

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

Jônatas Elim Maciel Frutuoso do Nascimento

**CINZA DE BIOMASSA RICA EM CALCÁRIO COMO MATERIAL
CARBONÁTICO EM SISTEMAS CIMENTÍCIOS DE BASE PORTLAND**

CAMPINA GRANDE - PB

2019

Jônatas Elim Maciel Frutuoso do Nascimento

**CINZA DE BIOMASSA RICA EM CALCÁRIO COMO MATERIAL
CARBONÁTICO EM SISTEMAS CIMENTÍCIOS DE BASE PORTLAND**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Lisiane Navarro De Lima Santana

Co-Orientador: Prof. Dr. Gelmires De Araújo Neves

CAMPINA GRANDE - PB

2019

N244c Nascimento, Jônatas Elim Maciel Frutuoso do.
Cinza de biomassa rica em calcário como material carbonático em sistemas cimentícios de base Portland / Jônatas Elim Maciel Frutuoso do Nascimento. – Campina Grande, 2019.
72 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação: Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana, Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves".
Referências.

1. Cimento Portland. 2. Biomassa rica em Calcário. 3. Cinza de Algaroba. 4. Hidratação. 5. *Filler* Calcário. I. Santana, Lisiane Navarro de Lima. II. Neves, Gelmires de Araújo. III. Título.

CDU 666.942(043)

VITAE DO CANDIDATO

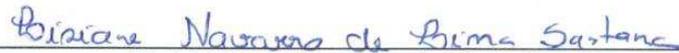
O professor Jônatas Elim Maciel Frutuoso Nascimento, Coordenador do Curso de Engenharia do Centro Universitário Unifavip Wyden - UNIFAVIP, Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2007), Mestre em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Federal de Pernambuco (2014). Tem experiência na área de Engenharia Metalúrgica, com ênfase em Processamentos Metalúrgico, Processos de Fabricação Mecânica e Gerenciamento e planejamento Industrial, pesquisas na área de materiais cimentastes e resíduos Industriais. O professor Jônatas Elim Maciel Frutuoso Nascimento apresenta 3 anos de experiência na Docência do Ensino Superior, 4 anos de experiência na Coordenação de Cursos de Graduação e 7 anos de experiência profissional como Engenheiro.

JÔNATAS ELIM MACIEL FRUTUOSO DO NASCIMENTO

CINZA DE BIOMASSA RICA EM CALCÁRIO COMO MATERIAL CARBONÁTICO
EM SISTEMAS CIMENTICIOS DE BASE PORTLAND

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

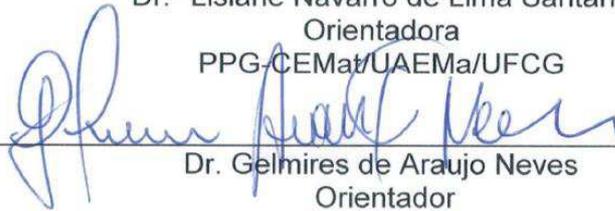
Aprovado em: 13/06/2019



Dr.^a Lisiane Navarro de Lima Santana

Orientadora

PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Gelmires de Araujo Neves

Orientador

PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Hélio de Lucena Lira

Examinador Interno

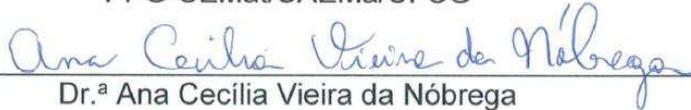
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Examinador Interno

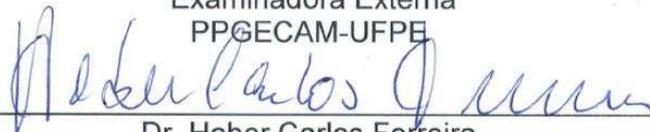
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.^a Ana Cecilia Vieira da Nóbrega

Examinadora Externa

PPGECAM-UFPE



Dr. Heber Carlos Ferreira

Examinador Externo

UAEMa/UFCG

Ao Deus todo poderoso que pela sua maravilhosa graça, permitiu o desenvolvimento e conclusão desse trabalho.

A minha maravilhosa esposa Elifalety e aos meus lindos filhos Levi e Rute, que compreenderam a ausência e me apoiaram nos momentos difíceis com seu amor.

Aos meus pais e avós pelos exemplos de determinação, me ensinando a nunca fraquejar nos momentos de dificuldades.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus grandes amigos Anderson Laursen, Márcio Melo e Ricardo Henrique, companheiros de estudo durante o doutorado, que me estimularam a fazer sempre o melhor;

Agradeço aos meus orientadores Prof. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana (DEMa –UFCG) e Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves (DEMa – UFCG) pela dedicação incansável, corroborando com os estudos realizados em sua totalidade; dando seu apoio irrestrito na realização dos experimentos e suas respectivas discussões.

Agradeço a Prof. Dra. Ana Cecília Vieira Nóbrega (UFPE-CAA), que realizou importantes contribuições durante o andamento desta pesquisa, enriquecendo com sua experiência as discussões dos resultados.

Agradeço ao professor Dr. Heber Carlos Ferreira pelas contribuições e direcionamentos em momentos decisivos da pesquisa.

Agradeço ao professor Dr. Helio de Lucena Lira pela contribuição na revisão deste documento.

Agradeço ao professor Dr. Romualdo Rodrigues Menezes pela contribuição na revisão deste documento.

RESUMO

O uso de materiais alternativos, em substituição do clínquer, para produção do cimento Portland tem sido amplamente estudado, a fim de reduzir custos e minimizar os danos ambientais. Os processos de combustão de biomassa para geração de energia e/ou calor produzem cinzas como produto secundário, essas cinzas são ricas em compostos de base cálcio, silicosos ou sílico-aluminosos. O presente trabalho investigou a influência do uso da cinza de Algaroba (*Prosopis Juliflora*), material rico em carbonato de cálcio, nos mecanismos de hidratação e formação das principais fases hidratadas do cimento Portland. Composições com 5%, 10%, 15%, 20% e 40% de cinza de Algaroba foram analisadas e comparadas ao cimento laboratorial com *filler* calcário a 20% e 40% e com o cimento Portland comercial com *filler* calcário (6-10%), CII-F. As características físicas e químicas das matérias-primas foram avaliadas através dos ensaios de área superficial específica, densidade real por picnometria de gás hélio, distribuição granulométrica, difração de raios-X, fluorescência de raios-X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados evidenciaram o uso de cinza de Algaroba como potencial promissor de *filler* alternativo para aplicação nos sistemas cimentícios de base Portland, esta apresentou predominância de compostos com carbonato de cálcio, CaCO_3 , teor de álcalis dentro do padrão, granulometria refinada, alta área superficial específica, baixa densidade e ausência de óxidos expansivos. Em termos de reatividade química no sistema cimentício, foram identificados os compostos hidratados padrões para cimento Portland nos sistemas cimentícios com adição da cinza, atuando inclusive na influência da formação da fase carboaluminato. Observou-se também que o *filler* alternativo proveniente da cinza de Algaroba atuou de forma semelhante ao *filler* calcário em termos de nucleação da fase C-S-H, estabilização da Etringita e tendência à formação de carboaluminatos.

Palavras-chave: biomassa rica em calcário, cinza, hidratação, *filler* calcário.

ABSTRACT

The use of alternative materials, in place of clinker, for the production of Portland cement has been extensively studied in order to reduce costs and minimize environmental damage. Biomass combustion processes for energy and / or heat generation produce ashes as a by-product, these ashes are rich in calcium, silica or silica-alumina compounds. The present work has the objective of investigating the influence of the use of the Algaroba ash (*Prosopis Juliflora*), rich material in calcium carbonate, in the mechanisms of hydration and formation of the main hydrated phases of Portland cement. Compositions with 5%, 10%, 15%, 20% and 40% of Algaroba ash were analyzed and compared to laboratory cement with 20% and 40% filler and commercial Portland cement with limestone filler (6-10%), CII-F. The physical and chemical characteristics of the raw materials were evaluated by specific surface area tests, real density by helium gas pycnometry, particle size distribution, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. The results evidenced the use of Algaroba ash as a potential alternative filler potential for application in the Portland based cement systems, this one showed predominance of compounds with calcium, CaCO_3 , alkali content within the standard, refined granulometry, high specific surface area, low density and absence of expansive oxides. In terms of chemical reactivity in the cement system, the standard hydrated compounds were identified for Portland cement in the cementitious systems with addition of ash, also acting on the influence of the formation of the carboaluminate phase. It was also observed that the alternative filler from the Algaroba ash acted similarly to the limestone filler in terms of C-S-H phase nucleation, ettringite stabilization and tendency to the formation of carboaluminates.

Keywords: biomass rich in limestone, ash, hydration, limestone filler.

PUBLICAÇÕES

NASCIMENTO, J. E. F.; NÓBREGA, A. C. V.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. L. Cinza de biomassa rica em calcário como material carbonático em sistemas cimentícios de base Portland. **Cerâmica**, v. 65, p. 85-91, 2019.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama esquemático representando a estrutura de tobermorita mostrando as cadeias de sílica (Richardson, 2008). Lenda: (P) Tetraedros emparelhados e (B) Tetraedros em pontes.	24
Figura 2 -, Taxa de evolução do calor durante a hidratação da alita ($a/c=0.4$) (Scrivener e Nonat, 2011).	25
Figura 3 – Microscopia eletrônica de transmissão expondo o crescimento de agulhas de C-S-H na superfície de partículas de C_3S (Bazzoni <i>et al.</i> , 2014). ...	27
Figura 4 – Relação entre a fase de aceleração e o crescimento do silicato de cálcio hidratado (Bazzoni <i>et al.</i> , 2014).	28
Figura 5 – Taxa de evolução de calor normalizada em relação ao teor de clínquer para um cimento com a dição de quartzo e escoria de auto forno (Berodier e Scrivener, 2014).	28
Figura 6 – Morfologias das superfícies dos grãos do cimento contendo produtos hidratados.....	29
Figura 7– Quantitativo da produção de C-S-H ao longo da hidratação (Hoshino <i>et al.</i> , 2006).....	30
Figura 8 – Morfologias dos grãos a) grão de cimento b) Grão de <i>filler</i> calcário, após uma hora de hidratação (Berodier e Scrivener, 2014).	31
Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura de pasta de cimento Portland sem adição de <i>filler</i> calcário (esquerda) e com adição de <i>filler</i> calcário (direita) após 1 dias (a, b) e 3 dias (c,d) de hidratação (Wang, Shi, Farzadnia, Shi, Jia, <i>et al.</i> , 2018).....	33
Figura 10 – Curva DTGA para cimento Portiland com 25% de adição de <i>filler</i> calcário em várias idades de hidratação	35
Figura 11 - Metodologia experimental esquematizada em diagrama de blocos.	37
Figura 12 – Distribuição granulométrica das matérias-primas	45
Figura 13 –Difração de raios-X da cinza de Algaroba. Lenda: 1 - $CaCO_3$; 2 - $CaSO_3$; e, 3 - K_2CO_3	48
Figura 14 – Difração de raios-X do <i>filler</i> calcário. Lenda: 1 - $CaCO_3$ e, $Ca(MgFe)(CO_3)_4$	49

Figura 15 – Difração de raios-X dos cimentos de maiores granulometrias comparados ao cimento comercial CII-F. Legenda: 1 - C ₃ S; 2 – C ₂ S; 3- C ₃ A; 4 - C ₄ AF; 5 - CaCO ₃ ; 6- CaSO ₄ .1/2H ₂ O.....	50
Figura 16 - Difração de raios-X dos cimentos estudados de granulometria refinada. Legenda: 1 - C ₃ S; 2 – C ₂ S; 3- C ₃ A; 4 - C ₄ AF; 5 - CaCO ₃ ; 6- CaSO ₄ .1/2H ₂ O; 7 - Ca(MgFe)(CO ₃) ₂	50
Figura 17 – Termogravimetria: (a) cinza de Algaroba, (b) <i>filler</i> calcário.....	52
Figura 18 – Difratoograma das pastas estudadas, hidratadas a 7, 28 e 90 dias. Legenda: 1- Ca(OH) ₂ ; 2 - Ca ₆ Al ₂ (SO ₄ ,SiO ₄ ,CO ₃) ₃ (OH) ₁₂ 26H ₂ O; 3 - C ₃ S; 4-C ₂ S; 5 - CaCO ₃ ; 6 - Ca _{1,5} SiO _{3,5} xH ₂ O; 7 - Ca ₄ Al ₂ O ₆ CO ₃ 11H ₂ O; 8 - Ca ₄ Al ₂ O ₆ (CO ₃) _{0,5} (OH)11,5H ₂ O; 9 - Ca ₂ SiO ₄ xH ₂ O; 10 - Ca ₃ (Si ₃ O ₈ (OH) ₂); e, 11 – Ca(MgFe)(CO ₃) ₄	54
Figura 19 - Difratoograma das pastas: (a) C0'; CC10 e CII-F, hidratadas a 28 dias (b) CC20 e CF20, hidratadas 28 dias (c) CC40 e CF40, hidratada a 90 dias. Legenda: 2-Ca ₆ Al ₂ (SO ₄ ,SiO ₄ ,CO ₃) ₃ (OH) ₁₂ 26H ₂ O; 8-Ca ₄ Al ₂ O ₆ CO ₃ 11H ₂ O; 9 Ca ₄ Al ₂ O ₆ (CO ₃) _{0,5} (OH)11,5H ₂ O.....	57
Figura 20 - Curvas termogravimétricas TGA e DTGA das pastas: (a) C0'; CC5; CC10; CC15 e CII-F, hidratadas aos 28 dias; (b) C0; CC20; CF20; CC40; CF40, hidratadas aos 7 dias; (c) C0; CC20; CF20; CC40; CF40, hidratadas aos 28 dias; (d) C0; CC20; CF20; CC40; CF40, hidratadas aos 90 dias.....	60
Figura 21 – Micrografias obtidas por MEV: (a) e (b) pasta CC10, hidratada aos 28 dias; (c) e (d) pasta CC20, hidratada aos 28 dias; (e) pasta CC40, hidratada aos 90 dia. Legenda: A - C-S-H carbonatado, B – hemicarboaluminato, C – Etringita carbonatada, D – monossulfato de cálcio.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades das reações químicas das fases anidras do cimento Portland	21
Tabela 2 – Massa unitária das matérias-primas anidras	39
Tabela 3 – Quantitativo de materiais usados por traço estudado para 100g de cimento composto C0.....	39
Tabela 4 – Distribuição granulométrica das matérias-primas, área superficial específica e densidade real.	43
Tabela 5 – Fluorescência de raios-x por energia dispersiva das matérias-primas.....	46
Tabela 6 – Variação das perdas de massa aos 28 dias de hidratação.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AFm – Monossulfato de Cálcio
- AFt – Etringita
- C0' – Cimento composto sem adições com maior granulometria
- C0 - Cimento composto sem adições com menor granulometria
- CC5' – Cimento composto com 5% de cinza de Algaroba
- CC10' – Cimento compostos com 10% de cinza de Algaroba
- CC15' - Cimento compostos com 15% de cinza de Algaroba
- CC20 - Cimento compostos com 20% de cinza de Algaroba
- CC40 - Cimento compostos com 40% de cinza de Algaroba
- CF20 - Cimento compostos com 20% de *filler* calcário
- CF40 - Cimento compostos com 40% de *filler* calcário
- C₃S – Silicato Tricálcio
- C₂S – Silicato Dicálcio
- C₃A – Aluminato Tricálcio
- C₄AF – Ferroaluminato Tetracálcio
- Ca(OH)₂ – Hidróxido de Cálcio
- C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado
- DRX – Difração de Raios – X
- FRX – Fluorescência de Raios – X
- TGA – Análise termogravimétrica
- DTGA – Análise termogravimétrica diferencial
- EDX – Espectrômetro de fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva
- ICDD - *International centre for diffraction data*
- JCPDS - *The joint committee on powder diffraction standards*
- ONU - Organização das Nações Unidas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 Cimento Portland.....	20
2.2 Materiais alternativos em adição ao cimento Portland.....	21
2.2.1 Cinzas de madeira em adição ao cimento Portland.....	22
2.3 Efeito das adições de materiais alternativos na hidratação do cimento Portland.....	23
2.3.1 Composição iônica da dissolução nas características físico-química do C-S-H	23
2.3.2 Influência dos materiais alternativos nas reações colorimétricas de hidratação	25
2.3.3 Efeito da adição de materiais alternativos na nucleação do C-S-H..	29
2.3.4 C-S-H carbonatado	32
2.4 Carboaluminatos de cálcio	33
3 MATERIAIS E METODOS	36
3.1.1 Processamento das matérias-primas	37
3.1.2 Coleta e processamento da cinza de Algaroba.....	38
3.2 Preparação das amostras	38
3.2.1 Preparação da pasta de cimento com adições.	39
3.2.2 Moldagem de corpos de prova e tratamento das amostras	40
3.3 Caracterização das matérias-primas.....	40
3.4.1 Área superficial (BET).....	40
3.4.3 Densidade real do pó.....	40
3.4.4 Análise termogravimétrica	41
3.4.5 Difração de raios-X	41
3.4.6 Análise Química por Fluorescência de Raios-X.....	41
3.4.7 Distribuição granulométrica por difração a laser	42

3.4.8 Microscopia eletrônica de varredura.....	42
4 RESULTADO E DISCUSSÃO.....	43
4.1 Caracterização das matérias-primas.....	43
4.1.1 Análise da área superficial da partícula, densidade real do pó e distribuição granulométrica	43
4.1.2 Composição química das matérias-primas	46
4.1.3 Análise de difração de raios-X das matérias-primas.....	47
4.1.4 Análise Termogravimétrica	51
4.2 Análise das fases hidratadas.....	52
4.2.1 Análise por difração de raios-X.....	52
4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTGA)	57
4.2.3 – Análise microestrutural	62
5 CONCLUSÃO.....	64
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66

1 INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis do Agreste pernambucano utilizam a madeira da Algarobeira como fonte principal de energia para aquecimento de caldeiras, tornando essa biomassa uma importante matéria-prima para seu sistema produtivo, produzindo cinzas como resíduo produtivo. Por ser muito fina e leve, é um potencial poluidor do ar, água e solo, de forma que surge a necessidade de destinação ecologicamente correta deste resíduo (Ban e Ramli, 2011).

A grande quantidade de cinzas gerada por essas indústrias e o problema ambiental causado pelo descarte de difícil destinação final, estimulam o desenvolvimento de estudos voltados para averiguar a viabilidade da sua utilização como matéria-prima não convencional em algumas massas cerâmicas.

O processo de fabricação do cimento Portland, passa por etapas de moagem de argila e calcário, e de sinterização a 1450°C, liberando alto teor de gás carbônico na atmosfera. Uma vez que a fabricação de cimento envolve demasiado consumo de energia e emissão de gás carbônico, a introdução de cargas é benéfica para minimizar o impacto ambiental, favorecendo a sustentabilidade. Além disso, o *filler* calcário, usualmente utilizado, é extraído de fontes não renováveis, envolvendo altos gastos energéticos com extração, britagem e moagem.

O *filler* calcário é comum a todos os tipos de cimentos Portland produzidos no Brasil e no mundo, (11571, 1991; 11578, 1991; Standard, 2012), a presença de *filler* influencia diretamente as cinéticas químicas das reações de hidratação, como ponto de nucleação das fases hidratadas, trazendo benefícios para o produto hidratado e por consequência para propriedades no estado endurecido (Scrivener *et al.*, 2015). Além disso, a formação de fases de monocarboaluminato e hemicarboaluminato são evidenciado na presença do calcário, influenciando positivamente a microestruturas do concreto (Moon *et al.*, 2017; Schöler *et al.*, 2017). Alguns pesquisadores (Bazzoni *et al.*, 2014; Berodier e Scrivener, 2014) estudaram a adição de materiais alternativos em substituição ao clínquer, dentre eles o *filler* de quartzo, *filler* calcário, escória de auto forno e cinza volante, nas proporções de 10% a 50%. Estes constataram

que as adições alteraram a cinética e calor de hidratação nas primeiras horas, atribuindo o fenômeno à nucleação de novas fases de C-S-H na superfície dos finos adicionados, principalmente do *filler* calcário. Todavia o mecanismo de hidratação é complexo e facilmente influenciado pelo efeito de enchimento, reatividade e características das superfícies das adições. Além disso, a formação de fases carboaluminatos é evidenciada na presença do calcário, influenciando positivamente a microestruturas do concreto.

