOS
Linha de Pesquisa:
Orientador: 3100969 - NATHALIA BEZERRA DE LIMA
Forma de Ingresso: SELEÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO
Mês/Ano Inicial: MAR/2019 Mês Atual: 25°
Trancamentos: 0 meses Prazo para Conclusão MAR/2023
Prorrogações: 0 meses
Tipo Saída:
Mês/Ano de Saída: Data da Defesa:

Disciplinas e Atividades Cursadas/Cursando

Início	Fim	Componente Curricular	Turma	CH	CR	Freq %	Conceito	Situação
02/2019	06/2019	MTR900 INTRODUÇÃO A CIÊNCIA DE MATERIAIS Dr. ARMANDO JUAN NAVARRO VAZQUEZ (60h)	AN	60	4	100,0	A	APROVADO
02/2019	06/2019	MTR904 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS I Dra. BEATE SAEGESSER SANTOS (60h)	BS	60	4	100,0	A	APROVADO
02/2019	06/2019	MTR912 SEMINÁRIOS DA PÓS-GRADUAÇÃO 1 Dr. BRAULIO SILVA BARROS (30h)	BB	30	2	100,0	A	APROVADO
02/2019	06/2019	MTR920 COLOQUIOS II Dra. PATRICIA MARIA ALBUQUERQUE DE FARIAS (60h)	PF	60	4	100,0	A	APROVADO
06/2019	10/2020	MTR906 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS II Dr. EDUARDO HENRIQUE LAGO FALCAO (60h)	EF	60	4	100,0	B	APROVADO
06/2019	02/2020	MTR908 ESTUDO DIRIGIDO 1 Dra. NATHALIA BEZERRA DE LIMA (60h)	NB	60	4	100,0	A	APROVADO
06/2019	05/2020	MTR914 SEMINÁRIOS DA PÓS-GRADUAÇÃO 2 Dra. NATHALIA BEZERRA DE LIMA (30h)	NB	30	2	100,0	A	APROVADO
08/2019	02/2020	MTR954 ANÁLISE ESTRUTURAL E TÉRMICA DE MATERIAIS	-	60	4	100,0	A	CUMPRIU
08/2019	02/2020	MTR980 TÓPICOS EM CIÊNCIA DE MATERIAIS I	-	60	4	100,0	A	CUMPRIU
08/2019	02/2020	MTR982 TÓPICOS EM CIÊNCIA DE MATERIAIS II	-	60	4	100,0	A	CUMPRIU
06/2020	09/2020	MTR910 ESTUDO DIRIGIDO II Dra. NATHALIA BEZERRA DE LIMA (60h)	11	60	4	100,0	A	APROVADO
03/2020	-	MTR910 ESTUDO DIRIGIDO II Dra. NATHALIA BEZERRA DE LIMA (60h)	03	60	4	100,0	-	CANCELAMENTO O INSTITUCIONAL
06/2020	09/2020	MTR980 TÓPICOS EM CIÊNCIA DE MATERIAIS I - QUÍMICA INORGÂNICA Dra. NATHALIA BEZERRA DE LIMA (60h)	10	60	4	100,0	A	APROVADO
03/2020	-	MTR980 TÓPICOS EM CIÊNCIA DE MATERIAIS I - QUÍMICA INORGÂNICA	05	60	4	100,0	-	CANCELAMENTO O INSTITUCIONAL
11/2020	-	MTR895 ATIVIDADE DE ORIENTAÇÃO INDIVIDUAL	-	0	0	-	-	MATRICULADO
11/2020	-	MTR897 ATIVIDADE DE QUALIFICAÇÃO/PRÉ-BANCA DE DOUTORADO	-	0	0	-	-	MATRICULADO

APÊNDICE E – ARTIGOS

Journal of Building Engineering 41 (2021) 102358



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Building Engineering

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jobe>

Cement-based materials: Pozzolanic activities of mineral additions are compromised by the presence of reactive oxides

