UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

ALDA RENATA DOS SANTOS MARTINHO CAPELO

Cimento à base de óxido de magnésio e cinza da casca do arroz

Pirassununga

2021

ALDA RENATA DOS SANTOS MARTINHO CAPELO

Cimento à base de óxido de magnésio e cinza da casca do arroz

VERSÃO CORRIGIDA

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais voltados à Agroindústria.

Orientador: Dr. João Adriano Rossignolo
Coorientador: Dr. Gonzalo Mármol de los Dolores.

Pirassununga

2021

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C238c Capelo, Alda Renata dos Santos Martinho
 Cimento à base de óxido de magnésio e cinza da
casca do arroz / Alda Renata dos Santos Martinho
Capelo ; orientador João Adriano Rossignolo ;
coorientador Gonzalo Màrmol. -- Pirassununga, 2021.
96 f.

 Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade
de Zootecnia e Engenharia de Alimentos,
Universidade de São Paulo.

 1. Pozolana. 2. Alcalinidade. 3. Sílica reativa.
4. CCA. 5. Cimento magnesiano. I. Rossignolo, João
Adriano , orient. II. Màrmol, Gonzalo , coorient.
III. Título.

Dedicatória

À Deus pelo dom da vida e aos meus pais que foram os meus maiores incentivadores e que me ensinaram a colocar sempre Deus em primeiro lugar.

Agradecimentos

Agradeço á Deus pelo seu imenso amor e por ter-me dotado de capacidade, habilidade e inteligência.

Aos meus pais João e Lúcia pelo apoio incondicional, por terem abraçado comigo esta empreitada, por serem o meu porto seguro.

As minhas irmãs Angela e Macaia pela amizade amor e carinho.

Ao prof. Dr. João Adriano Rossignolo pela orientação, amizade ensinamento, paciência e apoio no desenvolvimento do trabalho.

Ao Dr. Gonzalo Mármol de los Dolores pela orientação, amizade, ensinamento, paciência e apoio no desenvolvimento do trabalho.

À Universidade de São Paulo e a Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos pela oportunidade.

Ao Programa de Engenharia e Ciência de Materiais e ao Serviço de Pós-Graduação, especialmente a Maria Cécilia, Erica, Kefilin por todo o suporte.

A Universidade Virtual do Estado de São Paulo (UNIVESP) pela oportunidade da bolsa de estudos concedida.

Ao Laboratório de Construções e Ambiência e a todos os grandes amigos que estiveram comigo neste período Adriana, Arash, Camilo, Christian, Carlos Fábulo, Gabriela, Jennifer, Kátia, Letícia, Maria Júlia, Marzieh, Márcia, Lorena, Rafael, Romulo, Taís, Tido, Zaqueu.

Aos técnicos Diego, Mariana e Josiane pelo suporte e ao professor Gelson da Conceição pela amizade e ensinamentos.

As grandes amigas Bárbara, Chiara, Cintia, Isilda, Japhette, Jocelma, Maria
das Dores, Natália.

A minha segunda família, o Movimento dos Focolares, pelo apoio, amor,
irmandade e orações.

A todos que de certa forma fizeram parte dessa caminhada.

EPÍGRAFE

“O fracasso jamais me vencerá se
a minha decisão de vencer for
suficientemente forte”

KEHOE

RESUMO

CAPELO, A.R.S.M. **Cimento à base de óxido de magnésio e cinza da casca do arroz**, 2021. 96f. Dissertação, Universidade de São Paulo, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Pirassununga, SP, 2021.