Os materiais alternativos adicionados, ao cimento Portland são caracterizados pelas propriedades pozolânicas ou apenas pelo seu efeito *filler* (Berodier e Scrivener, 2014), cuja adições em substituição ao clínquer evitam a extrações de rochas e redução no custo de moagem (Moon *et al.*, 2017).

A incorporação de cinzas de madeira em materiais cimentícios tem sido foco de vários estudos (Ban e Ramli, 2011; Cheah e Ramli, 2012; Siddique, 2012; Cheah e Ramli, 2013; Girón *et al.*, 2013; Modolo *et al.*, 2013; Matakah *et al.*, 2016; Sklivaniti *et al.*, 2017; Agrela *et al.*, 2019; Kalpokaitė-Dičkuvienė *et al.*, 2019; Yuli *et al.*, 2019). Onde as cinzas de biomassa podem ter composições químicas diferentes, podendo ser constituídas predominantemente por compostos químicos siliciosos, silício-aluminosos ou carbonáticos. Os autores reportam que as cinzas de madeira vêm a atuar positivamente no sistema cimentício, em termos de propriedades do estado fresco e endurecido, assim como, proporciona redução energética, uma vez que as cinzas de biomassa são produtos gerados em granulometrias reduzidas (Moon *et al.*, 2017).

Estudo voltado para a adição de cinza de madeira na composição do cimento foi realizado por Kaminskas *et al.* (2015), que verificaram que sua cinza, que apresenta características de *filler* calcário (cinza contendo mais de 61,39% de carbonato de cálcio), conferiu alterações significativas na formação de núcleos de C-S-H, fase que atribui resistência mecânica o sistema cimentício.

A cinza da Algaroba possui predominância de carbonato de cálcio, morfologia esférica com superfície levemente enrugada e porosa, assemelhando-se quimicamente e fisicamente ao *filler* calcário dos materiais cimentícios.

Nesse contexto, com o desenvolvimento desta pesquisa investigou-se o comportamento de hidratação de um cimento composto, contendo a cinza de Algaroba como carga, a qual é rica em carbonato de cálcio, atuando como *filler* calcário. A realização deste trabalho poderá trazer benefícios para a tríade cimenteira X consumidor final X meio ambiente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cimento Portland

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico, constituído por materiais inorgânicos como a argila e rochas calcárias, nas proporções estimadas em 20% e 80% respectivamente; que são finamente calcinadas a 1450°C. Após o processo de calcinação o clínquer é formado e moído, e sua composição química consiste em 67% de CaO, 22% de SiO₂, 5% de Al₂O₃ e 3% de Fe₂O₃ e 3% de outros óxidos. Quatro fases amorfas e anidras principais constituem o clínquer, são elas: (C₃S) alita ou silicato tri-cálcio, (C₂S) belita ou silicato dicálcio, (C₃A) aluminatos tricálcio e (C₄AF) ferroauminatos tetracálcio (LEA'S, 2004). No final do processo de fabricação a adição de Gipsita ao clínquer, 1% a 5%, conclui as etapas de fabricação do cimento Portland, sendo o acréscimo do sulfato de cálcio indispensável à redução no tempo de endurecimento da pasta denominado início e fim de pega, conferindo trabalhabilidade e empregabilidade ao cimento Portland (Hewlett, 2003).

O cimento Portland ao entrar em contato com água sofre forte reação exotérmica, transformando os compostos anidros, em compostos hidratados através do mecanismo de hidratação: dissolução, precipitação e difusão. Dentre os principais compostos formados na hidratação do clínquer está o (C-S-H) silicato cálcio hidratado, importante fase hidratada que fornece características específicas de resistência mecânica e química aos produtos cimentícios.

Proporções diferentes de fases hidratadas são geradas como mecanismos das reações químicas, cinéticas e do calor de hidratação. Na Tabela 1 é possível comparar de forma direta e qualitativa as resistências mecânicas, intensidade de reação e calor desenvolvido dos processos de hidratação do cimento Portland.

Tabela 1 - Propriedades das reações químicas das fases anidras do cimento Portland

Propriedades	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Resistência Mecânica	Boa	Boa	Fraca	Fraca
Intensidade de Reação	Média	Lenta	Rápida	Rápida
Calor Desenvolvido	Médio	Pequeno	Grande	Pequeno

Fonte: Tabela do autor

As fases C₃S e C₂S geram o silicato de cálcio hidratado e cal hidratada, observando-se que a primeira fase é responsável por uma maior quantidade de cal hidratada, todavia o C₃S é responsável pela resistência inicial dos materiais cimentícios devido a sua reação de hidratação mais acelerada que o C₂S. Cimentos com maiores proporções de C₂S proporcionam maiores resistência mecânica após os 28 dias de hidratação, melhorando também a durabilidade, devido a redução da cal hidratada, a única fase solúvel das reações de hidratação (Taylor, 1997).

O aluminato tricálcio influencia diretamente no endurecimento inicial do sistema cimentício, com sua reação de hidratação instantânea e alto calor de hidratação provocaria pega instantânea, impossibilitando a utilização do cimento Portland como matéria-prima para construção civil. O uso de sulfato, proveniente da adição de gipsita no clínquer, controla esse tempo de endurecimento, retardando conforme a quantidade de C₃A e sulfato (Hewlett, 2003).

2.2 Materiais alternativos em adição ao cimento Portland

As mudanças sociais levaram pela primeira vez, em 2007, a maior concentração de moradias familiares nas cidades, a (ONU) Organização das nações Unidas, constatou que em 2030 dois bilhões de habitantes precisarão de moradia, em sua maioria de concreto (Berodier, 2015).

A dificuldade na produção do cimento Portland e as agressões ao meio ambiente, em virtude da geração de quantidades excessivas de CO₂, levou a necessidade do desenvolvimento de estudos relacionados a materiais alternativos em adição ao cimento Portland (Deboucha *et al.*, 2017)

Os principais estudos voltados para a adição de materiais alternativos na composição do cimento e sua importância na redução de CO₂ foram revisados por (Lothenbach *et al.*, 2011), muitos dos quais verificaram que as adições de minerais na dosagem de concreto provocam efeitos positivos de redução de poros e melhorias na durabilidade, com ênfases na adição de *filler* calcário e nano sílica. Estudos realizados na hidratação do clínquer através de microscopia eletrônica de varredura na presença de 20% de *filler* calcário, constataram a interferência direta do calcário no aumento de pontos de nucleação durante a hidratação do clínquer (Adu-Amankwah *et al.*, 2017).

Scrivener *et al.*, (2015) também realizaram uma revisão dos principais materiais alternativos e seus efeitos ao substituírem do clínquer, estes constataram a importância das adições nas características de hidratação dos produtos, mostrando a interferência de matérias pozolânicos, inertes e aglomerantes na cinética e calor de hidratação do cimento Portland, constatando que a adição de cinzas elevam os pontos de nucleação das fases hidratadas, observado pela maior liberação de calor nas primeiras 10h de hidratação, fenômeno que persiste até as 45h.

A taxa de evolução de calor de hidratação, de três composições (clínquer; clínquer + 40% de escoria de alto forno, clínquer + 40% de quartzo e clínquer + 40% de calcário) no período de 28h em granulometrias de 2µm a 18µm foram estudadas por Berodier e Scrivener, (2014), constataram uma alteração na região de indução e calor máximo de hidratação, provocado pelas adições, principalmente do *filler* calcário finamente moído a 2µm. A alteração se deve ao efeito *filler*, proporcionando uma maior área superficial para nucleação de novas fases e crescimento das agulhas do mesmo, acrescentando espaço para hidratação do clínquer evidenciado por imagens de microscopia de varredura das partículas de adições.

2.2.1 Cinzas de madeira em adição ao cimento Portland

Sklivaniti *et al.* (2017) estudaram a incorporação de cinza de madeira, em substituição ao cimento Portland nas proporções 2, 3, 5 e 7 por cento. Análises físicas e química foram realizadas a fim de verificar a compatibilidade

da adição com o sistema cimentício. Os cimentos com adição da cinza de oliveira foram submetidos aos períodos de hidratação 1, 2, 7, 28 e 90 dias, onde as principais fases hidratadas foram identificadas por (DRX) Difração de Raios - X e Análises termogravimétrica. A presença da cinza rica em cálcio provocou alterações microestruturas na principal fase hidratada do cimento Portland, levando a uma configuração de agulhas fundidas para o C-S-H, como também a estabilização da etringita aos 90 dias de hidratação, demonstrando claramente a influência do carbonato de cálcio na hidratação do compostos cimentícios. A fase AFm também sofreu alterações devido ao ambiente rico em carbonato de cálcio, gerando fazes carboaluminatos como o monocarboaluminato e hemicarboaluminato. De acordo com os resultados a cinza pode ser usada como substituta do cimento Portland e utilizada na produção de cimentos com incorporação de *filler* calcário.

A presença de bicarbonato de sódio NaHCO_3 no processo de hidratação do cimento Portland foi investigada por Jang et al. (2015), que averiguaram que a adição de 5% do material levou a uma melhora no processo de carbonatação do hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e um aumento do pH. Contribuindo positivamente, uma vez que a presença de hidróxido de cálcio reduz a resistência a sulfato dos materiais cimentícios e sua ausência diminui o pH, prejudicando as reações de hidratação.

2.3 Efeito das adições de materiais alternativos na hidratação do cimento Portland

2.3.1 Composição iônica da dissolução nas características físico-química do C-S-H

As propriedades microestruturas e composição química do silicato cálcio hidratado é diretamente influenciado pelas condições calorimétricas de hidratação, reação e saturação de íons na hidratação e de diferentes condições aquosa de hidratação.

Gallucci *et al.* (2013) realizaram estudo voltado para as condições de cura isotérmica, no intervalo 5 °C a 60 °C, em pastas de cimento com relação

água/cimento de 0,4. Estes constataram que, a relação cálcio/sílica no C-S-H, variou minimamente à medida que a temperatura se elevou e uma maior polimerização da cadeia de silicato foi observada. Todavia ocorreu uma redução significativa no teor de água quimicamente ligada, provocando uma alteração na densidade aparente de 25%, indicando uma mudança na organização microestrutura do C-S-H.

A características da solução que propicia a nucleação e crescimento do C-S-H vem da dissolução de íons dos anidros das fases C_3S e C_2S , mas também de materiais alternativos como cinzas volantes e escórias de alto-forno. A relação entre as proporções de cálcio-sílica, temperatura e pH, durante a hidratação do cimento, tem sido estudada para um intervalo de 0,7 a 1,45. Verificando que a quantidade de C-S-H gerado e a sua estrutura cristalina é diretamente influenciada. Concordando que a microestrutura dos silicatos de cálcio hidratados possui arranjos de sílica na forma linear e paralela, em estruturas de dímeros de tetraedros de sílica, parcialmente ligados por um terceiro tetraedro, promoveram a formação de estruturas cristalinas irregulares que se assemelham a tobermorita (Taylor, 1950; Richardson, 2008; Soyer-Uzun *et al.*, 2012; Richardson, 2014).

Na Figura 1 é possível visualizar o arranjo microestrutural da tobermorita, onde os tetraedros de emparelhamento estão ligados à camada de óxido de cálcio na ordem de 1.4 nanômetros (Richardson, 2008). Onde as esferas vermelhas representam átomos de oxigênio e as escuras átomos de cálcio, formando tetraedros emparelhados (P) e tetraedros em pontes (B).

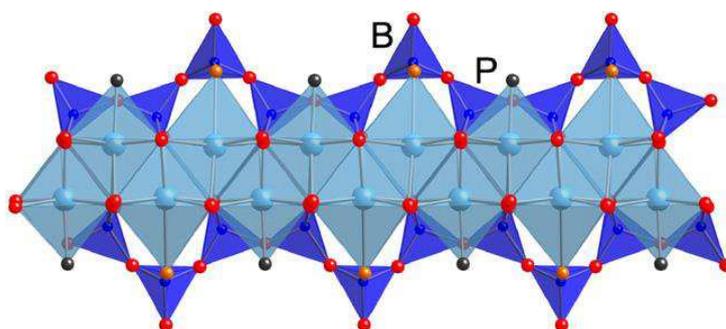


Figura 1 - Diagrama esquemático representando a estrutura de tobermorita mostrando as cadeias de sílica (Richardson, 2008). Lenda: (P) Tetraedros emparelhados e (B) Tetraedros em pontes.

Estudos foram realizados por Sevelsted e Skibsted (2015) em relação a quantidade de tetraedros e a concentração de íons e estes verificam uma diminuição da cadeia de tetraedros quando a relação de íons de cálcio e silício aumentam, acima de 1,45, provocando uma possível perda de propriedade dos produtos cimentícios.

Segundo Lothenbach e Nonat (2015), apesar da evolução das técnicas de difração de raio-X em alta resolução nos últimos 50 anos, os dados são limitados pelas características das amostras do silicato de cálcio hidratado e a condição experimental de secagem, dificultado assim a correlação entre a proporção de Ca/Si, bem como a proporção correta entre a água quimicamente combinada e dissolvida entre as lamelas e sua influência direta na microestrutura do C-S-H.

2.3.2 Influência dos materiais alternativos nas reações colorimétricas de hidratação

Os padrões calorimétricos das reações exotérmica, no contato do cimento Portland com a água, são bastante conhecidos e separadas em 5 fases (estágios), como demonstrados na Figura 2.

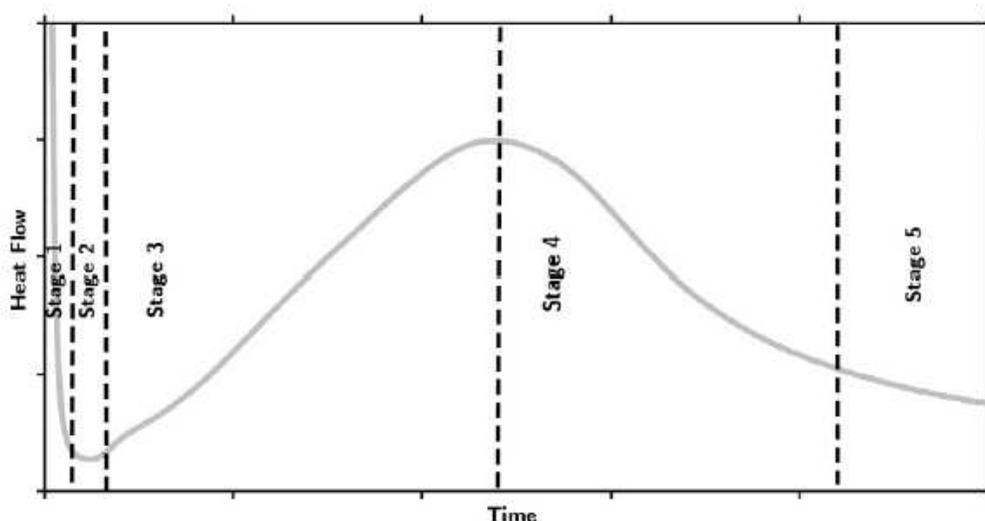


Figura 2 -, Taxa de evolução do calor durante a hidratação da alita ($a/c=0.4$) (Scrivener e Nonat, 2011).

O período de dissolução de íons, após a reação aquosa dos compostos anidros, principalmente o aluminatos de cálcio, eleva o calor da reação abruptamente, característica totalmente discrepante da segunda fase, indução, que é caracterizada pelo abrandamento das reação de hidratação na presença de íons de sulfato, latência que reduz com o tempo e volta a aumentar a taxa de calor rapidamente (Scrivener e Nonat, 2011). Várias teorias foram criadas para explicar esse efeito, uma delas descreve a formação de uma película fina de água ao redor da partícula anidra, retardando a hidratação por um período, no entanto alguns problemas foram apontados por Juilland *et al.* (2010), como a impossibilidade de observação direta dessa cama mesmo usando técnicas avançadas de microscopia eletrônica de varredura. Propondo que a dissolução geoquímica e a formação de poços de hidratação são os caminhos mais correto para se chegar o entendimento das características atípicas da fase de indução.

As fases 3 e 4 são denominadas de aceleração e desaceleração, caracterizadas pela formação de núcleos de C-S-H e cal hidratada, como também o crescimento dessas fases na superfície dos grãos. Por fim a fase da hidratação continua.

O período de aceleração ainda não é totalmente compreendido, devido à simultaneidade da nucleação e crescimento rápido do C-S-H e da precipitação do hidróxido de cálcio, compostos hidratados provenientes principalmente da fase anidra C_3S , nas idades iniciais, e do C_2S ao longo da hidratação. Quando a concentração de cálcio aumenta núcleos de $Ca(OH)_2$ são formados e sua característica de solubilidade, acentuada em relação ao C-S-H acelera a taxa de calor da reação. Concluindo que o gatilho para a fase de aceleração é a formação de núcleos de hidróxido de cálcio e silicato de cálcio hidratado, que possui sua característica de nucleação, crescimento e precipitação relacionadas com a taxa de dissolução e concentração inicial de íons da solução (Scrivener e Nonat, 2011).

Corroborando com o entendimento da fase de aceleração, Berodier e Scrivener (2014) observaram que quanto maior o número de núcleos, maior a cinética e calor liberado na reação, constatando que a adição de materiais alternativos, como quartzo e calcário levaram otimização dessa característica

quando finamente moídos. Ratificando Bazzoni *et al.* (2014) concluíram que a fase de aceleração é controlada pela nucleação e crescimento do C-S-H, que nucleia na superfície dos grãos e cresce suas agulhas rapidamente até um determinado comprimento e em seguida reduz essa taxa de crescimento, direcionando sua evolução para o interior do grão.

A Figura 3 mostra a microscopia de transmissão de um grão de alita e o crescimento das agulhas de C-S-H de forma aleatória e a densidade da superfície do grão com o avanço da hidratação.

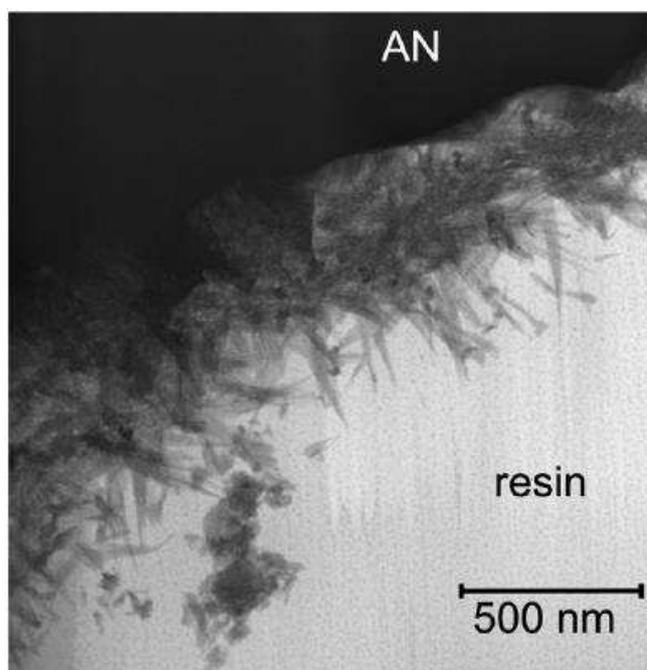


Figura 3 – Microscopia eletrônica de transmissão expondo o crescimento de agulhas de C-S-H na superfície de partículas de C_3S (Bazzoni *et al.*, 2014).

A Figura 4 representa o desenvolvimento das agulhas do silicato de cálcio hidratado nas fases de aceleração, calor máximo, desaceleração e hidratação contínua, onde a nucleação ocorre no período de aceleração atingindo seu ponto máximo no pico mais alto de calor. As agulhas atingem um tamanho característico e em seguida predomina a hidratação por difusão a medida que os grãos de C_3S reduzem de tamanho (Bazzoni *et al.*, 2014).