R. Berenguer^{a,b,*}, N. Lima^{a,c}, L. Pinto^b, E. Monteiro^{c,d}, Y. Povoas^c, R. Oliveira^d, N.B. D. Lima^{a,b,**}^a National Institute of Union Technology and Coating of Materials, Federal University of Pernambuco, 50740-540, Recife, PE, Brazil^b Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, 50740-540, Recife, PE, Brazil^c Polytechnic School, University of Pernambuco, 50720-001, Recife, PE, Brazil^d Department of Civil Engineering, Catholic University of Pernambuco, Recife, PE, 50050-900, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Cement-based materials
Pozzolanic activity
XRF spectrometry
Mechanical performance

ABSTRACT

Presence of reactive oxides, such as sodium, potassium, and magnesium oxides, compromise the pozzolanic activities of mineral additions to cement-based materials. That is because these oxides react with water to form hydroxides. Subsequently, these hydroxides may react with the otherwise non-reactive oxides, such as silicon and aluminum oxides, to form various silicate and aluminate phases in the cement-based material, that finally compete with the desired CSH phase. Further, the strong pozzolanic activity of the silica fume is seemingly due to its large ability to form the calcium silicate hydrated systems when compared with both metakaolin and fly ashes. All these results have been established by X-ray fluorescence, microstructural, and chemometric analyses that were applied to investigate the pozzolanic activities, thermodynamic, structural, and mechanical properties of a set of mineral systems widely applied to cement-based materials (silica fume, metakaolin, and fly ashes). The chemometric analyses revealed that the materials prepared with silica fume exhibited the largest mechanical properties, whereas the reference the lowest. The cement-based materials with metakaolin and fly ashes present intermediary resistances and similar behaviors. In conclusion, strict control of the purity of the material always needs to be performed to obtain mineral systems with powerful pozzolanic activities.

1. Introduction

Pozzolanic activities are target properties of mineral systems that can be added to cement-based materials [1–3]. A pozzolanic material is defined as a system that reacts with calcium hydroxide forming compounds that exhibit cementitious characteristics [4,5]. These pozzolanic materials are widely employed in cement-based materials to increase their performance, such as the mechanical properties [6–9] and the resistance to aggressive external agents [10–14].

Several methods were reported in order to quantify the pozzolanic activity of the cement-based materials [15–17]. In particular, the modified Chapelle's method is considered a simple strategy to quantify this activity. The modified Chapelle's method [17] evaluates the kinetic aspects of the pozzolanic reactions between calcium hydroxide and the investigated mineral system. Edmeades et al. [18] reported that the kinetic properties of the pozzolanic reactions depend on the specific

surface area of the investigated material, as well as on the ratio between the quantity of the water and solid material.

Recently, Soares et al. [4] reported aspects of the kinetic and thermodynamic properties associated with pozzolanic activities of three types of nanoparticles of silica by using a method based on electronic sensors of pH. The authors concluded that their optimizations on Chapelle's method were useful to reveal aspects of the complex physical-chemistry of the reactions involving components of the cementitious materials [4]. A strategy to increase the pozzolanic activity of the granulated copper slag was also reported by Feng et al. [3]. The authors reported that the presence of calcium oxide in the mixture of granulated copper slag is capable of increasing its pozzolanic activity [3]. Although important advances were reported revealing aspects of the chemistry of the pozzolanic activities of mineral additions [19,20], more aspects also need to be clarified, for example: the physico-chemical properties of the chemical reactions associated with the pozzolanic

* Corresponding author. National Institute of Union Technology and Coating of Materials, Federal University of Pernambuco, 50740, Recife, PE, Brazil.

** Corresponding author. National Institute of Union Technology and Coating of Materials, Federal University of Pernambuco, 50740, Recife, PE, Brazil.