Em certas aplicações técnicas, as fibras celulósicas são usadas em matrizes cimentícias para a produção de compósitos. No entanto, sua utilização é limitada devido à precoce degradação causada pela elevada alcalinidade do meio, quando a matriz é a base de cimento Portland. Deste modo, a presente pesquisa avaliou como solução alternativa a reação da sílica originária da cinza da casca do arroz (CCA) em presença do óxido de magnésio (MgO), para a produção de cimento magnésiano de reduzida alcalinidade. Foram produzidas cinzas com diferentes tratamentos térmicos, diferindo nas temperaturas de 500, 550, 600 e 650 °C e submetidas a uma avaliação inicial da pozolanicidade por meio da condutividade elétrica. Foram preparadas pastas com formulação 50% MgO-50% CCA, expostas a cura térmica em diferentes idades, sobre as quais se realizaram as análises de difratometria de raios X (DRX), termogravimetria (TG) e avaliação do pH. Com a cinza de maior reatividade foram produzidas pastas em 3 formulações (60% MgO-40% CCA, 70% MgO-30% CCA e 80% MgO-20% CCA). Por fim, se moldaram corpos de prova cilíndricos e submetidos ao ensaio de compressão axial. A cinza produzida a 500 °C foi a que se mostrou mais reativa, com condutividade elétrica final de 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e perda de massa residual de 82,11%, na idade inicial, o que se refletiu na maior formação do composto MSH pela presença da região mais amorfa e menor pH, (entre 9,62 e 9,94) ao longo do tempo. Os resultados do ensaio de compressão axial mostram de modo geral que não houve diferença estatística na resistência mecânica entre a CCA 500 e SA. Com valores de 19,02 15,90 MPa respectivamente, para a formulação 50% MgO-50% CCA.

Palavras-chave: Pozolana, alcalinidade, sílica reativa, CCA, cimento magnésiano.

ABSTRACT

CAPELO, A.R.S.M. **Cement based on magnesium oxide and rice husk ash.** 2020. 96f. M.Sc. Dissertation, Universidade de São Paulo, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Pirassununga, SP, 2021.

In certain technical applications, cellulosic fibers are used in cementitious matrices to produce composites. However, its use is limited due to the early degradation caused by the high alkalinity of the medium, when the matrix is based on Portland cement. Thus, the present research evaluated as an alternative solution the reaction of silica originating from rice husk ash (CCA) in the presence of magnesium oxide (MgO), for the production of low alkalinity magnesian cement. Ashes were produced with different heat treatments, differing at temperatures of 500, 550, 600 and 650 °C and submitted to an initial evaluation of pozzolanicity by means of electrical conductivity. Pastes were prepared with a 50% MgO-50% CCA formulation, exposed to thermal curing at different ages, on which X-ray diffractometry (DRX), thermogravimetry (TG) and pH evaluation were analyzed. With the highest reactivity ash, pastes were produced in 3 formulations (60% MgO-40% CCA, 70% MgO-30% CCA and 80% MgO-20% CCA). Finally, cylindrical specimens were molded and submitted to the axial compression test. Ash produced at 500 °C was the most reactive, with final electrical conductivity of 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and loss of residual mass of 82.11% at initial age, which was reflected in the greater formation of the MSH compound by the presence of the more amorphous region and lower pH, (between 9.62 and 9.94) over time. The results of the axial compression test show, in general, that there was no statistical difference in mechanical strength between CCA 500 and SA. With values of 19.02 to 15.90 MPa, respectively, for the 50% MgO-50% CCA formulation.

Keywords: Pozzolana, alkalinity, reactive silica, CCA, magnesian cement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1 - Esquema simplificado da produção do cimento Portland.....	20
Figura 3. 2: Desenvolvimento do cenário sustentável	21
Figura 3. 3 - Produção de arroz á nível global	29
Figura 4.1 - Fluxograma experimental	37
Figura 4.2 - Casca do arroz para a pré queima.	38
Figura 5.1- Distribuição granulométrica da CCA antes e após a moagem.	48
Figura 5.2 - Distribuições granulométricas discretas da matéria prima	49
Figura 5.3 - Difrátogramas de raios X da cinza da casca do arroz (CCA).	54
Figura 4.5 - Difrátograma de raios X da microssilica ativa (SA)	55
Figura 5.5 – Medidas de condutividade elétrica em função do tempo para soluções de hidróxido de cálcio e cinzas.....	56
Figura 5.6- Difrátogramas de raios X das pastas a base de MgO com SA e CCA curadas aos de 1, 2 e 3 dias.	58
Figura 5.7 - Difrátogramas de raios X das pastas a base de MgO com SA e CCA curadas aos 5, 10, 20 e 30 dias.	60
Figura 5.8 – Parte dos difratogramas das pastas que mostra o pico principal da fase MSH.	61
Figura 5.9 – Curvas termogravimétrica DTG e TG das pastas a base de MgO com SA e CCA, curadas aos 5,10 e 20 dias.	62
Figura 5.10 – Curvas da calorimetria do fluxo de calor e calor acumulado em função do tempo.....	65
Figura 5.11 - Representação gráfica do pH das pastas.....	67
Figura 5.12 - Difrátogramas de raios X das amostras com formulação 60-40. 68	
Figura 5.13 – Parte dos difratogramas das pastas que mostra o pico principal da fase MSH da formulação 60-40.....	69
Figura 5.14 - Difrátogramas de raios X das amostras com formulação 70-30. 70	
Figura 5.15 - Parte dos difratogramas das pastas que mostra o pico principal da fase MSH da formulação 70-30.....	71
Figura 5.16 - Difrátogramas de raios X das amostras com formulação 80-20. 72	
Figura 5.17 - Parte dos difratogramas das pastas que mostra o pico principal da fase MSH da formulação 80-20.....	73