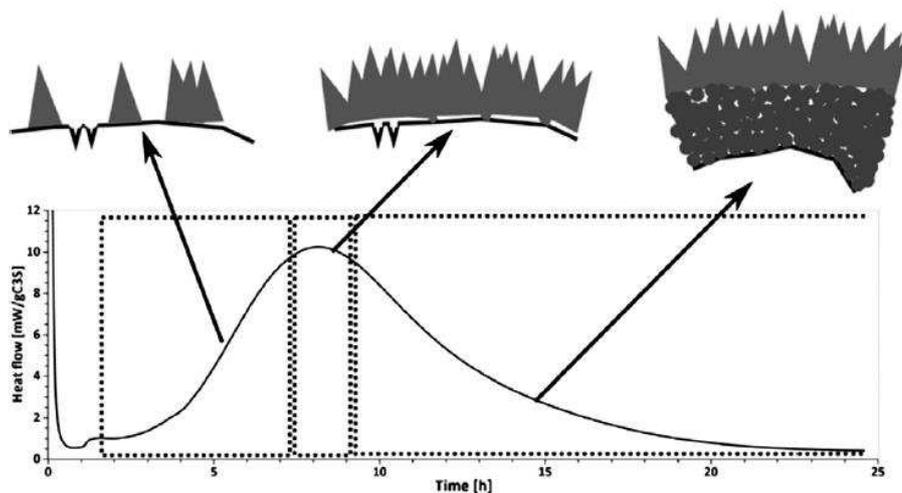


Figura 4 – Relação entre a fase de aceleração e o crescimento do silicato de cálcio hidratado (Bazzoni *et al.*, 2014).

A fase de aceleração o pico de calor principal, da hidratação do cimento Portland é diretamente afetado pela adição de materiais alternativos, observando uma curva mais acentuadas e picos de calor máximo mais elevado. Esse efeito foi identificado em trabalho realizado por (Berodier e Scrivener, 2014) conforme apresentado na Figura 5 , que atribuíram ao fator de enchimento ou efeito *filler*, fornecendo um maior número de superfícies para nucleação do C-S-H.

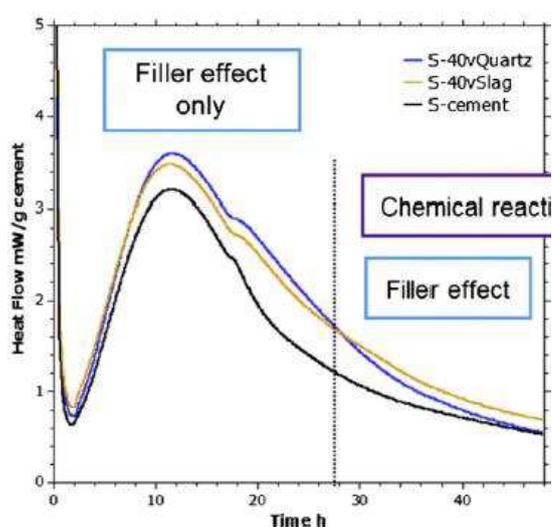


Figura 5 – Taxa de evolução de calor normalizada em relação ao teor de clínquer para um cimento com a dição de quartzo e escoria de auto forno (Berodier e Scrivener, 2014).

Na Figura 6 estão apresentadas as morfologias das superfícies dos grãos do cimento contendo produtos hidratados, estas são das três amostras dos sistemas analisados por (Berodier e Scrivener, 2014).

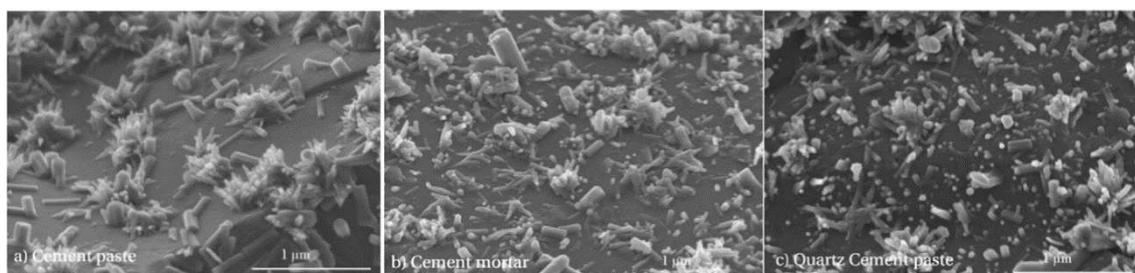


Figura 6 – Morfologias das superfícies dos grãos do cimento contendo produtos hidratados

2.3.3 Efeito da adição de materiais alternativos na nucleação do C-S-H

A nucleação de uma nova fase requer uma grande quantidade de energia, proveniente da supersaturação, assim quanto maior a saturação de íons, maior e mais rápida a nucleação. As superfícies das partículas de alguns materiais alternativos quebram a barreira de energia livre, facilitando a nucleação heterogênea, aquela que ocorre na superfície dos grãos (Nicoleau, 2010).

Pastas de cimento Portland (OPC) foram preparadas com adições de calcário (OPC-LSP), escória de alto forno (OPC-BFS) e ambas as adições (OPC-LSP-BFS) e estudadas por (Hoshino *et al.*, 2006), que quantificaram as fases hidratadas, usando o ensaio de DRX e refinamento pelo método de Rietveld, após três, sete e vinte e oito dias de hidratação. Eles constataram que a presença de calcário alterou a quantidade de C-S-H nos primeiros dias de hidratação. A Figura 7 mostra a produção do silicato de cálcio hidratado ao longo da hidratação, onde é observada a evolução da taxa na pasta que é adicionadas de calcário.

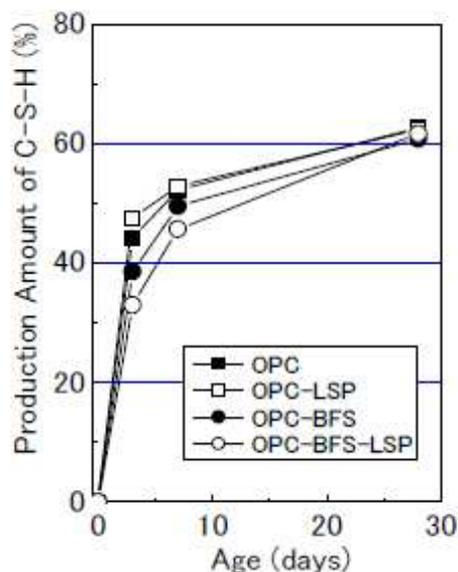


Figura 7– Quantitativo da produção de C-S-H ao longo da hidratação (Hoshino *et al.*, 2006)

A superfície dos materiais alternativos influencia nas condições de nucleação e crescimento do silicato de cálcio hidratado, ao participarem da reação de hidratação. Stark *et al.* (2007) analisaram as características morfológicas, através de microscopia eletrônica de varredura e calorimetria por condução isotérmica, das superfícies dos grãos de calcário, alita e quartzo, e constataram que a reação da C_3S com água pode ser acelerada pela adição de materiais alternativos. Os efeitos da adição foram observados na nucleação heterogênea do C-S-H e na fase calorimetria de aceleração. Alterações mais efetivas foram observadas com a adição do calcário, que mostraram a afinidade química da superfície com as fases hidratadas do cimento Portland.

Análise do calor de hidratação e da resistência, a compressão de produtos cimentícios com adição de materiais alternativos como quartzo, alumina, fumo do silicão e calcário foram estudados por (Kadri *et al.*, 2010). Argamassas, com relação água/pó de 0,45, substituições de 10% de cimento por enchimentos foram preparadas. Os pesquisadores constataram que os enchimentos de quartzo provocaram mudanças mínimas em relação ao processo de aceleração da hidratação, resultando em nenhuma alteração da resistência a compressão nos primeiros dias. O pó fino de alumina e de sílica

provocaram alterações nos senários estudados, todavia o *filler* calcário provocou os maiores benefícios na formação de novas fases hidratadas e resistência mecânica. Concluindo que a natureza química e finura dos materiais alternativos foram os responsáveis pelas alterações nas propriedades estudadas.

O *filler* calcário é um material alternativo que provoca modificações significativas nas fases de calor de hidratação, sustentado pelo aumento de pontos de nucleação de silicato de cálcio hidratado. A Figura 8 mostra que a superfície dos grãos dos *filler* calcário encontrasse uma maior deposição de precipitados hidratados em relação ao grão de cimento (Berodier e Scrivener, 2014).

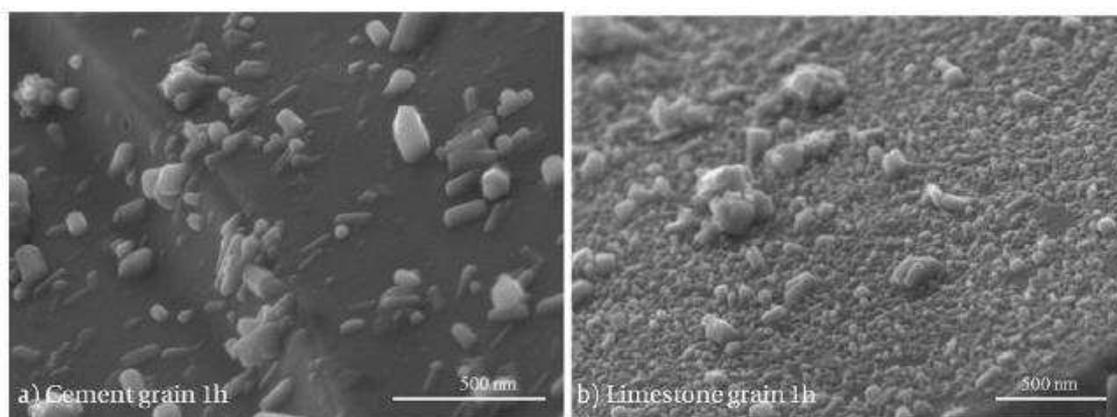


Figura 8 – Morfologias dos grãos a) grão de cimento b) Grão de *filler* calcário, após uma hora de hidratação (Berodier e Scrivener, 2014).

A incorporação de 20% de *filler* calcário ao cimento, com ou se escoria, provocou aprimoramento da hidratação em ambos os sistemas. O calcário atuou de duas maneiras; na primeira retendo água e aumentando os espaços para hidratação e na segunda como superfície para redução da energia de nucleação de fases, promovendo a formação e crescimento do C-S-H. A participação ativa do CaCO_3 foi identificada por TGA, onde verificou-se a redução da massa no pico a 715°C com a evolução da hidratação; reagindo com a alumina para forma o hemicarboaluminato e o monocarboaluminato, resultando na estabilização da Etringita, proporcionando a redução da porosidade e aumento da resistência mecânica. (Adu-Amankwah *et al.*, 2017).

Deboucha *et al.* (2017) realizaram estudo com pastas onde o cimento Portland foi substituído por calcário, nas proporções de 5% e 10%, os quais apresentaram uma maior aceleração de nucleação de C-S-H. Contudo, devido a redução do clínquer das composições estudadas o calor de hidratação total desenvolvido foi menor nas pastas com adições de calcário

Moon *et al.* (2017) investigaram o efeito da adição de *filler* calcário na dosagem de concreto, nas proporções de 15%, 25% e 35% por ensaios de difração de Raios-X, calorimetria por condução isotérmica, resistência a compressão e porosimetria por intrusão de mercúrio. Os resultados evidenciaram a aceleração da hidratação do cimento Portland, atribuindo ao maior número de pontos de nucleação do silicato de cálcio hidratado.

2.3.4 C-S-H carbonatado

A presença de materiais carbonáticos não alteram apenas a cinética de hidratação, através do acréscimo de pontos de nucleação do C-S-H em sistemas cimentícios, (Al-Kutti *et al.*, 2017; Huang *et al.*, 2017), ou provocam evolução da propriedade do estado endurecido apenas pelo efeito de empacotamento. Alterações na composição química e microestrutural do C-S-H foram observados e denominadas de C-S-H carbonatado, identificados por DRX, que se diferencia da estrutura em gel do silicato de cálcio hidratado e apresenta-se como cristais de aspecto mais organizado observados por MEV pelos autores. Atribuído à nucleação de novas fases simultaneamente a dissolução do CaCO_3 (Morandeu *et al.*, 2014; Sklivaniti *et al.*, 2017).

Wang, Shi, Farzadnia, Shi, Jia, *et al.* (2018) reuniram os principais estudos voltados a hidratação do cimento Portland na presença de *filler* calcário e seu efeitos na carbonatação do C-S-H e carboaluminatos de cálcio, os quais observado a interferência direta do carbonato de cálcio na microestrutura do C-S-H.

Estruturas de C-S-H após 1 e 3 dias de hidratação na presença e na ausência de carbonato de cálcio, podem ser visualizadas comparativamente na Figura 9, onde as agulhas de C-S-H carbonatado apresentam estruturas com aspecto fundido e maior densidade microestrutural.

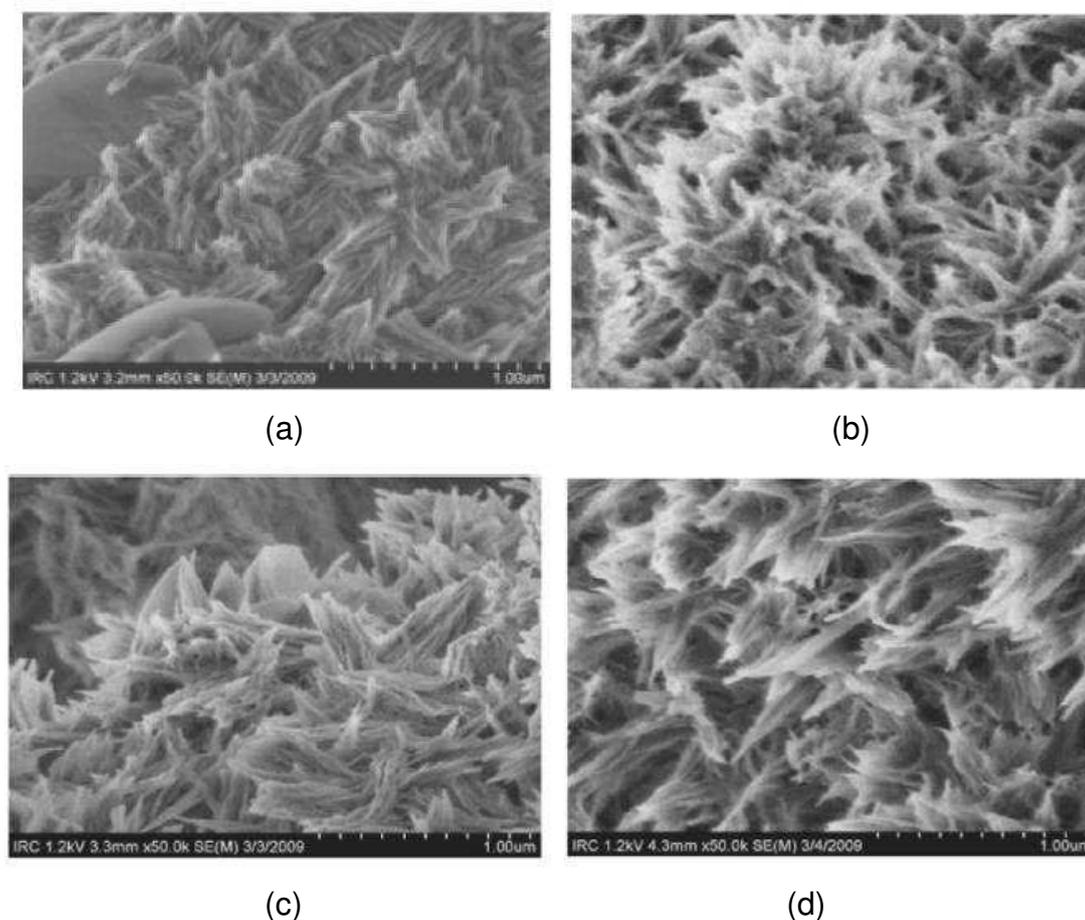


Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura de pasta de cimento Portland sem adição de *filler* calcário (esquerda) e com adição de *filler* calcário (direita) após 1 dias (a, b) e 3 dias (c,d) de hidratação (Wang, Shi, Farzadnia, Shi, Jia, *et al.*, 2018).

2.4 Carboaluminatos de cálcio

Os carboaluminatos são produtos da hidratação do cimento Portland com adição de calcário, influenciando na formação da etringita e de sua decomposição em monossulfoaluminato (AFm).

O produto principal da reação de hidratação do C_3A é a Etringita, que se decompõe em monossulfoaluminato após a redução dos íons de sulfato de cálcio $CaSO_3$ proveniente da adição comum de 5% de gesso no cimento Portland comercial. A presença do carbonato de cálcio leva a uma estabilização da Etringita, formando um composto carbonático

$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, Etringita carbonatada que se perdura ao noventa dia de hidratação.

A formação do monocarboaluminato ocorre no início da hidratação, todavia a transformação do monossulfoaluminato em monocarboaluminato ocorre durante o período de 7 dias de hidratação (Bonavetti *et al.*, 2001; Sklivaniti *et al.*, 2017).

Panesar, D. *et al.* (2017) analisaram a adição de finas partículas de calcário nas propriedades do concreto, observando a presença de monocarboaluminato, que influenciou positivamente na resistência mecânica nas primeiras idades, mas afetou a resistência a sulfatos de cálcio.

Kalpokaitė-Dičkuvienė *et al.* (2019) estudaram o efeito a resistência a compressão e absorção de água em sistemas terciários (cimento, cinza e metacaulim), observando uma maior formação de monocarboaluminato e hemicarboaluminato. A cinza com estrutura amorfa, em substituição ao cimento Portland, leva a formação de estruturas com menor permeabilidade, como também um ganho de resistência a compressão nas idades iniciais de hidratação.

Ma *et al.* (2019) estudaram o efeito do pó de calcário (5%, 15% e 25%) em substituição do cimento sulfoaluminato nas propriedades do estado endurecido, em especial a porosidade, nas idades de 1 dia a 1 ano. A presença do CaCO_3 modificou a estabilidade da Etringita e a presença através da formação de carboaluminados de cálcio, proporcionando uma menor porosidade no estado inicial de hidratação, influenciando diretamente a resistência mecânica nessas idades; todavia, ao longo da hidratação esse efeito foi reduzido ao ponto de não se identificar alterações entre as amostras de referências e as com adição de calcário.

A presença da fase AFm é identificada através da análise termogravimétrica, cuja perda de massa ocorre no intervalo de 150°C a 200°C (Ma *et al.*, 2019).

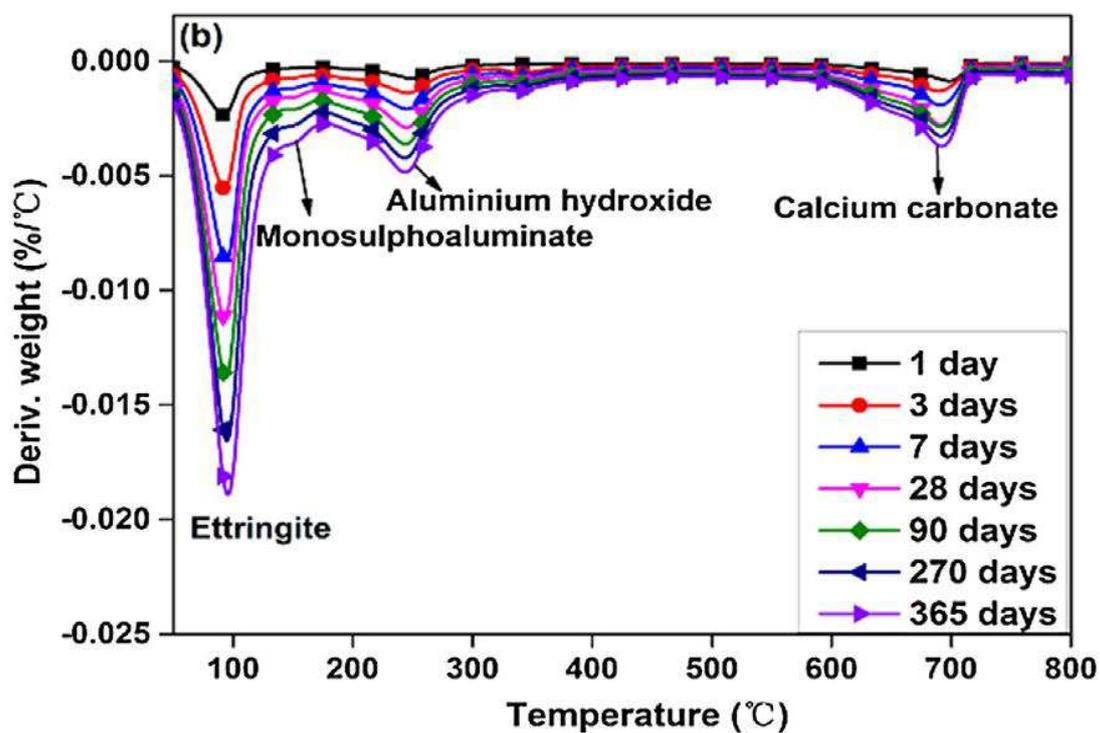


Figura 10 – Curva DTGA para cimento Portland com 25% de adição de *filler* calcário em várias idades de hidratação .