E-mail addresses: romildo.berenguer@ufpe.br (R. Berenguer), nathalia.blima@ufpe.br (N.B.D. Lima).<https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102358>

Received 26 September 2020; Received in revised form 10 February 2021; Accepted 27 February 2021

Available online 17 March 2021

2352-7102/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

Thermodynamic, microstructural and chemometric analyses of the reuse of sugarcane ashes in cement manufacturing

R. Berenguer^{a,b,*}, N. Lima^{a,c}, F. Cruz^c, L. Pinto^b, N.B.D. Lima^{a,b,**}

^a National Institute of Union Technology and Coating of Materials, Federal University of Pernambuco, 50740-540, Recife, Pernambuco, Brazil

^b Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, 50740-540, Recife, Pernambuco, Brazil

^c Polytechnic School, University of Pernambuco, 50720-001, Recife, Pernambuco, Brazil

ARTICLE INFO

Editor: Dr. Z. Wen

Keywords:

Wastes additions
Cement-based materials
Thermodynamics
Structural properties
Mechanical properties

ABSTRACT

Thermodynamic, microstructural, chemometrics, and analyses of mechanical properties of cement-based materials are performed with the addition of agro-industrial residues, which are often discarded in landfills. In this sense, two types of waste ashes of sugarcane bagasse were investigated. All investigated materials were characterized by XRF, TGA, XRD, and SEM/EDS analyses. The experiments of XRF data revealed that the ash additions increased the presence of reactive inorganic compounds, such as K_2O , in the mixture of concrete ingredients. Subsequently, thermodynamic properties revealed that the complex hydration reactions associated with the processing of the concrete admixture are spontaneous processes ($\Delta_r G \sim -400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Further, XRD and SEM/EDS data showed that the hydrated waste ashes presented elevated quantities of amorphous phases. For all concretes, the presence of the main cementitious amorphous phase CSH was detected. Finally, chemometric analysis of the axial compressive strength and tensile resistances of the cement-based materials revealed that, after 365 days, the ashes could be used as partial cement substitutes that typically emit CO_2 when applied to constructions.

1. Introduction

Mineral additions are widely employed in cement-based materials, such as concretes and mortars, that are designed to last – 50 years [1]. In the processing and recoveries of concrete structures, natural resources are often applied, and consequences to the environment can occur, such as the disposal of hazardous wastes [1].

In general, additions of mineral systems improve the properties of concretes, such as their mechanical properties and durability [2–16]. A strategy is to employ pozzolanic systems, such as silica derivative materials in quantities that range from 20% to 70% relative to the Portland cement mass. In particular, pozzolanic systems are widely employed to lengthen durability properties of the concretes, for example, the ability of the material to resist attacks by external agents, such as CO_2 [17–21] and chloride ions [17,20,22–26]. This strategy also improves the compressive strength and tensile resistances [13,14,16,27,28]. However, the reactive nature of the pozzolanic systems can also be considered an important aspect. For example, the use of fly ashes in concretes leads

to an increase in the rates associated with the carbonation processes [29–31]. These waste materials can also be employed in other types of applications, such as the preparation of low-cost nanoparticles by using fly ashes [32,33]. These ashes were also applied to prepare a low-cost adsorbent [34].

On the other hand, the solid materials employed in the concrete processing (for example, cement, sand, gravel, and mineral substances) have oxide compounds in their chemical compositions [2–16]. These inorganic compounds have degrees of reactivity that require occupational analyses to evaluate their impacts on the health and physical integrity of the persons that handle such substances.

Waste ash additions applied to construction materials are often considered green strategies because industrial residues can be reused. For example, the following incorporations in concretes have been recently reported [35–39]: masonry residues [38]; toxic metals (zinc, copper, and chrome) [37]; residual bauxite and kaolinite [36]; calcium carbide residues and ground bagasse ashes [35]. In particular, sugarcane bagasse ashes (SBAs) are also mineral additions [27]. The SBAs can be

* Correspondence to: National Institute of Union Technology and Coating of Materials, Federal University of Pernambuco.

** Corresponding author at: National Institute of Union Technology and Coating of Materials, Federal University of Pernambuco, 50740-540, Recife, Pernambuco, Brazil.

E-mail addresses: romildo.berenguer@ufpe.br (R. Berenguer), nathalia.bluma@ufpe.br (N.B.D. Lima).