Figura 5.18 - Representação gráfico do pH das formulações.....	74
Figura 5.19 - Curvas termogravimétrica DTG e TG das pastas formulações: 60-40 e 70-30.	77
Figura 5.20 - Tensão máxima 7 dias com e sem cura termica da formulação 50-50.	78
Figura 5.21 - Tensão máxima aos 7 dias com e sem cura térmica da formulação 60-40.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Temperatura de queima e aplicações do MgO	25
Tabela 3.2 - Quantidade de cinza e sílica de alguns cereais	32
Tabela 4.1 - Informações sobre os diâmetros e as massas utilizadas de cada tipo de bola.	37
Tabela 4.2 - Formulações para o ensaio de compressão axial	43
Tabela 4.3 - Resumo das idades para as análise e ensaio mecânico.....	43
Tabela 5.1 – Resumo da granulometria das cinzas	47
Tabela 5.2 - Diâmetro equivalente de MgO, calcário, SA e CP V-ARI	47
Tabela 5.3 - Caracterizações químicas medidas de pH e perda ao fogo	50
Tabela 5.4 - Perda de massa indicada pelos picos característicos do DTG	62
Tabela 5.5 - Perda de massa indicada pelos picos característicos do DTG.....	62
Tabela 5.6 - Valores de pH das pastas	66
Tabela 5.7 - Valores de pH das pastas das diferentes formulações: 60-40 70-30 e 80-20	73
Tabela 5.8 - Perda de massa indicada pelos picos característicos do DTG da formulação 60-40	74
Tabela 5.9 - Perda de massa indicada pelos picos característicos do DTG da formulação 70-30	75
Tabela 5.10. Valores médios de tensão e desvios padrão do controle (CP V ARI) e das formulações a base de MgO: 50-50 e 60-40	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação brasileira de normas técnicas

ASTM – *International American Society for Testing and Materials*

CCA – Cinza da casca do arroz

MSH – Silicato de magnésio hidratado

FAO – Organização da Nações Unidas para Alimentação e Agricultura

SA – Microssilica ativa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivo Geral	19
2.2. Objetivos específicos	19
3. REVISÃO DE LITERATURA	20
3.1. A Construção civil e seus impactos ambientais	20
3.2. Cimento Portland e seus impactos ambientais	21
3.2.1. Inovação no setor cimentício	23
3.3. Óxido de magnésio como fonte alternativa de produção de cimento.....	24
3.3.1. Óxido de magnésio e sílica ativa	26
3.4. Subprodutos agroindustriais incorporados na construção civil	27
3.4.1. Adições minerais.....	27
3.4.2. O valor agregado às cinzas.....	29
3.4.3. Finura e perfil granulométrico das cinzas	29
3.4.4. Cinza da casca do arroz	30
3.5. Materiais compósitos	34
3.5.1. Fibras vegetais e suas aplicações	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1. Materiais	36
4.2. Métodos	36
4.2.1. ETAPA 1	37
4.2.1.1. Produção da CCA	37
4.2.1.2. Caracterização física e química do material	38
4.2.1.3. Moagem da CCA	38
4.2.1.4. Composição química e perda ao fogo (PF)	39
4.2.1.5. Análise de pH.....	40
4.2.1.6. Difractometria de raios X (DRX) da matéria-prima	40
4.2.1.7. Determinação da pozzolanicidade	41
4.2.1.7.1. Preparação das pastas com sílica ativa e cinzas da casca do arroz formulação 50-50	41
4.2.1.8. Difractometria de raios X (DRX) das pastas	42
4.2.1.9. Termogravimetria.....	42