A alteração nas condições de hidratação do cimento Portland levando a resistência mecânica aprimorada foi observado na presença de fonte de carbonato de cálcio provenientes da mistura de pó de pedra e rochas calcárias, onde as fases (AFt) Etringita e (AFm) monossulfato de cálcio foram modificadas gerando estruturas de monocarboaluminato e hemicarboaluminato (Krishnan *et al.*, 2018).

3 MATERIAIS E METODOS

Para satisfazer os objetivos propostos no trabalho foram utilizados os seguintes materiais: clínquer em duas granulometrias, gesso, cinza de Algaroba, *filler* calcário, cimento comercial CP11-F e água destilada.

O clínquer foi fornecido, em forma de pelotas, que se mantiveram longe do contato com a umidade do ar através de embalagem hermeticamente fechadas,

O cimento comercial foi adquirido em sacos de 50Kg, os quais foram devidamente condicionados embalagem hermeticamente fechada.

O resíduo escolhido para estudo foi cinza proveniente da queima de madeira da Algaroba (*Prosopis Juliflo*). Cedida por uma indústria emblemática da região, pelo fato de utilizar em sua linha de produção apenas a madeira da Algaroba e não uma mistura de diversas biomassas.

O *filler* calcário utilizado foi fornecido na granulometria desejada, todavia o processo de peneiramento, na malha (ABNT) Associação Brasileira de Normas Técnicas nº 200 (0,074 mm), foi realizado.

A metodologia experimental foi esquematizada de acordo com o diagrama de blocos da Figura 11, abrangendo as seguintes etapas: beneficiamento e caracterização das matérias-primas, clínquer, cinza de Algaroba e *filler* calcário; preparação das pastas de cimento com as dições de 0%, 5%, 10%, 15%, 20% e 40% de cinza de Algaroba e 20% e 40% de *filler* calcário em massa; moldagem e cura das pastas aos 7, 28 e 90 dias; identificação e quantificação das fases hidratadas e análise Microestrutural.

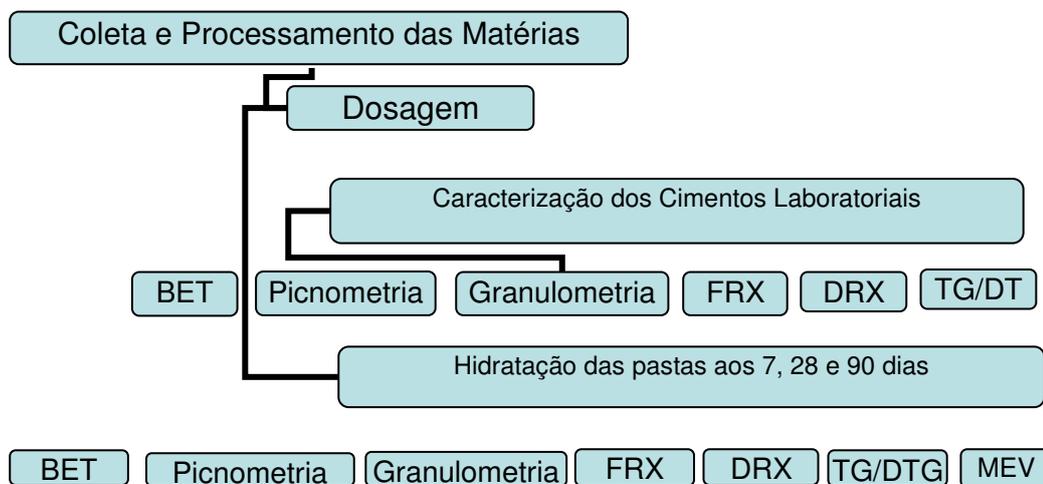


Figura 11 - Metodologia experimental esquematizada em diagrama de blocos.

3.1.1 Processamento das matérias-primas

O clínquer passou pelo processo de refinamento através de moinho rotativo de alta energia PM-100 da marca Retsch, por um período de 6 minutos a uma velocidade de 350 rpm, após esse período o material foi classificado granulometricamente através de peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e ABNT nº 325 (0,044mm) e reprocessado até que não existisse material retido.

O gesso utilizado na preparação do cimento estudado foi o hemi-hidratado $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, o qual passou pelo processo de peneiramento, ABNT nº 200 (0,074mm) e misturado aos clínqueres (0,074mm e 0,044mm), na proporção de 5% em massa.

O *filler* calcário foi recebido em granulometria desejada, todavia para garantir a homogeneização e granulometria mínima, foi realizado o peneiramento, ABNT nº 200 (0,074mm).

Os cimentos laboratoriais foram produzidos, através da mistura das matérias-primas usando moinho rotativo de alta energia PM-100 da marca Retsch, por um período de 3 minutos a uma velocidade de 150 rpm, com duas granulometrias de clínqueres distintos (0,074mm e 0,044mm). Para as adições de cinza de Algaroba, 5%, 10% e 15% em massa e 5% em massa de gesso foi utilizado o clínquer peneirado ABNT nº 200 (0,074mm); o clínquer classificado usando a peneira ABNT nº 325 (0,044mm) serviu de base para formulação do

cimento laboratorial (5% de gesso) sem adições e com incremento de 20% e 40% de cinza de Algaroba e 20% e 40% de *filler* calcário, constituindo assim os seguintes cimentos laboratoriais: C0',CC5', CC10', CC15', C0, CC20, CF20, CC40, CF40.

O cimento comercial utilizado foi o CII-F, caracterizado pela adição de 6% a 10% de *filler* calcário em sua composição; sendo de grande semelhança química aos cimentos compostos em desenvolvimento neste trabalho.

3.1.2 Coleta e processamento da cinza de Algaroba

As empresas de lavanderia, integrantes no Arranjo Produtivo Local, utilizam nas caldeiras, a lenha de Algaroba, como principal fonte de energia para aquecimento da água. No final do processo produtivo é gerada a cinza em volumes elevados e sem possibilidade de reutilização na indústria geradora, sendo descartada de forma inadequada no meio ambiente;

O resíduo foi coletado do interior dos fornos de queima da biomassa, para obtenção de um material mais fino e livre de interferência do meio ambiente, (umidade e demais resíduos sólidos).

Após a coleta do resíduo na fonte geradora o material foi peneirado, ABNT nº 200 (0,074mm), constatando que 54% do material ficaram retidos, apresentando resíduos diversos da queima irregular.

3.2 Preparação das amostras

Ao término do processo de moagem e peneiramento as matérias-primas foram homogeneizadas em misturadores hélice. Os cimentos foram preparados e denominados de C0 (0,044mm) e C0'(0,075mm), sem adições, CII-F o cimento comercial, CC5, CC10, CC15, CC20 e CC40 para adições de 5%, 10%,15%, 20% e 40% de cinza de Algaroba e CF20 e CF40 para os cimentos com adições de 20% e 40% de *filler* calcário.

A proporção correta de cada um dos materiais alternativos foram calculados segundo a massa unitária dos finos, Tabela 2, obtidas através da

(Nbr, 2006), suas respectivas quantidades no traço em massa estão representados na Tabela 3.

Tabela 2 – Massa unitária das matérias-primas anidras

Material	Massas unitárias
Cimento Composto C0'	0,960 g/cm ³
Cimento Composto C0	1,035g/cm ³
Cinza	0,602g/cm ³
<i>Filler</i>	0,872g/cm ³
Cimento CII-F	0,86g/cm ³

Tabela 3 – Quantitativo de materiais usados por traço estudado para 100g de cimento composto C0

Amostras	Clínquer (g)	Cinza (g)	<i>Filler</i> (g)
C0'	100	0	0
C0	100	0	0
CC5'	100	3,01	0
CC10'	100	6,02	0
CC15'	100	9,03	0
CC20	100	12,04	0
CC40	100	24,08	0
CF20	100	0	17,44
CF40	100	0	34,88
CII-F	100	0	0

Os cálculos foram realizados com a quantidade de clínquer fixo, assegurando que as variações na taxa de nucleação e quantidade de produtos hidratados venhas das adições dos materiais alternativos.

3.2.1 Preparação da pasta de cimento com adições.

As pastas estudadas foram produzidas com relação água/cimento de 0,5 em argamassadeiras planetárias. O cimento foi adicionado a cuba, seguido dos

finos e da água, aguardou-se 1 minuto em velocidade baixa até que a água fosse adsorvida à superfície dos pós e mais 1 minuto em velocidade alta.

3.2.2 Moldagem de corpos de prova e tratamento das amostras

A moldagem foi realizada em moldes circulares de 20mm de diâmetro por 20mm de altura, após o período de 24 h os corpos de provas foram desmoldados e curados em câmara úmida pelo período de 7, 28 e 90 dias de hidratação. A processo de hidratação foi interrompida através de imersão dos corpos de prova em acetona por 1h e seco em estufa por 24h, moídos e peneirados em 200 mesh para realização dos ensaios de difração de raios-X e termogravimetria

3.3 Caracterização das matérias-primas

Para caracterizações físico-químicas das matérias-primas foram usados os métodos de análise da área superficial específica, densidade real por picnometria de gás hélio, análise termogravimétrica, difração de raio-X, fluorescência de raios-X, análise granulométrica e microscopia eletrônica de varredura.

3.4.1 Área superficial (BET)

O ensaio de BET (Braunauer, Emmet e Teller) foi utilizado para determinar a área superficial específica, esse baseia-se na adsorção física e dessorção de gás na superfície da amostra sólida. O ensaio foi realizado em um equipamento NOVA 3200, Micromeritics.

3.4.3 Densidade real do pó

A densidade real dos pós foi determinada através de picnômetro de adsorção de gás hélio em um equipamento Upyc 1200e v5. 04 Pycnometer, Quantachrome Corporation, a partir de uma média de 10 determinações de

cada matéria-prima. As amostras foram separadas em porções de 2,0g e secas através de 12 horas de estufas a 110 °C. O ensaio permite a determinação do volume verdadeiro do sólido, mesmo na presença de porosidade, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido.

3.4.4 Análise termogravimétrica

As curvas TG e DTA foram obtidas num sistema de análise térmica TA Instruments SDT-Q600 Simultaneous TGA, em atmosfera de nitrogênio, fluxo de 20mL.min⁻¹, com cadinho de alumina e razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, numa faixa de temperatura entre a ambiente e até 1.000°C.

3.4.5 Difração de raios-X

Os ensaios de difração de raios-X foram realizados nas matérias-primas, clínquer, cinza de Algaroba e *filler* calcário, em um difratômetro de Raios-X XRD 6000 da Shimadzu, a radiação utilizada foi K α do Cu, tensão de 40kV, corrente de 30mA, varredura de 5 ° até 60 ° e velocidade do goniômetro de 2 °/min.

3.4.6 Análise Química por Fluorescência de Raios-X

O ensaio de espectroscopia por fluorescência de Raios-X é utilizado para identificação das composições químicas dos materiais, fornecendo os percentuais de óxidos presentes. As análises químicas destes foram realizadas pelo método semiquantitativo sob vácuo. Os elementos presentes foram identificados, na forma de óxidos através do equipamento da Shimadzu EDX 720, com tensão no tubo de 15 KeV (Na a Sc) e 50 KeV (Ti a U), com abertura do colimador de 10 mm (abertura da área para passagem dos raios-X, atingindo a amostra).

O tempo real de integração foi 200 s, em atmosfera ambiente e detector de Si (Li), refrigerado com nitrogênio líquido. O resíduo a ser ensaiado passou

por um beneficiamento, cujo procedimento consiste em aquecer a amostra por 72 horas e armazená-las em cápsulas plásticas.

3.4.7 Distribuição granulométrica por difração a laser

A distribuição granulométrica por difração a laser do clínquer, cinza de Algaroba e *filler* calcário foi aferida em um granulômetro à laser da marca CILAS modelo, modelo 1064, com range de 0,05 a 555 μm , com faixa de detecção de 0,05 a 555 μm .

3.4.8 Microscopia eletrônica de varredura

Os aspectos morfológicos das amostras de cimentos hidratados foram moídos e analisados pelo método de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca SHIMADZU, modelo Superscan SS-500.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico estão apresentados e discutidos os resultados obtidos com a realização da pesquisa abordando a adição da cinza de biomassa rica em calcário como material carbonático em sistemas cimentícios de base Portland.

4.1 Caracterização das matérias-primas

4.1.1 Análise da área superficial da partícula, densidade real do pó e distribuição granulométrica

O comparativo entre as áreas superficiais e densidade real dos cimentos laboratoriais, cinza, *filler* e CII-F estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 – Distribuição granulométrica das matérias-primas, área superficial específica e densidade real.

Material	Diâmetro Médio (μm)	D10 (%) (μm)	D50 (%) (μm)	D90 (%) (μm)	Área Superficial Específica (m^2/g)	Densidade Real (g/cm^3)
C0'	32,19	6,30	30,82	59,37	0,914	3,045
CC5'	32,11	4,90	30,62	60,73	0,980	3,024
CC10'	29,25	4,28	27,24	56,88	0,982	3,012
CC15'	29,94	4,57	21,17	58,28	1,023	2,978
CII-F	12,86	0,97	8,08	33,24	3,018	3,157
C0	12,38	0,97	8,43	30,77	3,270	3,206
CC20	12,78	1,28	9,31	31,54	3,89	3,131
CF20	11,86	0,86	8,21	29,25	3,92	3,189
CC40	13,02	1,43	10,35	31,69	3,96	3,101
CF40	11,65	0,78	8,10	28,86	4,08	3,124
<i>Filler</i>	5,86	0,64	3,89	14,86	4,439	2,710
Cinza	13,75	1,50	11,92	28,67	4,400	2,552

Conforme apresentado na Tabela 4 a cinza possui uma área superficial elevada ($4,400 \text{ m}^2/\text{g}$), semelhante ao *filler* calcário ($4,439 \text{ m}^2/\text{g}$), favorecendo uma melhor interação física ao compor os cimentos estudados, pois na superfícies de finos novas fases hidratadas tendem a serem formadas, favorecendo ao melhoramento das propriedades mecânicas e a durabilidade dos sistemas cimentícios (Huang *et al.*, 2017; Dhandapani *et al.*, 2018; Boubekeur *et al.*, 2019). A relação entre a densidade real da cinza de Algaroba ($2,552 \text{ g/cm}^3$) e da média dos cimentos laboratoriais, evidência sua similaridade, onde a redução de 17,7% na densidade real corrobora na produção de concretos e argamassas mais leves. O *filler* calcário também apresenta uma densidade real ($2,710 \text{ g/cm}^3$) 12,5% inferior à média dos cimentos laboratoriais. A adição de materiais finamente moídos favorece a reologia do concreto evitando processo de exsudação superficial ou interna, melhorando as condições de trabalhabilidade e resistência mecânica final (Wang, Shi, Farzadnia, Shi e Jia, 2018; Demirhan *et al.*, 2019; Yuli *et al.*, 2019).

Apesar do aumento da área superficial específica com a crescente adição de cinza de Algaroba e *filler* calcário, os cimentos produzidos com maior granulometria (C0', CC5', CC10', CC15') apresentaram uma menor área superficial específica que o cimento padrão comercial. Esse fenômeno deu-se em função do processo de moagem do clínquer laboratorial ser menos refinado em relação ao comercial, apresentando grãos maiores Tabela 4 e, conseqüentemente, área superficial específica inferior. Salienta-se, no entanto, que a escolha da granulometria menos refinada para C0' em relação à do cimento comercial ocorreu para evidenciar a influência das adições propostas no processo de hidratação (Çetin *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2017). Além disso, todos os cimentos C0', CC5', CC10' e CC15' possuem a mesma ordem de grandeza quanto à granulometria. Os cimentos C0, CC20, CF20, CC40 e CF40, beneficiados em peneira ABNT nº 325 (0,044mm) obtiveram semelhança granulométrica e de área superficial específica com o cimento comercial gerando um novo parâmetro de estudo.

As distribuições granulométricas dos cimentos, do filler e da cinza são apresentadas na Figura 12.

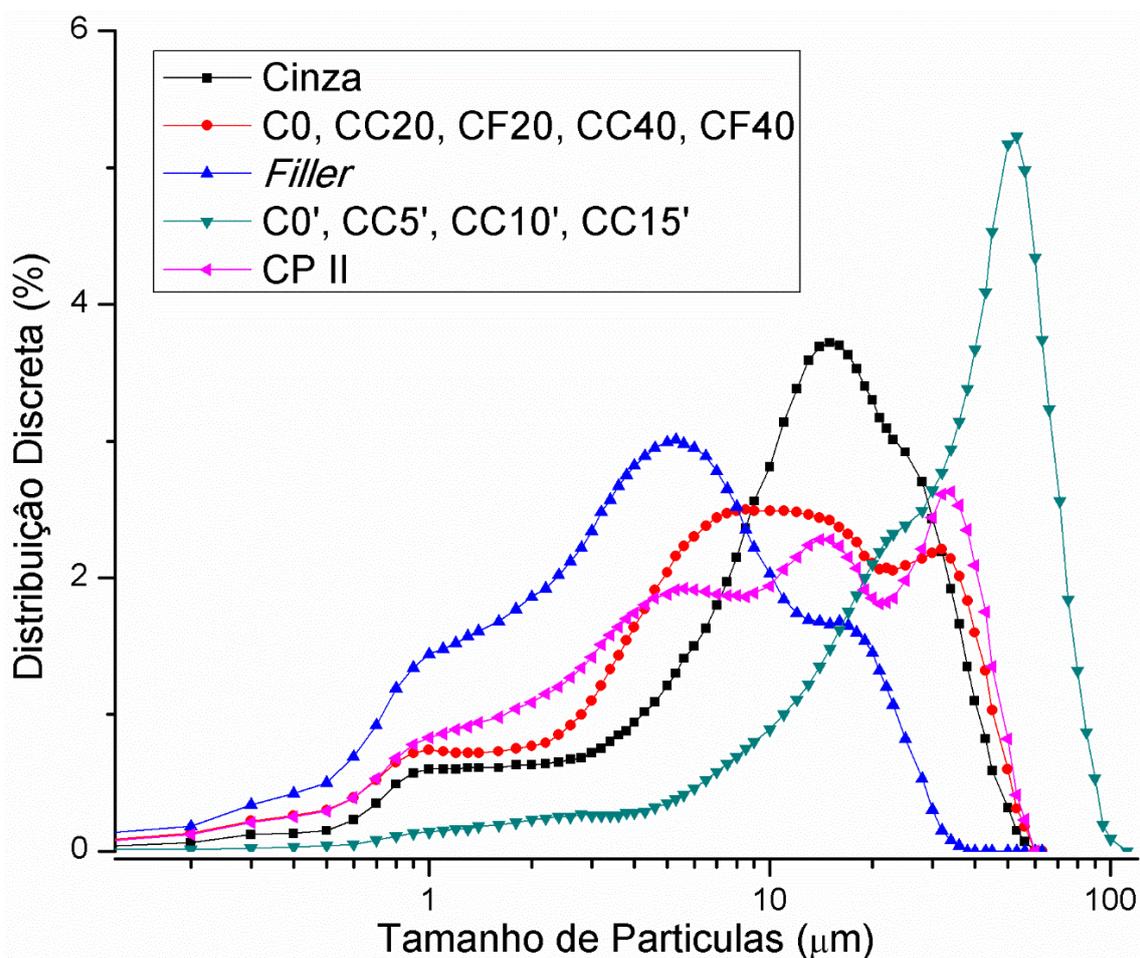


Figura 12 – Distribuição granulométrica das matérias-primas

O processo de moagem e homogeneização das matérias primas para produção dos cimentos laboratoriais, levaram uma semelhança granulométrica apesar das diferenças quantitativas apresentadas na Tabela 4, ocorrendo assim a sobreposição das curvas de distribuição granulométrica dos cimentos, Figura 12. O diâmetro médio das partículas do *filler* calcário (5,86 μm) é 57% inferior ao da cinza de Algaroba e 52,5% inferior aos cimentos laboratoriais de menor granulometria, favorecendo assim o sistema cimentício. Todavia a cinza estudada possui semelhança de 89% em relação aos cimentos beneficiados em peneira ABNT nº 325 (0,044mm) e uma redução de 50% no diâmetro médio das partículas dos cimentos beneficiados em peneira ABNT nº 200 (0,075mm).