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105350>

Received 1 October 2020; Received in revised form 6 March 2021; Accepted 9 March 2021

Available online 18 March 2021

2213-3437/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Research Article

Durability of Concrete Structures with Sugar Cane Bagasse Ash

R. Berenguer^{1,2}, N. Lima³, A. C. Valdés⁴, M. H. F. Medeiros⁴, N. B. D. Lima¹,
J. M. P. Q. Delgado⁵, F. A. N. Silva⁶, A. C. Azevedo⁵, A. S. Guimarães⁵, and B. Rangel⁷

¹Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, Recife 50740-540, PE, Brazil

²Department of Civil Engineering, Federal University of Pernambuco, Recife 50740-540, PE, Brazil

³Polytechnic School, University of Pernambuco, Recife 50720-001, PE, Brazil

⁴Department of Civil Construction, Federal University of Paraná, Curitiba 81531-980, PR, Brazil

⁵CONSTRUCT-LFC, Civil Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Porto, Porto 4200-465, Portugal

⁶Civil Engineering Department, Pernambuco Catholic University, Pernambuco, Recife 50050-900, Brazil

⁷CONSTRUCT-GEQUALTEC, Civil Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Porto, Porto 4200-465, Portugal

Correspondence should be addressed to J. M. P. Q. Delgado; jdelgado@fe.up.pt

Received 10 July 2020; Revised 2 September 2020; Accepted 19 September 2020; Published 5 October 2020

Academic Editor: Francesco Ruffino

Copyright © 2020 R. Berenguer et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The environmental impact of cement production increased significantly in the previous years. For each ton of cement produced, approximately a ton of carbon dioxide is emitted in decarbonation (50%), clinker furnace combustion (40%), raw materials transport (5%), and electricity (5%). Green strategies have been advanced to reduce it, adding natural or waste materials to substitute components or reinforce the mortar, like fibers or ashes. Sugar cane bagasse ash is a by-product generated from sugar boilers and alcohol factories with capacity to be used in concrete production. Composed mainly of silica, it can be used as mortar and concrete mineral admixture, providing great economic and environmental advantages, particularly in regions with sugar culture and industrial transformation like Brazil. In this research, a study of partial substitution of Portland cement by sugar cane bagasse (SCB) is analyzed, in order to reduce clinker in concrete volume, responsible for high emission of CO₂ to the atmosphere. An experimental campaign with cementitious pastes was carried out to evaluate the durability properties' changes due to SCB ash use. Samples containing 15% of sugarcane bagasse ash unveiled good results in terms of durability, indicating that concrete structure with sugar cane ash research is a new and important scientific topic to be highlighted.

1. Introduction

In some research centers, concrete's environmental impact is being studied. An environmental impact assessment was investigated by Saffari et al. [1] for Shahrood (Iran) cement, revealing that plant contaminations were identified in air, soil, landscape, and ecology environment. In China, for instance, studies concluded that, in the last decades, the Chinese cement industry has implemented several sustainable strategies in solid wastes and recycling materials have been used in its production [2]. As a result, Hossain et al. evaluated two green strategies to reduce Hong Kong industries' emission of CO₂ in cement production: one using glass powder obtained locally from

glass bottle waste and the other adding biofuel obtained from local wood waste [3]. Both strategies reduced 12% of total gases emission and 15% of energy consumption in cement production [3]. Wilk et al. [4] reported a solution for cement industry to estimate asbestos-cement products' quantity used at polish industry, which is the use of Random Forest algorithm [4]. Aspects of environmental and economic potential of the use of limestone calcined clay cement were investigated in Cuba, comparing it with commercial zeolite cement [5]. The authors concluded that a low amount of CO₂ was produced and that it has the potential to be commercialized also in countries where trucks can make 100 km distance transport from clay deposit to cement plant.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

Sugar cane bagasse ash as a partial substitute of Portland cement: Effect on mechanical properties and emission of carbon dioxide

Romildo A. Berenguer^a, Ana Paula B. Capraro^{b,*}, Marcelo H. Farias de Medeiros^b, Arnaldo M.P. Carneiro^a, Romilde A. De Oliveira^c