4.2.1.10. Calorimetria.....	42
4.2.2. ETAPA 2	43
4.2.1. Preparação das pastas com diferentes formulações	43
4.2.2. Difractometria de raios X (DRX) das pastas das diferentes formulações	43
4.2.3. Termogravimetria das pastas com diferentes formulações.....	43
4.2.4. Análise do pH das pastas com diferentes formulações	44
4.2.5. Ensaio mecânico de resistência a compressão axial.....	44
4.2.6. Análises estatísticas	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1. ETAPA 1	46
5.1.1. Caracterização física e química	46
5.1.1.1. Distribuição do tamanho de partículas.....	46
5.1.1.2. Composição química medidas de pH e perda ao fogo (PF).....	50
5.1.1.3. Análise do pH das matérias primas	52
5.1.1.4. Análise dos difratogramas de raios X das cinzas e sílica	53
5.1.1.5. Avaliação da pozolanicidade.....	55
5.1.1.6. Análises dos difratogramas de raios X (DRX) das pastas a base de MgO com SA e CCA formulação 50-50	57
5.1.1.7. Análise termogravimétrica das pastas	61
5.1.1.8. Calorimetria.....	64
5.1.1.9. Resultados das medidas de pH das pastas	66
5.1.1.10. Considerações parciais.....	67
5.2. ETAPA 2	67
5.2.1. Análise dos difratogramas de raios X das pastas com formulações: 60-40, 70-30 e 80-20	68
5.2.2. Resultado das medidas de pH das pastas das formulações: 60-40, 70-30 e 80-20.....	73
5.2.3. Análise termogravimétrica das pastas formulações 60-40 e 70-30.....	75
5.2.4. Análise do ensaio mecânico de resistência a compressão axial.....	78
6. CONCLUSÕES	82
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

1. INTRODUÇÃO

Resíduos e subprodutos oriundos de diversos setores, especialmente os da agroindústria, têm sido fortes aliados como matéria-prima para o desenvolvimento de materiais e produtos sustentáveis. Desta forma cresce o leque de pesquisas voltadas ao desenvolvimento de materiais, que sejam ambientalmente amigáveis, economicamente viáveis e com desempenho adequado ao uso. Enquadram-se neste leque os materiais de construção com potencial uso para substituição do cimento Portland (THOMAS, 2018).

O Cimento Portland é o produto da construção civil mais utilizado. A sua produção contribui muito para o efeito estufa causador de sérios problemas ambientais. Para substituí-lo parcialmente ou totalmente, são utilizados de preferência materiais que contenham em sua composição o silício (Si) ou alumínio (Al), pois em presença de água reagem com o hidróxido de cálcio e formam produtos cimentícios (SIDDIQUE et al., 2016; THOMAS, 2018; WANG, NOGUCHI, NOZAKI, 2019).

Nas últimas décadas, a literatura tem sido contemplada com pesquisas que evidenciam as cinzas da cana-de-açúcar e da casca do arroz como adições minerais com caráter pozolânico (MUTHADHI, KOTHANDARAMAN, 2010; FRÍAS, VILLAR, SAVASTANO, 2011; RODRIGUES, 2012; TASHIMA et al., 2014; KIZHAKKUMODOM VENKATANARAYANAN, RANGARAJU, 2015; MORAES et al., 2015; FERNANDES et al., 2016; KAZMI et al., 2016; KUMAR, GUPTA, 2016; LE, LUDWIG, 2016; LYRA et al., 2019). As mesmas correspondem a dois subprodutos da agroindústria, com alto teor de sílica em sua constituição. Estudos afirmam que materiais de caráter pozolânico como cinzas volantes e sílica ativa reduzem substancialmente o consumo de cimento Portland. A utilização de resíduos agroindustriais em uma matriz cimentícia, além de melhorar as propriedades de seus produtos contribui para uma indústria construtiva mais sustentável (MÁRMOL et al., 2016a; CHEN et al., 2017; ROSSIGNOLO et al., 2017; PRASARA-A, GHEEWALA, 2018).