Portanto a granulometria refinada da cinza de Algaroba e do *filler* calcário, bem como sua maior área superficial, comparativamente às características dos cimentos produzidos, enfatizam, também, a possível

influência de sua adição na formação das fases hidratadas (Berodier e Scrivener, 2014; Sklivaniti *et al.*, 2017), reduzindo a energia de nucleação do C-S-H, melhoramento o empacotamento do sistema nas idades iniciais (Nicoleau, 2010; Deboucha *et al.*, 2017; Moon *et al.*, 2017).

4.1.2 Composição química das matérias-primas

Os resultados dos ensaios de fluorescência de raios-X por energia dispersiva encontram-se na Tabela 5, onde verificasse as porcentagens de óxidos presentes nas matérias-primas. Ao analisar, comparativamente, os teores de SiO₂ dos aglomerantes hidráulicos, ressalta-se uma redução de 35% para a média dos cimentos C0', CC5', CC10', CC15' e 26,32% para a média dos cimentos C0, CC20, CF20, CC40, CF40; para os teores de Al₂O₃ a redução foi de: 54,50% e 40,70% comparados com o cimento Portland comercial. Todavia a quantidade de CaO obteve um aumento de 13,66% e 11,42% para os grupos de cimentos estudados. Alterações possivelmente causadas pela característica química do calcário e das argilas usadas na preparação do clínquer.

Tabela 5 – Fluorescência de raios-x por energia dispersiva das matérias-primas.

Óxidos (%)	CPII-F	C0'	CC5	CC10	CC15	C0	CC20	CF20	CC40	CF40	CINZA	FILLER
CaO	61,27	68,69	69,68	70,09	70,1	66,03	66,94	69,23	68,38	70,76	77,31	87,65
SiO ₂	20,12	13,51	13,07	11,81	13,5	17,15	14,77	15,28	12,76	14,16	3,39	3,23
Al ₂ O ₃	6,27	2,95	2,92	2,62	2,92	4,28	3,52	3,93	3,14	3,73	1,55	1,49
Fe ₂ O ₃	4,86	2,67	2,59	2,46	2,67	2,77	2,63	2,79	2,33	2,78	0,45	1,90
SO ₃	3,90	7,91	5,29	5,84	5,96	5,20	4,41	4,45	3,77	4,08	0,76	0,12
MgO	1,47	2,75	2,87	2,94	3	3,18	3,15	2,97	3,52	3,33	2,69	5,11
K ₂ O	1,14	1,21	1,83	2,31	1,61	1,11	2,46	0,98	3,57	0,89	8,57	0,28
TiO ₂	0,47	0,19	0,19	0,17	0,17	0,204	0,19	0,21	0,18	0,16	-	-
BaO	0,27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SrO	0,09	0,06	0,09	0,1	0,07	0,06	0,13	0,06	0,18	0,06	0,18	-
MnO	-	0,02	0,02	0,04	0,01	-	0,04	0,04	0,04	-	-	-
NbO	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	0,03	0,06	0,07	0,02	0,06	-	-	0,014	-	-	-	-
P ₂ O ₅	-	1,39	1,46	1,59	1,41	-	1,722	-	2,04	-	-	0,22

A cinza de Algaroba apresentou predominância de CaO, 77,31% e quantidade nula de óxido de sódio, porém o teor de K₂O foi de 8,57%. Segundo a equação $[(Na_2O)_e]=[Na_2O] + 0,66[K_2O]$, (Lea e Peter, 2004), com valores dos respectivos óxidos em 0 e 8,57% temos 5,66% de K₂O, logo acima do limite de 0,6%. Contudo a cinza de Algaroba está sendo incorporada em quantidade máxima de 40%, cuja porcentagem de óxido alcalinos é 2,264%. Portanto para a adição de 10% de cinza, limite máximo de adição no CII-F o teor de álcalis é de 0,566%, dentro do padrão. Todavia a queima da biomassa na presença de álcalis produz compostos como CaCO₃ e K₂Ca(CO₃)₂ e sua influência nas reações álcalis agregados é pouco provável (Wang *et al.*, 2019).

A composição química da cinza é diretamente influenciada pelas condições de crescimento da Algaroba, como a disponibilidade de macronutrientes como o: Ca, Si e K e o nitrogênio. Apresentando maiores concentrações de cálcio que SiO₂ (Skliwaniti *et al.*, 2017).

4.1.3 Análise de difração de raios-X das matérias-primas

Nas Figura 13 e Figura 14 estão os padrões de difração de Raios-X da cinza e do *filler* calcário estudados, apresentando os carbonatos de cálcio, potássio e sulfatos, presentes na cinza e no *filler*. Para identificação das fases foram utilizadas as cartas (JCPDS) *the joint committee on powder diffraction standards* e (ICDD) *international centre for diffraction data*: CaCO₃ (JCPDS 2.70 80.59), K₂CO₃ (JCPDS 2.52 10.54), CaSO₃ (JCPDS 2.44 8.87) e Ca(MgFe)(CO₃)₄ (ICDD 36-0426).

O *filler* calcário utilizado possui em sua predominância o carbonato de cálcio, todavia a presença de dolomita Ca(MgFe)(CO₃)₂ foi encontrada, mineral que tende a reagir mais lentamente que o CaCO₃. Todavia à escassez de calcários puros levou as indústrias produtoras de cimento Portland a realizar estudos para o entendimento da adição da dolomita na formação de fases hidratadas. Observado grande semelhança entre as adições de calcário e dolomita nas formações das principais fases hidratadas e na propriedades

mecânicas do cimentos estudado (Adu-Amankwah *et al.*, 2017; Machner *et al.*, 2017).

O fato de não ter sido identificada a presença de óxido de cálcio e nem uma quantidade expressiva de outros tipos de óxidos no difratograma e termogravimetria da cinza é positivo, uma vez que os óxidos (compostos químicos expansivos), após contato com a água, possibilitariam reações de expansão tardias no sistema. Expansões tardias caracterizam um problema do ponto de vista dos sistemas cimentícios, pois a falta de conhecimento das características e tempo de hidratação desse composto poderia levar a formação de microtrincas à medida que a hidratação evolui-se com o revestimento enrijecido; reduzindo significativamente algumas propriedades no estado endurecido: resistência a compressão, resistência a tração, permeabilidade e durabilidade (Ilić *et al.*, 2017).

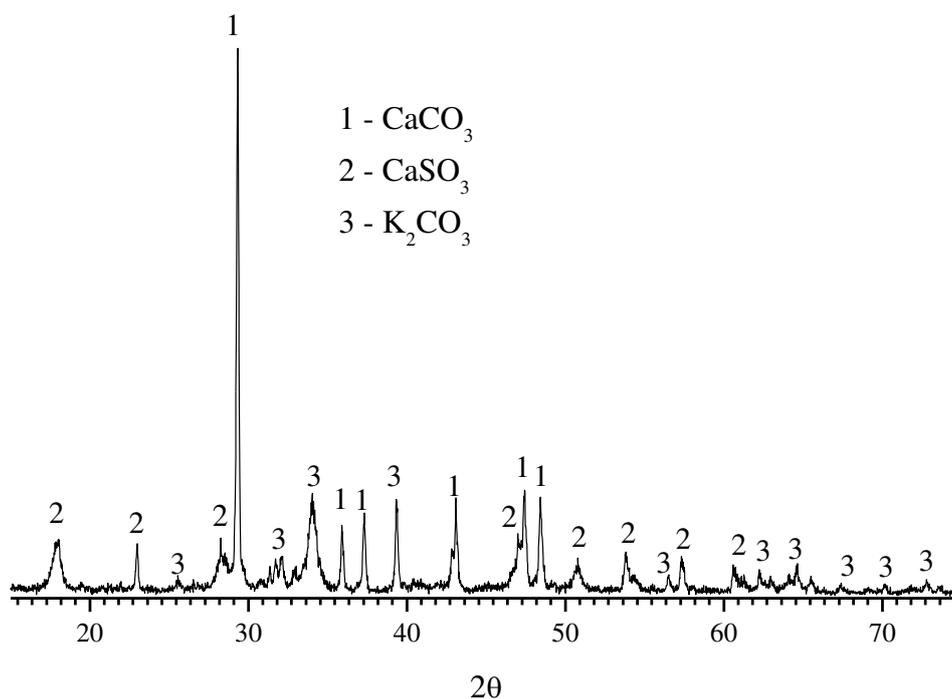


Figura 13 –Difração de raios-X da cinza de Algaroba. **Legenda: 1 - CaCO_3 ; 2 - CaSO_3 ; e, 3 - K_2CO_3**

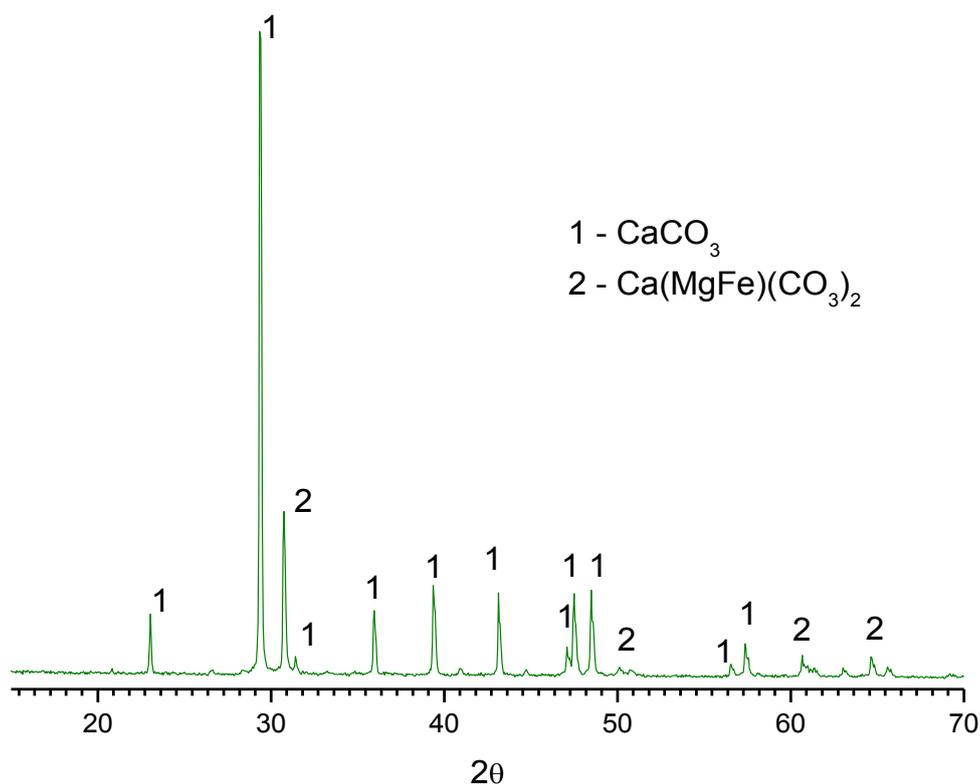


Figura 14 – Difração de raios-X do *filler* calcário. **Legenda:** 1 - CaCO_3 e, $\text{Ca}(\text{MgFe})(\text{CO}_3)_2$

Nas Figura 15 e Figura 16 estão apresentados os padrões de difração de Raios-X dos cimentos anidros laboratoriais. As principais fases do cimento Portland foram identificadas para todos os cimentos estudados (C0', CC5, CC10, CC15, CPII-F, C0, CC20, CF20, CC40,CF40): C3S (JCPDS 49-0442), C2S (JCPDS 33-0302), C3A (JCPDS 038-1429), C4AF (JCPDS 30-0226), CaCO_3 (JCPDS 72-1937), $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 89-1445) e (ICDD 36-0426). Picos mais preponderantes de carbonato de cálcio CaCO_3 e de ferro aluminato tetracálcio C_4AF estão diretamente relacionados com a composição química do clínquer, adições ao cimento Portland e as condições de moagem no processo de produção (11578, 1991).

Verifica-se que, os cimentos preparados em laboratório não apresentaram alterações significativas nos compostos anidros, quando comparados ao cimento Portland comercial CPII-F. Apesar das composições químicas discrepantes do clínquer processado laboratorialmente e comercial usado na produção do CPII-F, as principais fases anidras foram identificadas nos cimentos estudados.

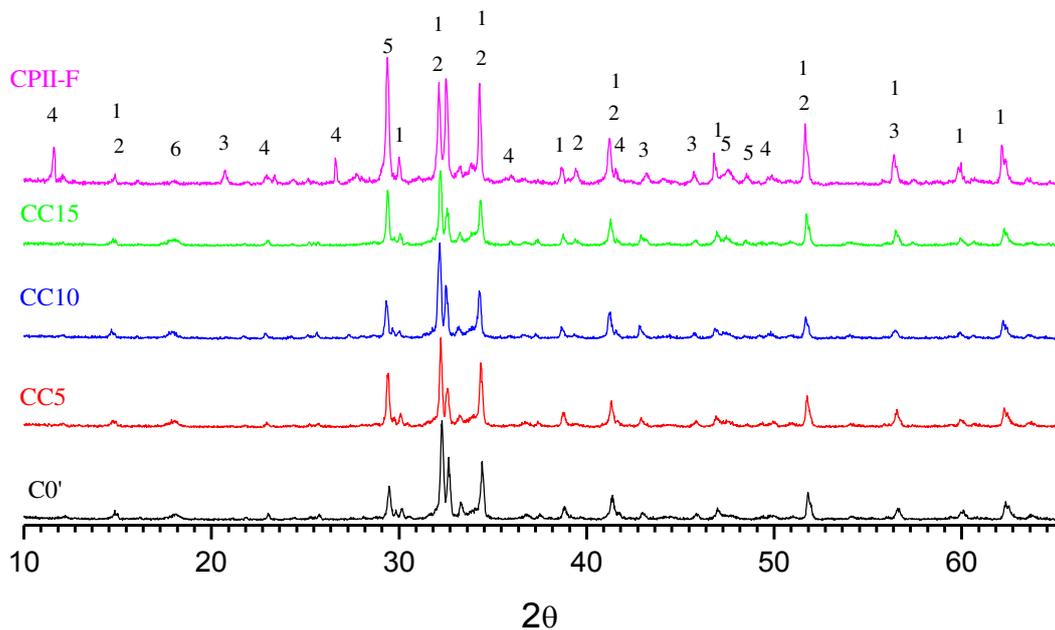


Figura 15 – Difração de raios-X dos cimentos de maiores granulometrias comparados ao cimento comercial CII-F. **Legenda:** 1 - C_3S ; 2 - C_2S ; 3- C_3A ; 4 - C_4AF ; 5 - $CaCO_3$; 6- $CaSO_4.1/2H_2O$

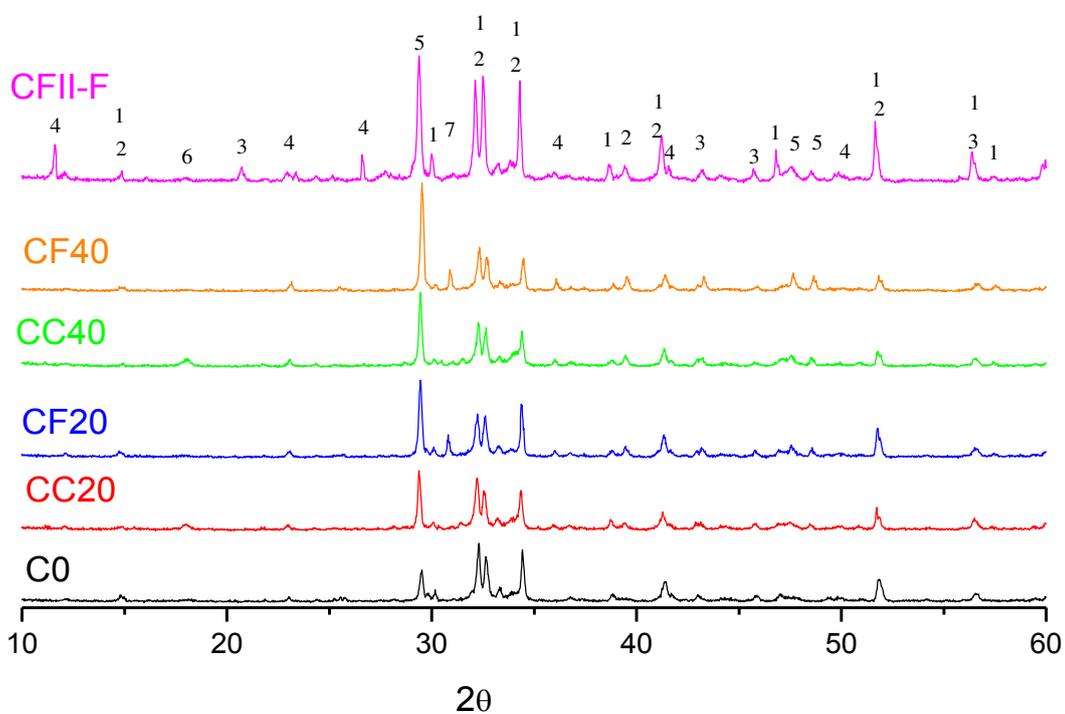
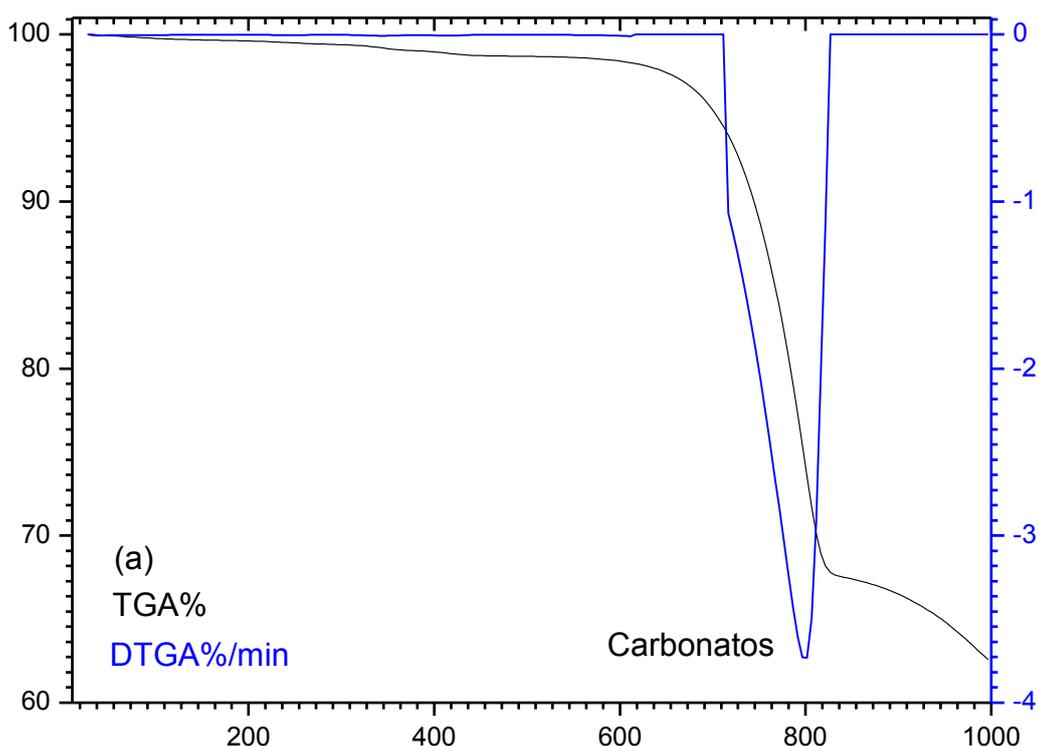


Figura 16 - Difração de raios-X dos cimentos estudados de granulometria refinada. **Legenda:** 1 - C_3S ; 2 - C_2S ; 3- C_3A ; 4 - C_4AF ; 5 - $CaCO_3$; 6- $CaSO_4.1/2H_2O$; 7 - $Ca(MgFe)(CO_3)_2$

4.1.4 Análise Termogravimétrica

Na Figura 17 (a) e (b) estão a curva da análise termogravimétrica da cinza de Algaroba e do *filler* calcário respectivamente. Corroborando com o ensaio de difração raios-X, a análise termogravimétrica, indica a presença de uma quantidade considerável do carbonato de cálcio na cinza de Algaroba, com grande semelhança ao *filler* calcário, comumente utilizado nas indústrias produtoras de cimento Portland, perda de massa na ordem de 31,07%, na temperatura de 801 °C, Figura 17(a), para cinza de Algaroba e de cerca de 45,02%, na temperatura de 800 °C, Figura 17(b), para o *filler* calcário. Fator positivo, pois a presença de um composto químico benéfico ao sistema cimentício como o carbonato de cálcio é facilmente adicionado em produtos de base Portland, pois o mesmo é encontrado em todos os tipos de cimentos Portland (11571, 1991; 11578, 1991; Abnt, 1991; Potland De Alto-Forno, 1991; En, 2011; Standard, 2012). Outras perdas de massa foram identificadas, nas temperaturas de 361°C e 466°C, na ordem de 0,34% e 0,27%, referente a decomposição do hidróxido de cálcio e de potássio respectivamente, presentes na cinza de Algaroba (Taylor, 1997).