^a UFPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Av. Prof. Moraes Rego, 1235, Cidade Universitária, Recife, PE, CEP: 50670-901, Brazil

^b UFPR - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, Av. Cel. Francisco H. Dos Santos, 100, Curitiba, PR, CEP: 81530-000, Brazil

^c UNICAPPE - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, R. Do Príncipe, 526, Recife, PE, CEP: 50050-900, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:

Sugar cane bagasse ash
Replacement of Portland cement
Pozzolanic potential
Amorphous
Mechanical strength

ABSTRACT

The objective of this work is to analyze the mechanical strength of mortars with the partial replacement of Portland cement by ashes from the sugar cane bagasse, obtained in a sugar mill, in the region of Palmares-BR, and in a pizzeria, in Recife-BR. For the research the characterization of ashes was made by means of X-Ray powder diffraction analysis, demonstrating that the ashes of the pizzeria and the ones of the sugar mill had around 61 % and 62 %, respectively, of amorphous material. The analysis of the mechanical and chemical behavior (XRD and thermogravimetry) of cement pastes, both dosed with 15 % of substitution of Portland cement by the collected ashes, was also made. The essays were made until 91 days of age of the materials. Results indicated a possible use of 15 % of substitution of Portland cement by the sugar cane bagasse ash, since the mechanical strength was equivalent to the one of the reference series. The chemical analysis of the cement pastes confirmed the consumption of Portlandite and, in consequence, the pozzolanic potential of the studied ashes.

1. Introduction

With the rise of cement production, the environmental impacts caused by cement plants also increased significantly [1]. It is estimated that for each ton of cement produced, approximately one ton of carbon dioxide – the main contributing gas for the increase of the greenhouse effect – is emitted, divided into: decarbonation (50 %), combustion in the clinker furnace (40 %), transport of raw materials (5 %) and electricity (5 %).

According to Benhelal et al. [2], as the consequence of such significant growth in cement production, CO₂ emissions were also sharply rising up. While global CO₂ emissions from cement plants in 1990 were 576 million tons, the emissions almost tripled and reached 1.88 billion tons in 2006. If this trend continues without any actions, the amount of CO₂ emissions from the global cement industry is expected to hit 2.34 billion of tons in 2050.

Pozzolanic additions may be incorporated during the production of Portland cement, originating cements of composed type. Recent revisions have been introduced in the ASTM [3] about specification of composed cements, to encourage the use of these materials, by means of a clear, simplified and transparent nomenclature. Thus, in the USA,

composite cements were simplified into only two types: IS – Portland-Slag cement and IP – Portland-Pozzolan cement. Type IS referring to clinker replacement by 25 % of slag and IP type refers to clinker replacement by 15 % of pozzolan.

The incorporation of mineral additions to the composition of Portland cement is indispensable for the cementitious industry, because of the economic and environmental advantages propitiated. The reduction of the consumption of clinker and the adequate destination of industrial waste justify the growing use of mineral additions, because it inserts the Portland cement in the principles of the sustainability bias and fosters the mitigation of environmental liabilities of companies generating residues [4–6].

In the technical-scientific scope, active mineral additions have influence over the hydration kinetics of the Portland cement, forming secondary hydrated products. In consequence, the micro-structure of the hydrated matrix is altered, mainly regarding the refinement of pores, increasing, most of the times, the durability of civil constructions executed with those bonding materials [4,6].

The hydrated products formed by pozzolanic activity depend upon the composition of the amorphous phase of mineral addition. The rice husk silica and the active silica, composed, predominantly, of

* Corresponding author.

Email address: anapcapraro@gmail.com (A.P.B. Capraro).