Assim como os resíduos agroindustriais, as fibras naturais são uma aposta para o aumento da resistência a tração dos compósitos. Porém suas propriedades mecânicas em ambientes alcalinos decaem, pois a degradação acontece tanto no interior quanto no exterior das fibras lignocelulósicas. A quantidade de Ca(OH)_2 e a alcalinidade da matriz do cimento Portland são

responsáveis pela agressão de álcalis (ARDANUY, CLARAMUNT, TOLEDO FILHO, 2015; WEI, MA, THOMAS, 2016).

Uma das possibilidades que se usa para atenuar esse feito é a substituição parcial do Portland por um material ou cimento de baixa alcalinidade. Além da elevada alcalinidade do cimento Portland, ocorre grande demanda energética para a produção do mesmo, devido aos elevados valores de temperaturas necessárias. Visa-se reduzir essa demanda pelos negativos reflexos ambientais e altos custos econômicos (APRIANTI et al., 2015; KAJASTE; HURME, 2016; JIA et al., 2017; MÁRMOL; SAVASTANO, 2017).

A temperatura de queima para obtenção da cinza da casca do arroz (CCA), é inferior à do cimento Portland. Com a incineração inspecionada da casca do arroz é possível chegar-se à eficiência energética e ter-se um material com elevado teor de sílica reativa, capaz de substituir parcialmente o cimento Portland (TASHIMA et al., 2012; JAMIL et al., 2013; ROSSIGNOLO et al., 2017).

Tal como a CCA os cimentos à base Óxido de magnésio (MgO) isentos de clínquer, são aliados na redução do uso do cimento Portland e consequentemente na redução dos impactos causados pelo mesmo. O cimento à base de MgO possui quantidades quase que insignificantes de cálcio. Com isso passa a ser interessante para possível combinação com materiais que necessitam de um meio menos alcalino, como os compósitos de fibras vegetais (UNLUER; AL-TABBAA, 2015; MÁRMOL; SAVASTANO, 2017).

Para a produção do cimento à base de MgO as temperaturas necessárias para calcinação da magnesita são menores que 750 °C, significativamente inferiores à do processamento do clínquer. Assim, o MgO alia-se aos aglomerantes construtivos com economia de energia e diminuição no consumo de cimento Portland (VANDEPERRE; AL-TABBAA, 2007; DUNG et al., 2019; HAY; CELIK, 2019). A diminuição no consumo do cimento Portland implicará na redução da matéria prima inerente a sua produção e na emissão do dióxido de carbono (CO₂). Os novos ligantes cimentícios e adições conferem aos cimentos diversas potencialidades e inovam a indústria construtiva (UNLUER; AL-TABBAA, 2015; APRIANTI S, 2017; ROSELLÓ et al., 2017).

Assim, entende-se por cimentos compostos a composição em que ocorre a substituição parcial ou total do cimento Portland, pelos subprodutos de resíduos industriais ou agrícolas. Essa combinação deve sempre permitir a

formação de compostos com propriedades aglomerantes. Gerar com o decorrer do tempo em solução aquosa, os mesmos produtos de hidratação presentes na reação do Portland. As pozolanas quando adicionadas ao Portland possuem essa peculiaridade (TASHIMA et al., 2012; APRIANTI S, 2017).

As pozolanas reagem quimicamente com o hidróxido de cálcio ou portlandita (Ca(OH)_2), liberado no formato cristalino durante a hidratação dos principais compostos cimentícios. Os silicatos de cálcio (C_3S , C_2S) e os aluminatos de cálcio (C_3A ; C_4AF) reagem com a água e formam o gel silicato de cálcio hidratado (CSH). O processo dá lugar a reação pozolânica que auxilia na produção dos géis de silicatos, aluminatos e silico-aluminatos de cálcio (CSH, CAH e CASH) (RODRIGUES, 2012; A. M. NEVILLE; J. J. BROOKS, 2013; MÁRMOL; SAVASTANO, 2017).

De um modo geral, a adição de materiais pozolânicos na preparação de pastas, argamassas e concretos proporciona melhorias na resistência mecânica. A reação pozolânica possibilita o consumo do Ca(OH)_2 gerado, permite maior tempo de trabalhabilidade ao composto no estado fresco, acresce a resistência a ataques químicos como a permeabilidade de cloretos, que por sua vez aumenta a durabilidade e resistência do composto endurecido (TASHIMA et al., 2012; HOT et al., 2015; A.M. NEVILLE, 2016).