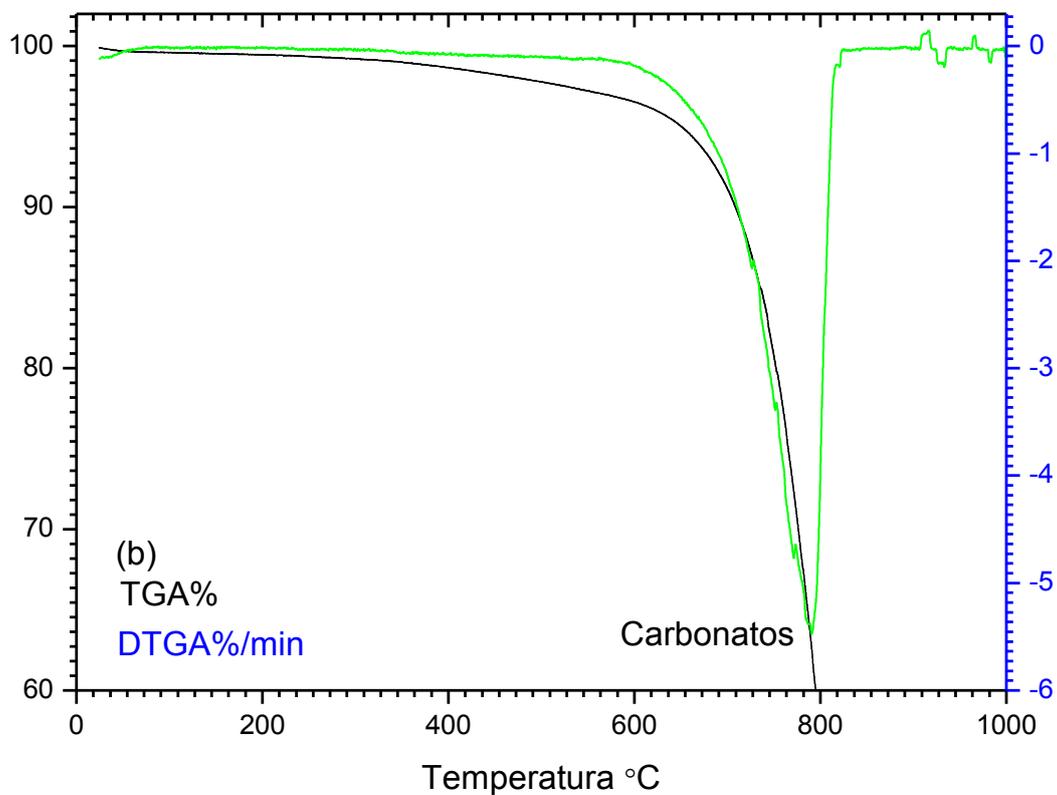
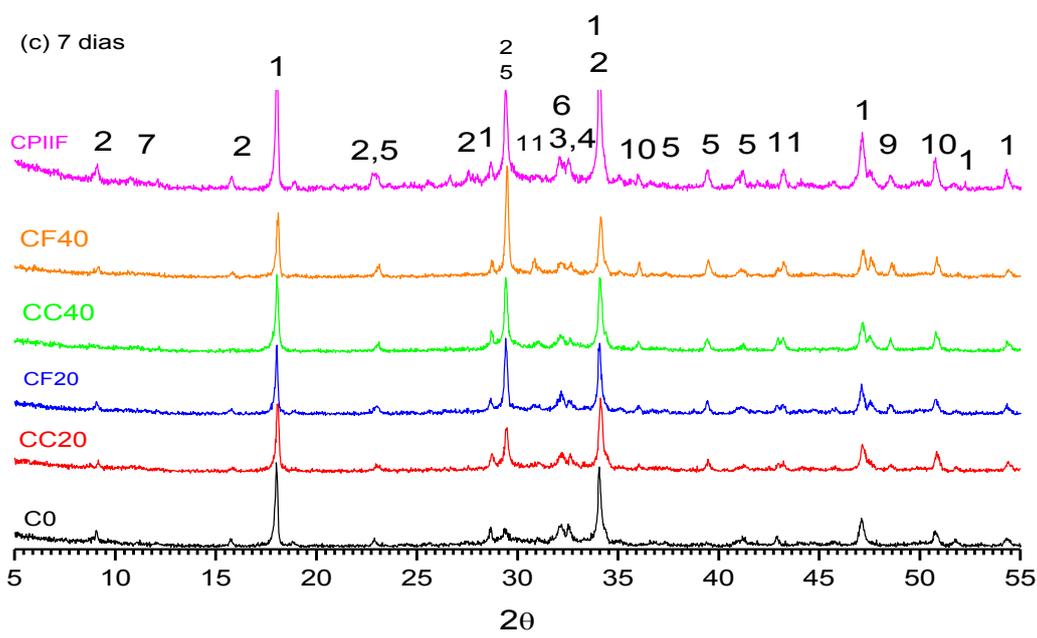
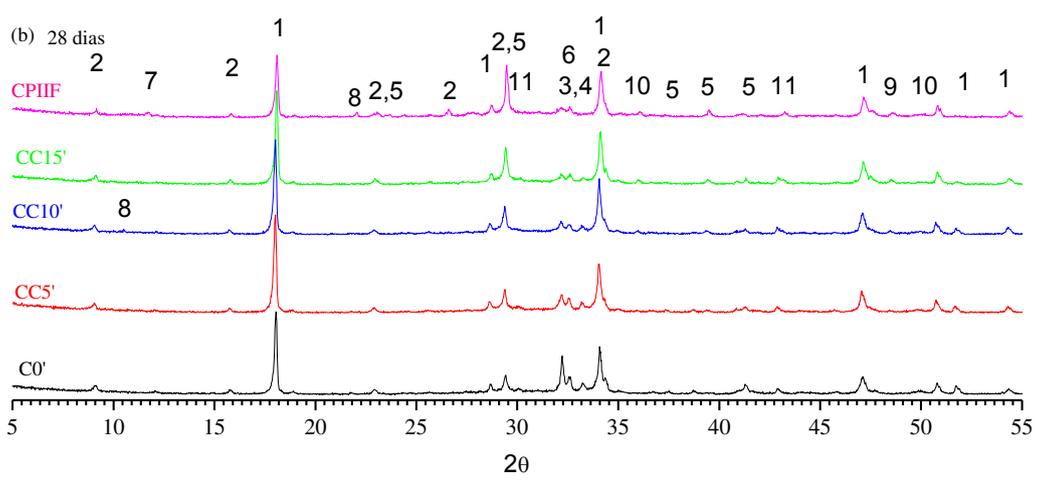
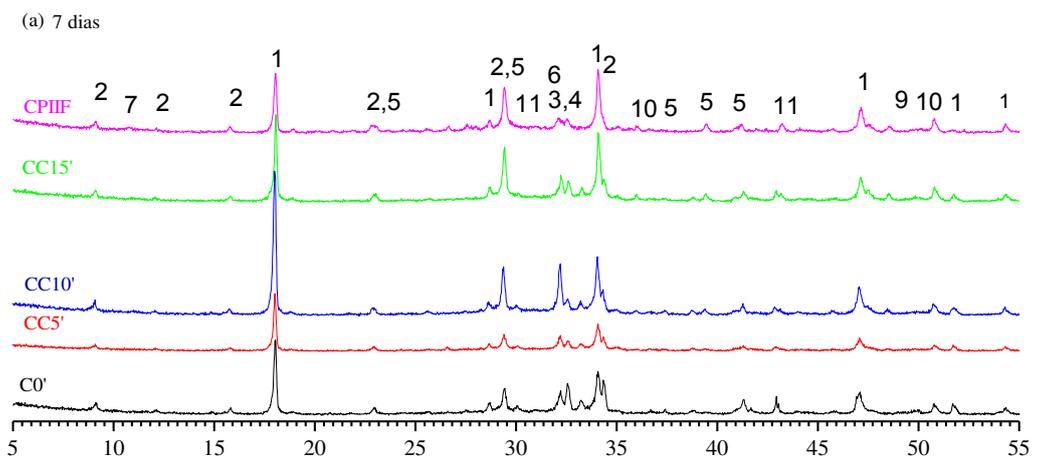


Figura 17 – Termogravimetria: (a) cinza de Algaroba, (b) *filler* calcário.

4.2 Análise das fases hidratadas

4.2.1 Análise por difração de raios-X

Os difratogramas das pastas hidratadas estudadas aos 7, 28 e 90 dias encontram-se expostos na Figura 18.



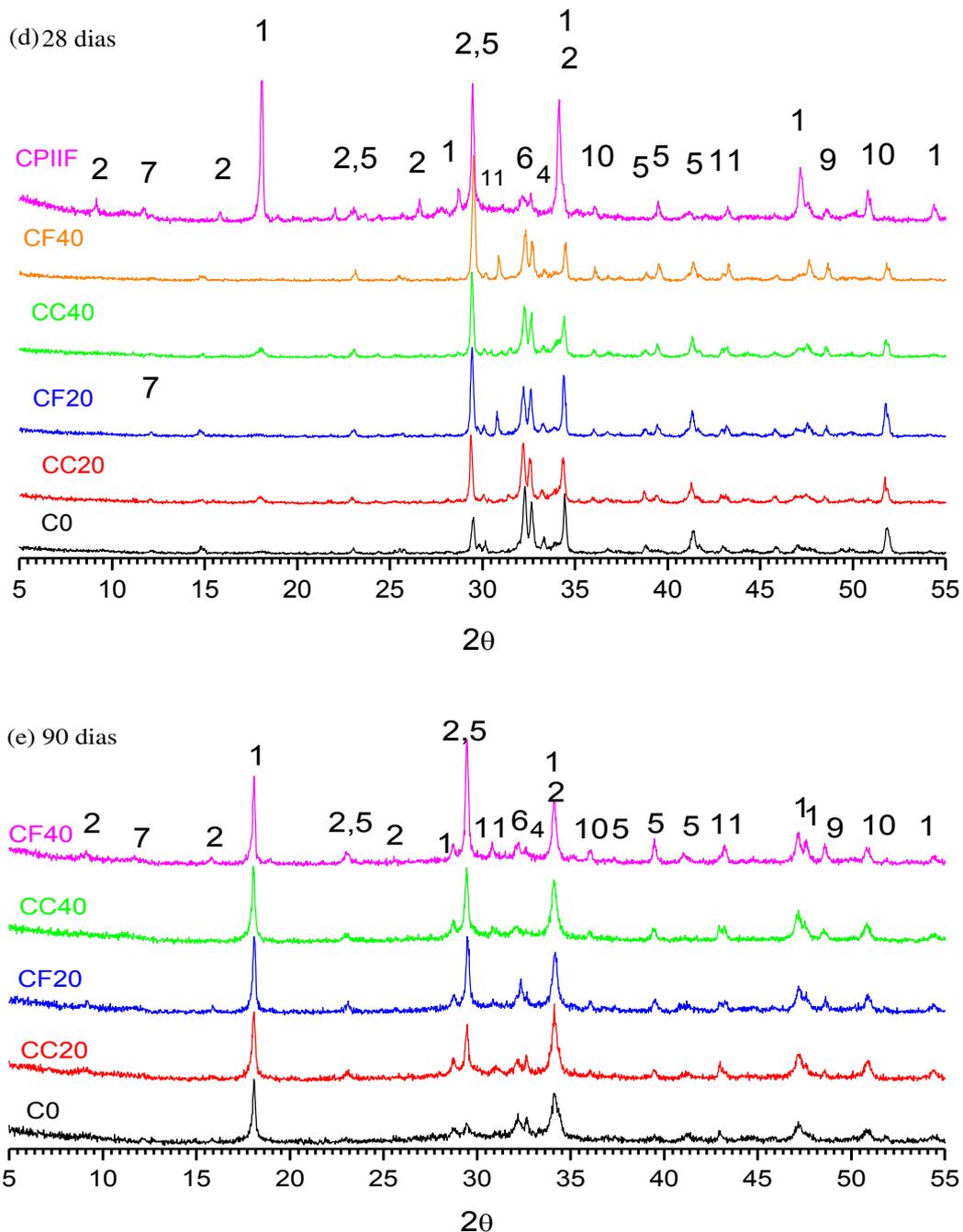


Figura 18 – Difratoograma das pastas estudadas, hidratadas a 7, 28 e 90 dias.
Legenda: 1- $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 2 - $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4, \text{SiO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$; 3 - C_3S ; 4- C_2S ; 5 - CaCO_3 ; 6 - $\text{Ca}_{1,5}\text{SiO}_{3,5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$; 7 - $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$; 8 - $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_{11,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 9 - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; 10 - $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2)$; e, 11 - $\text{Ca}(\text{MgFe})(\text{CO}_3)_4$.

A adição de cinza de Algaroba como material carbonático não alterou os compostos hidratados padrões para cimento Portland, comparativamente ao CII-F e aos cimentos com *filler* calcário, uma vez que foram identificados os principais compostos hidratados em sistemas cimentícios Portland, quais sejam (Figura 18): C-S-H, portlandita, carbonato de Etringita, bem como anidros de C_3S e C_2S ; identificadas através das fichas: $Ca(OH)_2$ (JCPDS 84-1263); $Ca_6Al_2(SO_4, SiO_4, CO_3)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ (JCPDS 41-1451); C_3S (JCPDS 41-1451); C_2S (JCPDS 33-0302); $CaCO_3$ (JCPDS 12-1937); $Ca_{1,5}SiO_{3,5} \cdot xH_2O$ (JCPDS 12-1937); $Ca_2SiO_4 \cdot 0,35H_2O$ (JCPDS 33-0360); $Ca_4Al_2O_6CO_3 \cdot 11H_2O$ (JCPDS 41-0221); $Ca_4Al_2O_6(CO_3)_{0,5}(OH)_{11,5} \cdot 5H_2O$ (JCPDS 41-0219); $Ca_2SiO_4 \cdot xH_2O$ (JCPDS 29-0373); $Ca_3(Si_3O_8(OH)_2)$ (JCPDS 83-1242); MgO (JCPDS 077-2364).

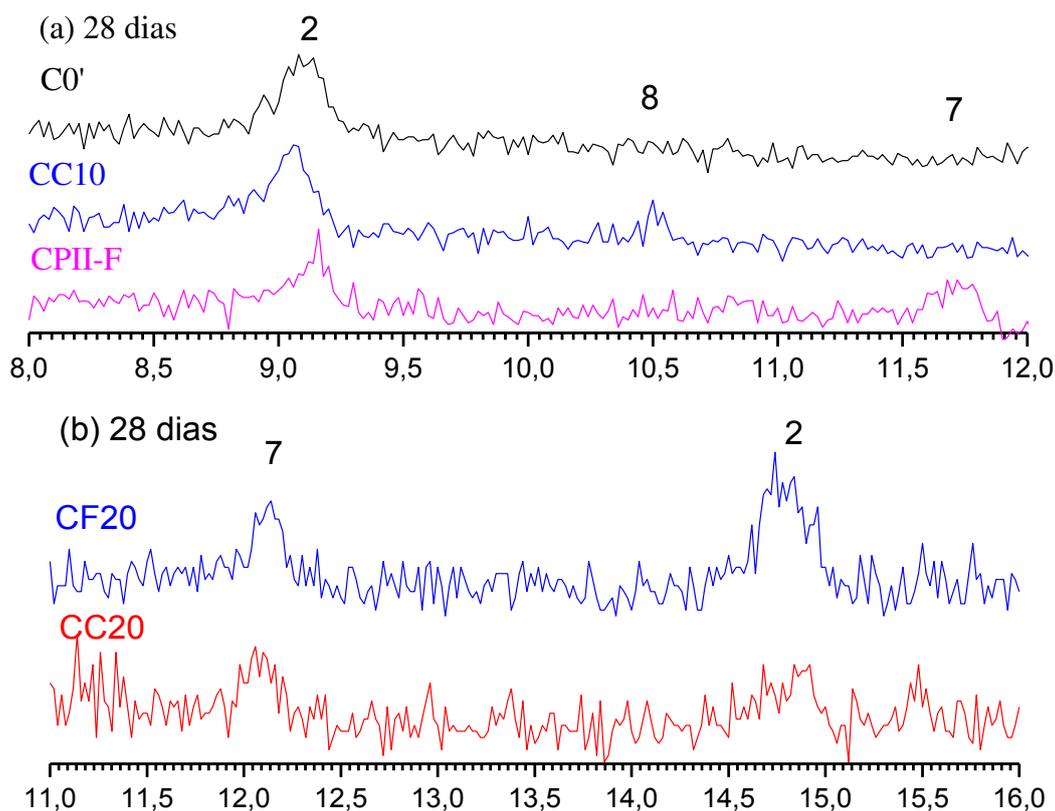
Em termos de C-S-H, alterações na cristalinidade no $Ca_{1,5}SiO_{3,5} \cdot xH_2O$ (pico 6) (Figura 18), $Ca_2SiO_4 \cdot xH_2O$ (pico 9) e $Ca_3(Si_3O_8(OH)_2)$ (pico 10) foram identificadas, provavelmente causadas pela influência dos teores de cálcio, sílica e álcalis no sistema de hidratação (Haas e Nonat, 2015; Lothenbach e Nonat, 2015).

Como esperado, em termos de comportamento de um *filler* calcário, as fases carboaluminatos (Bonavetti *et al.*, 2001; Dilnesa *et al.*, 2011; Adu-Amankwah *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2019) foram observadas no difratograma do cimento CII-F (pico 2 e 7) aos 28 e 90 dias (Figura 18), indicando que a metodologia de preparação, cura, paralisação da hidratação e análises dos sistemas hidratados estão coerentes. Salienta-se que, tanto o monocarboaluminato (pico 8), quanto o hemicarboaluminato (pico 7), foram identificados quando da hidratação aos 28 dias do cimento comercial CII-F.

Todavia, de uma forma geral, os cimentos laboratoriais com adição de cinza e *filler* não apresentaram a fase monocarboaluminato Figura 18. Entretanto, constatou-se a presença do hemicarboaluminato, pico 8, para o cimento produzido CC10 aos 28 dias de cura Figura 19(a), o que sugere que a cinza de Algaroba, por apresentar o carbonato de cálcio, favoreceu a formação dos carboaluminatos. O refino granulométrico dos grãos do clínquer para a produção desses cimentos laboratoriais tenha influenciado na reatividade de

hidratação do C_3A (menos íons de Al_2O_3 disponíveis), modificando as condições de formação dos carboaluminatos, tendo em vista que a relação Al_2O_3/SO_3 (Deschner *et al.*, 2012; Boháč *et al.*, 2014; Zajac *et al.*, 2014) e cinética de reação do calcário (Bonavetti *et al.*, 2001; Panesar, D. K. *et al.*, 2017; Sklivaniti *et al.*, 2017) influenciam diretamente no sistema.