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103655>

Received 15 October 2019; Received in revised form 26 December 2019; Accepted 1 January 2020

Available online 03 January 2020

2213-3437 / © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Cement and Concrete Composites

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/cemconcomp>

The role of hydrogen bonds on the mechanical properties of cement-based mortars applied to concrete surfaces

R.A. Berenguer^{a,b,*}, N.B. Lima^{a,c}, V.M.E. Lima^b, A.M.L. Estolano^b, Y.V. Póvoas^c, N.B. D. Lima^{a,*}^a Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, 50740-540, Recife (PE), Brazil^b Department of Civil Engineering, Federal University of Pernambuco, 50740-530, Recife (PE), Brazil^c Polytechnic School, University of Pernambuco, 50720-001, Recife (PE), Brazil

A B S T R A C T

Hydrogen bonds are important chemical interactions that influence several properties, such as the adhesion ability of cement-based mortars applied to concrete substrates. In this sense, in the present article, the role of the presence of hydrogen bonds on the mechanical properties of a set of mortars (weak, intermediate, and strong) is advanced. The mechanical performances were the compressive, flexural, and adhesion strengths. The results revealed linear correlations ($R^2 > 0.97$) between these mechanical properties and the energetic nature of the hydrogen bonds present in the mortar pastes. Besides, the energetic strength of the hydrogen bonds also affects the adhesion mechanism of the cement-based mortars applied to both concrete and roughcast/concrete substrates. Further, SEM/EDS analyses revealed chemical aspects of the surfaces of the mortars, and the quantities of Ca, O, and Si, which can affect the ability of adhesion between the mortar coating and a solid substrate. In conclusion, the role of hydrogen bonds on the set of investigated mechanical properties of the cement-based mortars can be rationalized as follows: (i) weak hydrogen bonds present in the mortar pastes are associated with large mechanical performances, and (ii) strong hydrogen bonds are associated with poor mechanical performances of these materials.

1. Introduction

Hydrogen bonds are important chemical interactions that influence several properties, for example, energy, structural, electronic, and vibrational properties [1–6]. This class of interactions, in general, is formed when a hydrogen donates system (XH) interact with a high electronic density region, such as the pairs of electrons isolated in non-binding orbitals, of an acceptor hydrogen system (A). The corresponding hydrogen-bonded complex is: $XH \cdots A$ [7]. The hydrogen bonds also are capable to affect, in a significant manner, properties of materials, such as solubility [8], surface tension [9], vapor pressure [10], volatility [11], and viscosity [12,13]. The influence of the presence of hydrogen bonds on the physical and chemical properties of materials is often considered as a strategy to design novel systems, such as surfactants [14] and emulsifiers [15].

The effects of the presence of hydrogen bonds on properties of construction and building materials were also reported [14–21]. For example, the adhesion ability of cement-based mortars is affected by the presence of hydrogen bonds [22]. An important role of the hydrogen bonds in the properties of cement-based materials was reported by

Moshdehi et al. [17] that evaluated the compressive strength of concretes. The authors concluded that the compressive strength of the material is a function of the energy of the hydrogen bonds on the surface of the additives [17]. Both concrete and mortars can be prepared by employing precursor materials (such as cement and sand) and water. Therefore, the chemical effects of the water on their mechanical properties, such as compressive and flexural strengths is important. Recently, it was reported the impact of the formation of the hydrogen bonds between the main components of the cement-based materials (concrete and mortar), and water systems, $(H_2O)_n$, being $n = 1$ to 5 [23–25]. The results revealed a molecular perspective of the impact of the presence of hydrogen bonds in these construction materials. In particular, by considering cement-based mortar coatings, macro differences, such as workability and curing times, can be rationalized in terms of the strength of their hydrogen bonds [24].

In addition, hydrogen bonds are often investigated from atomic/molecular level, and this type of secondary chemical bonding can be classified as weak or strong [26–30]. For example, weak hydrogen bonds were reported involving high electronic density regions, such as π bonds in the acetylene compound [30], as well as involving chloride or

* Corresponding author. Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, 50740-540, Recife (PE), Brazil.

** Corresponding author.

E-mail addresses: romildo.berenguer@ufpe.br (R.A. Berenguer), nathalia.blima@ufpe.br (N.B.D. Lima).<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103848>

Received 6 August 2020; Received in revised form 18 September 2020; Accepted 15 October 2020

Available online 23 October 2020

0958-9465/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Building Pathology and Rehabilitation



J. M. P. Q. Delgado *Editor*

Durability of Concrete Structures

 Springer