A reação química de hidratação do óxido de cálcio (CaO) em presença de água gera o Ca(OH)_2 . Os cimentos a base de MgO têm como principal componente o magnésio (Mg). A reação de hidratação do MgO com a água origina o hidróxido de magnésio Mg(OH)_2 com fase totalmente cristalina, assim como o Ca(OH)_2 . A reação da sílica com o cimento a base de MgO parte do mesmo princípio da reação pozolânica (MO; DENG; TANG, 2010; WALLING; PROVIS, 2016).

O ácido silicoso (HSiO_3), produto de hidratação do dióxido de silício (SiO_2) reage com o Mg(OH)_2 e permite a formação da fase não cristalina, ou seja, forma o silicato de magnésio hidratado na forma de gel (MHS). O gel ou massa viscosa com capacidade aglutinante é de suma importância nos materiais cimentícios, porque forma uma matriz de menor alcalinidade. Assim, os materiais que quando combinados auxiliam na formação de géis dessa natureza não devem ser menosprezados (ZHANG; CHEESEMAN; VANDEPERRE, 2011b; SZCZERBA

et al., 2013; JIN; AL-TABBAA, 2014; WALLING; PROVIS, 2016; MÁRMOL; SAVASTANO, 2017).

Materiais alternativos com potencial pozolânico podem ser promissores, apresentam viabilidades para aplicação em compósito. Até o momento são comprovadas de maneira isolada as propriedades físico-mecânicas do MgO e da CCA (MAKUL; AGRAWAL, 2010; MO; DENG; TANG, 2010; TASHIMA et al., 2012; SORE et al., 2016; BERNARD et al., 2017; DE; DOLORES, 2017).

Necessitam-se, no entanto, estudos que unifiquem as propriedades físico-mecânicas do MgO e da CCA para obter-se um cimento com uma alcalinidade baixa. Que permitirá a expansão do uso das fibras celulósicas em matriz de fibrocimento, que têm seu desempenho limitado pela elevada alcalinidade em matriz de cimento Portland.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

A presente pesquisa teve como objetivo o desenvolvimento e avaliação do cimento á base de óxido de magnésio e cinza da casca do arroz, como potencial substituto do cimento Portland em materiais cimentícios.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a temperatura de queima e tempo de moagem para gerar uma cinza mais reativa e otimizar as porcentagens de MgO e cinza;
- Avaliar o desempenho físico e mecânico das pastas cimentícias a partir de diferentes concentrações de MgO e cinza da casca do arroz (CCA).

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. A Construção civil e seus impactos ambientais

O homem foi capaz de transformar o seu habitat pelas técnicas construtivas e isso promoveu uma exploração desenfreada e desajustada dos recursos naturais. Com o conhecimento técnico-científico, o homem conscientizou-se de que o quesito bem-estar engloba também a preservação do meio ambiente. Muitos estudos focam-se no uso consciente dos recursos naturais, promovem políticas de redução e melhor gerenciamento dos resíduos gerados (DOYLE; HAVLICK, 2010).

A construção civil é um dos grandes setores com produções bem pautadas e visíveis desde os primórdios das civilizações. É o âmago para que surjam as estruturas. Apesar do grande contributo econômico e social, parte das atividades construtivas muito contribui para os impactos ambientais. A indústria construtiva sobressai-se no gasto de matéria-prima, é a que mais se serve dos recursos naturais para seus processos (DOYLE; HAVLICK, 2010; MILLER; PACCA; HORVATH, 2018).

Da matéria-prima extraída da natureza 60% é direcionada a construção civil, como consequência os impactos são visíveis. Recai sobre o setor grande parte da emissão do gás CO₂ com uma contribuição aproximada de 385 toneladas. Do total de emissões 6,2% é proveniente da indústria produtora de aço, mais de 16% da sua produção é destinado ao setor construtivo (DONG; NG, 2015; HONG et al., 2015; CHOI et al., 2016).

Simultaneamente a questão acima referida está o alto consumo de energia. Acontece que muitos materiais tidos com pouca significância, acabam por ter grande contribuição no consumo energético pelo seu processamento. Pelo longo período das atividades do setor, colabora-se massivamente com a poluição, e o impacto ambiental causado é significativo e visível. Isso se reflete no aquecimento global (DONG; NG, 2015; HONG et al., 2015).