Com o maior refinamento dos grãos e comparando os produtos hidratados entre os cimentos com adição de cinza de Algaroba e *filler* calcário observou-se que a fase hemicarboaluminato (pico7) está presente Figura 19(b) nos cimentos CC20 e CF20 aos 28 dias de hidratação e nos cimentos CC40 e CF40 Figura 19(b) aos 90 dias de hidratação. A Etringita (pico 2) foi identificada aos 90 dias de hidratação, demonstrando a sua estabilização na presença do carbonato de cálcio proveniente da cinza de Algaroba e *filler* calcário (Zajac *et al.*, 2018; Ma *et al.*, 2019).



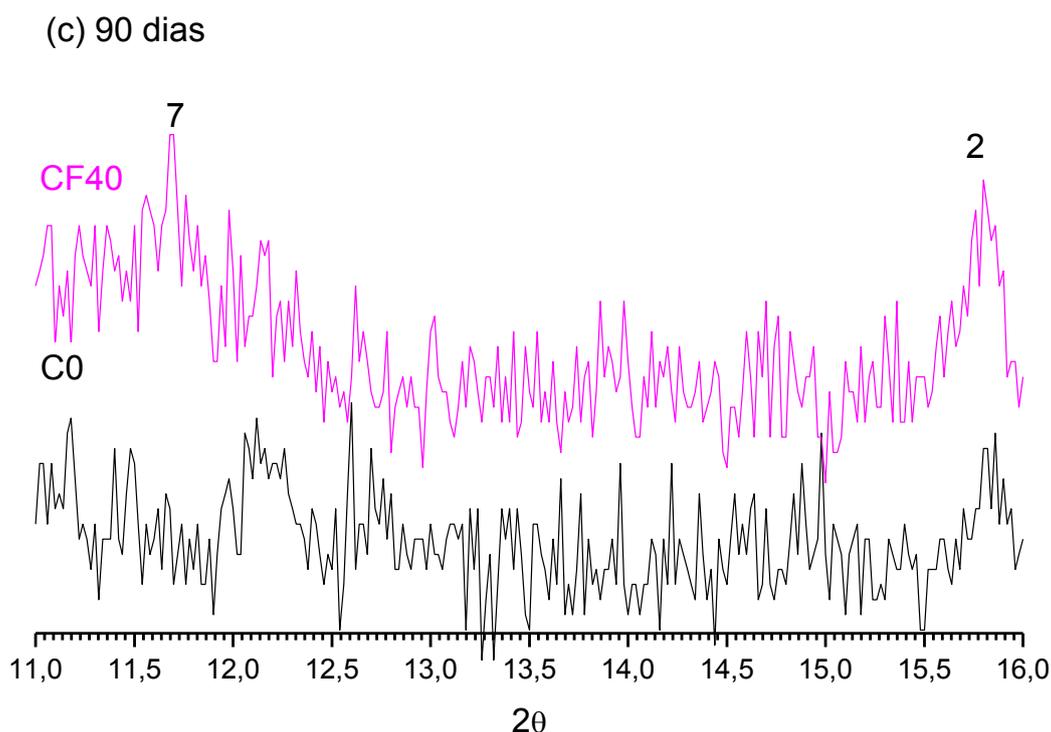
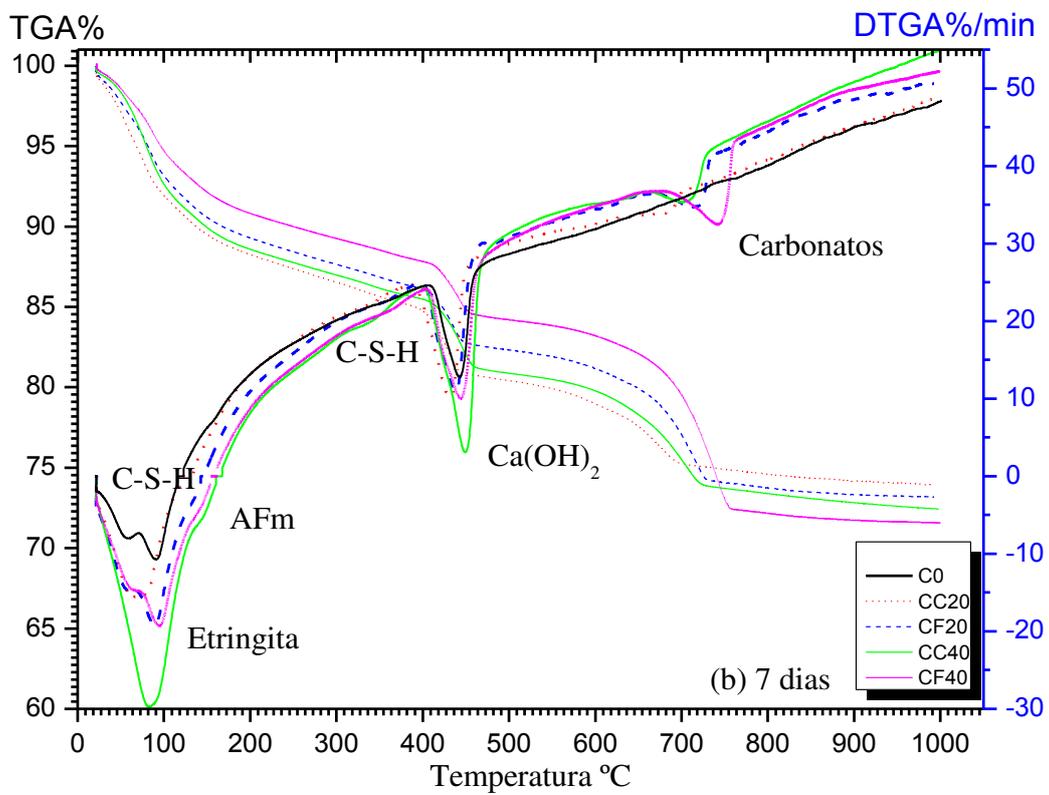
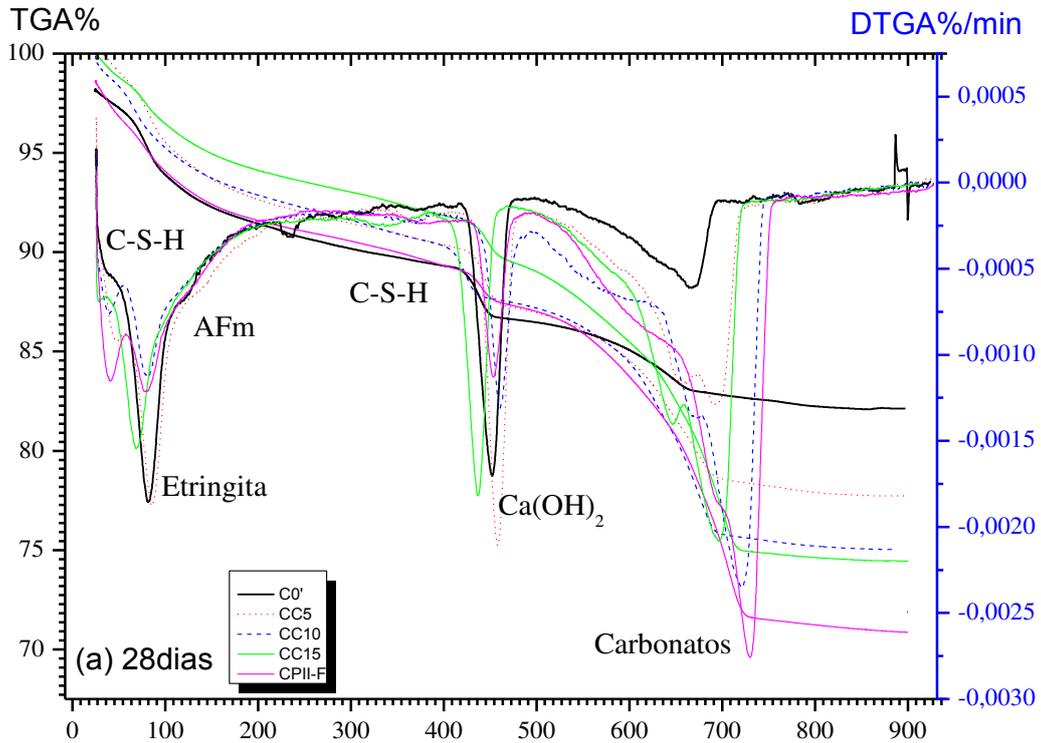


Figura 19 - Difratograma das pastas: (a) C0'; CC10 e CPlI-F, hidratadas a 28 dias (b) CC20 e CF20, hidratadas 28 dias (c) CC40 e CF40, hidratada a 90 dias. **Legenda:** 2- $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4, \text{SiO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$; 8- $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$; 9 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_{11,5}\text{H}_2\text{O}$.

Acredita-se que a variação na cinética de reação da formação das fases de hemicarboaluminato esteja diretamente relacionada com a lenta atividade química do calcário na hidratação (De Weerdt *et al.*, 2011; Adu-Amankwah *et al.*, 2017); todavia, a presença de potássio e magnésio na sua forma hidratada acelera a reação do calcário, dando prioridade ao hemicarboaluminato em detrimento ao monocarboaluminato (Zajac *et al.*, 2014).

4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTGA)

Os resultados das análises termogravimétricas, ATG/ATD, estão representados na Figura 20, como também os valores das perdas de massa para diversas temperaturas na Tabela 6.



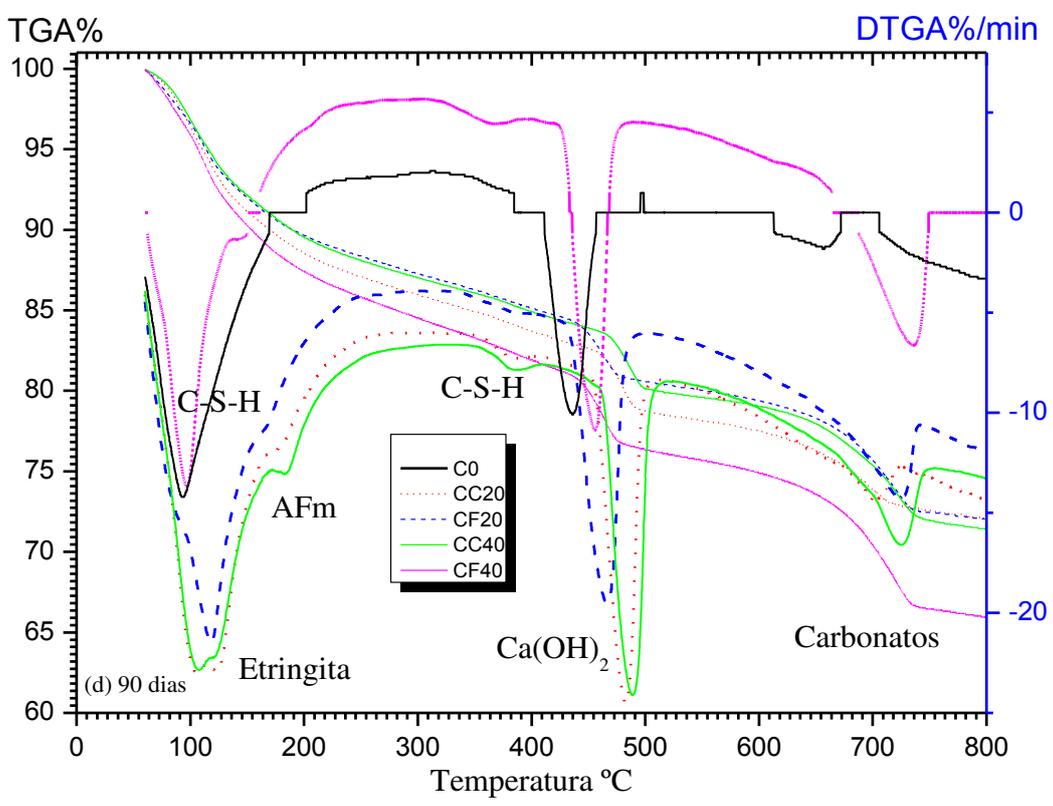
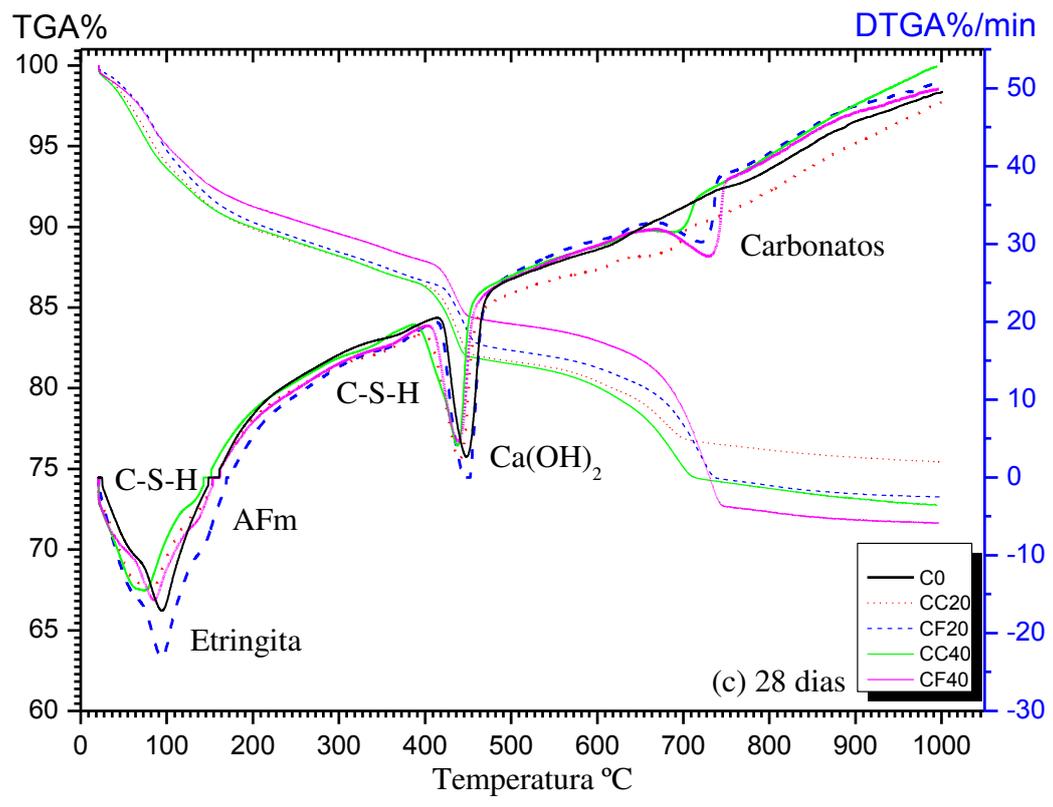


Figura 20 - Curvas termogravimétricas TGA e DTGA das pastas: (a) C0'; CC5; CC10; CC15 e CII-F, hidratadas aos 28 dias; (b) C0; CC20; CF20; CC40; CF40, hidratadas aos 7 dias; (c) C0; CC20; CF20; CC40; CF40, hidratadas aos 28 dias; (d) C0; CC20; CF20; CC40; CF40, hidratadas aos 90 dias.

Tabela 6 – Variação das perdas de massa aos 28 dias de hidratação.

Pastas 28 dias	Variações das perdas de massa (%) em temperaturas características (°C)				
	30-140	140-410	410-530	530-760	760-900
C0'	5,45	3,27	3,03	3,73	0,36
CC5	6,08	3,76	3,76	8,35	0,43
CC10	5,97	3,97	3,41	11,5	0,5
CC15	6,03	3,5	3,51	13,44	0,35
CII-F	5,90	3	2,7	15,08	0,59
Pasta 7dias	30-140	140-410	410-530	530-760	760-900
C0	9,11	5,93	5,27	2,19	0,80
CC20	9,06	6,33	4,75	6,63	0,86
CF20	8,21	5,65	4,31	9,83	0,91
CC40	9,07	5,65	5,37	8,68	1,12
CF40	7,03	5,26	4,16	13,79	0,92
Pastas 28 dias	30-140	140-410	410-530	530-760	760-900
C0	7,83	6,74	5,71	2,61	0,76
CC20	7,60	6,14	5,38	6,17	0,91
CF20	7,22	6,33	5,03	9,55	1,08
CC40	7,58	6,38	5,25	8,81	1,25
CF40	6,36	5,68	4,42	13,35	1,03
Pastas 90 dias	30-140	140-410	410-530	530-760	760-900
C0	5,73	6,70	4,32	4,58	0,47
CC20	8,21	9,01	6,09	7,58	0,51
CF20	7,40	8,25	5,48	9,81	0,41
CC40	7,18	8,67	5,77	10,01	0,56
CF40	9,01	10,22	6,94	12,62	0,55

Nas temperaturas de 80 °C, 145 °C, 195 °C, 430 °C e 705 °C, ocorreu a decomposição do C-S-H, Etringita, monossulfato (AFm), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e carbonatos, respectivamente, corroborando com a literatura (Taylor, 1997).

A cinza de Algaroba provocou alterações nos picos de C-S-H, tornando-os mais largos, com evidência no CC10, CC15, de semelhante forma o filler calcário nos cimentos CF20 aos 28 dias de hidratação Figura 20(a), Figura 20(b), e CC20 e CC40 aos 90 dias de hidratação Figura 20(c). Esse comportamento sugere a formação de uma estrutura química híbrida (C-S-H carbonatado) entre o carbonato de cálcio e o C-S-H, picos próximos a 100 °C (Bonavetti *et al.*, 2001; Sklivaniti *et al.*, 2017).

A presença da Etringita, temperaturas na faixa de 80 °C a 145 °C, na sua forma carbonatada aos 7 a 90 dias de hidratação corrobora com estudos realizados da influência de matérias carbonatado na estabilização da Etringita retardando sua decomposição em monossulfatos de cálcio. Esse efeito leva a melhorias na resistência mecânica, redução da porosidade e por consequência evolução da durabilidade dos produtos a base de cimento Portland (Dhandapani *et al.*, 2018; Ma *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2019; Yuli *et al.*, 2019). Com o enriquecimento da matriz cimentícia com carbonato de cálcio proveniente das adições levou a um aumento na temperatura do pico da Etringita e do monossulfato, a medida que o período de hidratação evolui. Aos 28 dias a decomposição da Etringita ocorreu em 90 °C, Figura 17(c), mas aos 90 dias a temperatura de decomposição evoluiu para 145 °C, Figura 17(d), proveniente da carbonatação das fases Etringita e monossulfato. (Bonavetti *et al.*, 2001; Adu-Amankwah *et al.*, 2017; Sklivaniti *et al.*, 2017).

No intervalo de 300 °C a 385 °C, o acréscimo da adição provocou maior perda de massa, Tabela 6, proveniente da decomposição de C-S-H, indicando que a presença da cinza melhorou a nucleação da fase C-S-H (Nakanishi *et al.*, 2016; Moon *et al.*, 2017; Sklivaniti *et al.*, 2017).

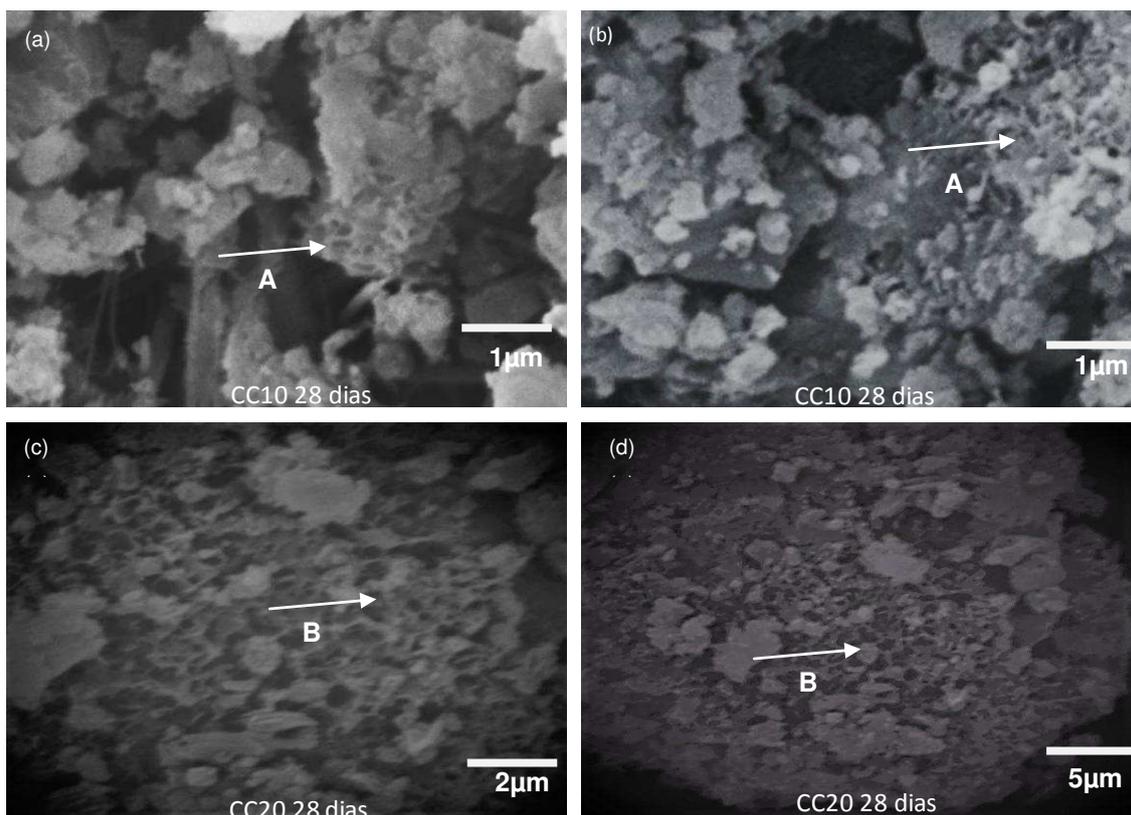
O hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se decompôs por volta dos 450 °C, observa-se picos endotérmicos semelhantes entre a cinza de Algaroba e o *filler* calcário, apresentando uma leve redução em relação a cimento laboratorial de referência C0, entretanto a presença da cinza provoca uma maior perda de massa na faixa de temperatura 410 °C a 530 °C, Tabela 6.

Por fim, a liberação de dióxido de carbono foi evidenciada pela formação de dois picos endotérmicos entre 620 °C e 710 °C, ligada à carbonatação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e à decomposição do CaCO_3 adicionado através da cinza e do *filler* calcário, onde a presença de picos endotérmicos mais preponderantes se observa nos cimentos formulados com carbonato de cálcio proveniente do *filler* calcário.

4.2.3 – Análise microestrutural

A

Figura 21(a) e (b) apresenta micrografias da pasta CC10, hidratadas 28 dias.



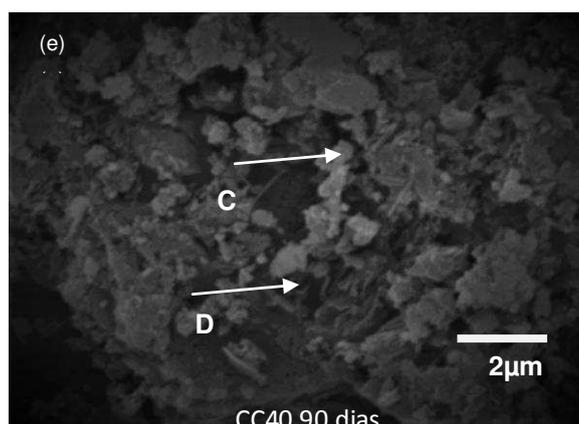


Figura 21 – Micrografias obtidas por MEV: (a) e (b) pasta CC10, hidratada aos 28 dias; (c) e (d) pasta CC20, hidratada aos 28 dias; (e) pasta CC40, hidratada aos 90 dia. **Legenda: A - C-S-H carbonatado, B – hemicarboaluminato, C – Etringita carbonatada, D – monossulfato de cálcio.**

A microestrutura do C-S-H carbonatado se altera da sua aparência de agulhas amorfas, para uma estrutura cristalizada de agulhas fundidas. A microestrutura do hemicarboaluminato,

Figura 21(c) e (d) foi observado no cimento CC20 hidratado aos 28 dias, apresentando uma estrutura com cavidade menores do que as exibidas no monossulfato de cálcio,

Figura 21(e), que também contém a micrografia da Etringita carbonatada após os 90 dias de hidratação. Pesquisadores observaram estruturas semelhantes ao estudar a hidratação de cimentos Portland com adição de carbonato de cálcio derivadas de cinza de biomassa ou rochas calcárias (Morandea *et al.*, 2014; Sklivaniti *et al.*, 2017).

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados alcançados, foi possível estabelecer conclusões, para cada parte do estudo segundo os objetivos propostos.

- Quanto às características químicas, a cinza de Algaroba (*Prosopis juliflora*) demonstrou ser um material carbonático promissor para uso como *filler* calcário em materiais cimentícios, uma vez que apresentou predominância de 77% de carbonato de cálcio e teor de álcalis dentro do padrão. Sua composição química é completamente ausente de sódio e a presença de oxido é irrisória.
- A amostra da cinza estuda possui condições favoráveis ao sistema cimentício, com densidade e granulometria semelhante ao cimento Portland.
- A granulometria do clínquer analisado demonstrou a necessidade de refinamento, através da otimização do processo de moagem. Contudo sua característica química é de conformidade com o cimento comercial sem adições.
- Análises de DRX indicaram a formação das principais fases hidratadas, constatando grande similaridade entres os cimentos com a dição de cinza e *filler* calcário e o cimento Portland comercial, do tipo CII-F.
- Em termos de reatividade química no sistema cimentício, a cinza de Algaroba evidenciou o potencial como *filler* calcário alternativo, uma vez que foram identificados os compostos hidratados padrões para cimento Portland nos sistemas cimentícios com adição da cinza, atuando inclusive na influência da formação da fase carboaluminato.
- A presença dos carbonatos de cálcio, nos cimentos laboratórios, proveniente da cinza de Algaroba e *filler* calcário demonstraram grande similaridade ao atuar no sistema cimentício, alterando a nucleação do C-S-H e estabilização da Etringita, observado através do ensaio de TGA aos 7, 28 e 90 dias de hidratação.
- As microestruturas das principais fases hidratadas foram modificadas ao nuclearem em sistemas cimentícios rico em carbonato de cálcio,

apresentando o C-S-H e Etringita carbonatados e hemicarboaluminato, nos cimentos com adição de cinza de Algaroba e *filler* calcário.

- A similaridade entre a cinza de Algaroba e o *filler* calcário demonstra a potencialidade do uso da cinza como material carbonático, favorável a produção de cimento Portland comercial CPII-F, reduzindo a emissão de CO₂, principal gás do efeito estufa e redução na degradação do solo pela extração de rochas calcárias.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A cinética das reações de hidratação do cimento Portland são complexa e facilmente influenciada por substâncias químicas adicionadas ao sistema cimentício. Portanto a comparação entre as mudanças físico-químicas e microestruturais das fases hidratadas devem ser estudadas na presença de materiais ricos em carbonatos de cálcio e pozolânicos.

- a) Realizar acompanhamento das reações de hidratação e nucleação de fases em função do calor de hidratação por calorimetria de condução isotérmica. Influência nas reações calorimétricas de hidratação, principalmente na fase de aceleração, em função do incremento de superfície para a nucleação do C-S-H.
- b) Acompanhar os tempos de início e fim de pega.
- c) Avaliar as distintas influências na composição iônica da dissolução nas características físico-química do C-S-H (relação cálcio/sílica), inclusive a influência na composição iônica da dissolução em termos de supersaturação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 11571, N. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). **Rio de Janeiro**, 1991.
- 11578, N. Cimento Portland Composto. **Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)**, 1991.
- ABNT, N. 5733. **Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR**, v. 5733, 1991.
- ADU-AMANKWAH, S.; ZAJAC, M.; STABLER, C.; LOTHENBACH, B.; BLACK, L. Influence of limestone on the hydration of ternary slag cements. **Cement and Concrete Research**, v. 100, p. 96-109, 2017.
- AGRELA, F.; CABRERA, M.; MORALES, M. M.; ZAMORANO, M.; ALSHAAER, M. 2 - Biomass fly ash and biomass bottom ash. In: DE BRITO, J. e AGRELA, F. (Ed.). **New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete**: Woodhead Publishing, 2019. p. 23-58. ISBN 978-0-08-102480-5.
- AL-KUTTI, W.; ISLAM, A. S.; NASIR, M. Potential use of date palm ash in cement-based materials. **Journal of King Saud University-Engineering Sciences**, 2017.
- BAN, C. C.; RAMLI, M. Properties of high calcium wood ash and densified silica fume blended cement. **International Journal of Physical Sciences**, v. 6, n. 28, p. 6596-6606, 2011.
- BAZZONI, A.; MA, S.; WANG, Q.; SHEN, X.; CANTONI, M.; SCRIVENER, K. L. The effect of magnesium and zinc ions on the hydration kinetics of C3S. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 11, p. 3684-3693, 2014.
- BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 12, p. 3764-3773, 2014.
- BERODIER, E. M. J. **Impact of the supplementary cementitious materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration**. 2015. ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE
- BOHÁČ, M.; PALOU, M.; NOVOTNÝ, R.; MÁŠILKO, J.; VŠIANSKÝ, D.; STANĚK, T. Investigation on early hydration of ternary Portland cement-blast-furnace slag–metakaolin blends. **Construction and Building Materials**, v. 64, p. 333-341, 2014.
- BONAVETTI, V. L.; RAHHAL, V. F.; IRASSAR, E. F. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 6, p. 853-859, 2001.

BOUBEKEUR, T.; BOULEKBACHE, B.; AOUDJANE, K.; EZZIANE, K.; KADRI, E.-H. Prediction of the durability performance of ternary cement containing limestone powder and ground granulated blast furnace slag. **Construction and Building Materials**, v. 209, p. 215-221, 2019.

ÇETIN, C.; ERDOĞAN, S. T.; TOKYAY, M. Effect of particle size and slag content on the early hydration of interground blended cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 67, p. 39-49, 2016.

CHEAH, C. B.; RAMLI, M. Mechanical strength, durability and drying shrinkage of structural mortar containing HCWA as partial replacement of cement. **Construction and Building Materials**, v. 30, n. 0, p. 320-329, 2012.

_____. The structural behaviour of HCWA ferrocement–reinforced concrete composite slabs. **Composites Part B: Engineering**, v. 51, n. 0, p. 68-78, 2013.

DE WEERDT, K.; HAHA, M. B.; LE SAOUT, G.; KJELLEN, K. O.; JUSTNES, H.; LOTHENBACH, B. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 3, p. 279-291, 2011.

DEBOUCHA, W.; LEKLOU, N.; KHELIDJ, A.; OUDJIT, M. N. Hydration development of mineral additives blended cement using thermogravimetric analysis (TGA): Methodology of calculating the degree of hydration. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 687-701, 2017.

DEMIRHAN, S.; TURK, K.; ULUGERGER, K. Fresh and hardened properties of self consolidating Portland limestone cement mortars: Effect of high volume limestone powder replaced by cement. **Construction and Building Materials**, v. 196, p. 115-125, 2019.

DESCHNER, F.; WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B.; SEUFERT, S.; SCHWESIG, P.; DITTRICH, S.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 10, p. 1389-1400, 2012.

DHANDAPANI, Y.; SAKTHIVEL, T.; SANTHANAM, M.; GETTU, R.; PILLAI, R. G. Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 136-151, 2018.

DILNESA, B.; LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; RENAUDIN, G.; MESBAH, A.; FILINCHUK, Y.; WICHSER, A.; WIELAND, E. Iron in carbonate containing AFm phases. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 3, p. 311-323, 2011.

EN, B. 197-1: 2011. **Cement, Composition, Specifications and Conformity Criteria for Common Cements**. London, England: British Standard Institution (BSI), 2011.

GALLUCCI, E.; ZHANG, X.; SCRIVENER, K. L. Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H). **Cement and Concrete Research**, v. 53, p. 185-195, 2013.

GIRÓN, R. P.; RUIZ, B.; FUENTE, E.; GIL, R. R.; SUÁREZ-RUIZ, I. Properties of fly ash from forest biomass combustion. **Fuel**, v. 114, n. 0, p. 71-77, 2013.

HAAS, J.; NONAT, A. From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling. **Cement and Concrete Research**, v. 68, p. 124-138, 2015.

HEWLETT, P. **Lea's chemistry of cement and concrete**. Butterworth-Heinemann, 2003. ISBN 0080535410.

HOSHINO, S.; YAMADA, K.; HIRAO, H. XRD/Rietveld analysis of the hydration and strength development of slag and limestone blended cement. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 4, n. 3, p. 357-367, 2006.

HUANG, W.; KAZEMI-KAMYAB, H.; SUN, W.; SCRIVENER, K. Effect of cement substitution by limestone on the hydration and microstructural development of ultra-high performance concrete (UHPC). **Cement and Concrete Composites**, v. 77, p. 86-101, 2017.

ILIĆ, B.; RADONJANIN, V.; MALEŠEV, M.; ZDUJIĆ, M.; MITROVIĆ, A. Study on the addition effect of metakaolin and mechanically activated kaolin on cement strength and microstructure under different curing conditions. **Construction and Building Materials**, v. 133, p. 243-252, 2017.

JUILLAND, P.; GALLUCCI, E.; FLATT, R.; SCRIVENER, K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 831-844, 2010.

KADRI, E.; AGGOUN, S.; DE SCHUTTER, G.; EZZIANE, K. Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration. **Materials and structures**, v. 43, n. 5, p. 665-673, 2010.

KALPOKAITĖ-DIČKUVIENĖ, R.; BALTUŠNIKAS, A.; LEVINSKAS, R.; ČĖSNIENĖ, J. Incinerator residual ash – Metakaolin blended cements: Effect on cement hydration and properties. **Construction and Building Materials**, v. 206, p. 297-306, 2019.

KAMINSKAS, R.; CESNAUSKAS, V.; KUBILIUTE, R. Influence of different artificial additives on Portland cement hydration and hardening. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 537-544, 2015.

KRISHNAN, S.; KANAUIA, S. K.; MITHIA, S.; BISHNOI, S. Hydration kinetics and mechanisms of carbonates from stone wastes in ternary blends with calcined clay. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 265-274, 2018.

LEA, F. M.; PETER, C. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 2004. ISBN 0750662565.

LOTHENBACH, B.; NONAT, A. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. **Cement and Concrete Research**, v. 78, Part A, p. 57-70, 2015.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244-1256, 2011.

MA, J.; YU, Z.; NI, C.; SHI, H.; SHEN, X. Effects of limestone powder on the hydration and microstructure development of calcium sulphoaluminate cement under long-term curing. **Construction and Building Materials**, v. 199, p. 688-695, 2019.

MACHNER, A.; ZAJAC, M.; BEN HAHA, M.; KJELLEN, K. O.; GEIKER, M. R.; DE WEERDT, K. Portland metakaolin cement containing dolomite or limestone – Similarities and differences in phase assemblage and compressive strength. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 214-225, 2017.

MATALKAH, F.; SOROUSHIAN, P.; UL ABIDEEN, S.; PEYVANDI, A. Use of non-wood biomass combustion ash in development of alkali-activated concrete. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 491-500, 2016.

MODOLO, R. C. E.; FERREIRA, V. M.; TARELHO, L. A.; LABRINCHA, J. A.; SENFF, L.; SILVA, L. Mortar formulations with bottom ash from biomass combustion. **Construction and Building Materials**, v. 45, n. 0, p. 275-281, 2013.

MOON, G. D.; OH, S.; JUNG, S. H.; CHOI, Y. C. Effects of the fineness of limestone powder and cement on the hydration and strength development of PLC concrete. **Construction and Building Materials**, v. 135, p. 129-136, 2017.

MORANDEAU, A.; THIÉRY, M.; DANGLA, P. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 153-170, 2014.

NAKANISHI, E. Y.; FRÍAS, M.; SANTOS, S. F.; RODRIGUES, M. S.; VIGIL DE LA VILLA, R.; RODRIGUEZ, O.; JUNIOR, H. S. Investigating the possible usage of elephant grass ash to manufacture the eco-friendly binary cements. **Journal of Cleaner Production**, v. 116, p. 236-243, 2016.

NBR, N. 45: Agregados—Determinação da Massa Unitária e do Volume de Vazios. **ABNT: Rio de Janeiro, Brazil**, 2006.

NICOLEAU, L. New calcium silicate hydrate network. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, n. 2142, p. 42-51, 2010.

PANESAR, D.; AQEL, M.; RHEAD, D.; SCHELL, H. Effect of cement type and limestone particle size on the durability of steam cured self-consolidating concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 175-189, 2017.

PANESAR, D. K.; AQEL, M.; RHEAD, D.; SCHELL, H. Effect of cement type and limestone particle size on the durability of steam cured self-consolidating concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 175-189, 2017.

POTLAND DE ALTO-FORNO, A. C. NBR 5735. **Rio de Janeiro**, 1991.

RICHARDSON, I. Model structures for C-(A)-S-H(I). **Acta Crystallographica Section B**, v. 70, n. 6, p. 903-923, 2014.

RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 137-158, 2008.

SCHÖLER, A.; LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; HAHA, M. B.; ZAJAC, M.; LUDWIG, H.-M. Early hydration of SCM-blended Portland cements: A pore solution and isothermal calorimetry study. **Cement and Concrete Research**, v. 93, 2017.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, Part A, p. 38-56, 2015.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651-665, 2011.

SEVELSTED, T. F.; SKIBSTED, J. Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ^{13}C , ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 71, p. 56-65, 2015.

SIDDIQUE, R. Utilization of wood ash in concrete manufacturing. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 67, n. 0, p. 27-33, 2012.

SKLIVANITI, V.; TSAKIRIDIS, P.; KATSIOTIS, N.; VELISSARIOU, D.; PISTOFIDIS, N.; PAPAGEORGIOU, D.; BEAZI, M. Valorisation of woody biomass bottom ash in Portland cement: A characterization and hydration study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 205-213, 2017.

SOYER-UZUN, S.; CHAE, S. R.; BENMORE, C. J.; WENK, H.-R.; MONTEIRO, P. J. M. Compositional Evolution of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Structures by Total X-Ray Scattering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 2, p. 793-798, 2012.

STANDARD, A. C150/C150M-12 (2012). **Standard specification for Portland cement**, 2012.

STARK, J.; MÖSER, B.; BELLMANN, F. Nucleation and growth of CSH phases on mineral admixtures. In: (Ed.). **Advances in Construction Materials 2007**: Springer, 2007. p. 531-538.

TAYLOR, H. F. **Cement chemistry**. Thomas Telford, 1997. ISBN 0727725920.

TAYLOR, H. W. 726. Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation at ordinary temperatures. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3682-3690, 1950.

WANG, D.; SHI, C.; FARZADNIA, N.; SHI, Z.; JIA, H. A review on effects of limestone powder on the properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 192, p. 153-166, 2018.

WANG, D.; SHI, C.; FARZADNIA, N.; SHI, Z.; JIA, H.; OU, Z. A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 659-672, 2018.

WANG, H.; WU, D.; MEI, Z. Effect of fly ash and limestone powder on inhibiting alkali aggregate reaction of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 210, p. 620-626, 2019.

YULI, W.; HANG, H.; XIAOXING, L. Influences of aggregate micro fines on the packing of fresh mortar and the performances of mortar. **Composites Part B: Engineering**, v. 164, p. 493-498, 2019.

ZAJAC, M.; DURDZINSKI, P.; STABLER, C.; SKOCEK, J.; NIED, D.; BEN HAHA, M. Influence of calcium and magnesium carbonates on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of metakaolin containing composite cements. **Cement and Concrete Research**, v. 106, p. 91-102, 2018.

ZAJAC, M.; ROSSBERG, A.; LE SAOUT, G.; LOTHENBACH, B. Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 46, p. 99-108, 2014.