A urbanização e seus grandes edifícios em funcionamento elevaram o consumo de energia e emissões de CO₂. Atenta-se a atenuação de emissões do CO₂ ainda na fase de projetos, com reflexão na etapa de execução. Essa prática possibilita de certa forma uma significativa redução dos impactos ambientais atribuídos à construção civil. Dentre outras questões, o aquecimento global, crise

energética, esgotamento de ozônio, perfazem as pendências ambientais (IBGE, 2015; CHOI et al., 2016; CBIC, 2017).

Para melhor controle dos problemas de poluição promove-se o desenvolvimento sustentável que visa solucionar as questões atuais sem, no entanto expor as gerações futuras a problemas ambientais irreversíveis. Ao considerarmos a qualidade do meio ambiente e sua preservação, é emergente servir-se de materiais de construção de alta qualidade e que sejam ambientalmente amigáveis. O uso de materiais e produtos que colaboram para essas problemáticas, como o Portland muito consumido e de elevado impacto ambiental devem ser revistos (DONG; NG, 2015).

3.2. Cimento Portland e seus impactos ambientais

O cimento Portland é o material mais consumido globalmente. O clínquer, produto da calcinação da argila e calcário a temperaturas próximas a 1450 °C, é primordial para sua produção. A adição do sulfato de cálcio ao clínquer seguido da moagem resulta no cimento Portland. As estimativas segundo *Mineral Commodity Summaries* (2019), apontaram uma produção de mais de 4 bilhões de toneladas no ano de 2018. Material mundialmente de suma relevância pelo potencial em aglomerar partículas, dar resistência às pastas argamassas e concretos em presença de água e outros insumos (GARTNER, 2004; A. M. NEVILLE; J. J. BROOKS, 2013).

Não obstante, o cimento Portland é um material com propriedades indispensáveis e por isso muito utilizado na construção civil, consta que na categoria de substâncias mais consumidas, perde apenas para água que está em 1º lugar. Processos que advêm da sua produção como: calcinação do calcário; descarbonatação; queima de combustíveis fósseis fomentam significativamente a poluição. A exploração desenfreada da matéria-prima de fonte natural perfaz o conjunto da problemática ambiental (MOHAMMED, 2017; SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018).

Para quantificar os impactos ambientais causados pela indústria cimentícia é necessário atentar-se, não apenas na liberação do CO₂, mas também no processo de obtenção da matéria-prima e aplicação do produto final. Consta que para descarbonatação de uma tonelada de calcário e queima de combustíveis fósseis, assim como o combustível para o funcionamento da usina geram 0,53

toneladas e 0,39 toneladas de CO_2 respetivamente. Assim são gerados cerca de 0,92 toneladas do gás CO_2 , na produção de uma tonelada de clínquer (GARTNER, 2004; HABERT et al., 2010; MILLER; PACCA; HORVATH, 2018).

O cimento Portland é responsável por mais ou menos 85% das emissões de CO_2 do total atribuído aos materiais de construção, que ocupam o 3º lugar no ranking de emissões industriais. Só a sua produção é responsável por 95% das emissões, se desconsidera no entanto, a extração e transporte dos principais insumos e dos produtos acabados. Sobre os quais recai apenas 5% das emissões. Na Figura 3.1, percebe-se que em toda produção e transporte do cimento Portland há a liberação do gás CO_2 (HABERT et al., 2010).

Figura 3. 4 - Esquema simplificado da produção do cimento Portland.

Fonte: Adaptado de HABERT et al., 2010.

Constatou-se em 2018 o aumento de 1% na produção do Portland. Entre os anos de 2014 e 2017, a contribuição da indústria cimenteira na emissão do CO_2 teve um aumento de 0,3%. Pretende-se até 2030 reduzir as emissões provenientes do Portland, conforme Figura 3.2. Para isso, devem-se tomar algumas frentes: reduzir o consumo do Portland, assim como materiais que favorecem a emissão do CO_2 e minorar a quantidade de clínquer no cimento. O aprimoramento e implementação de novas tecnologias encaminham-se para a sustentabilidade (HABERT et al., 2010; IEA, 2019).

Figura 3. 5: Desenvolvimento do cenário sustentável.

Fonte: Adaptado de IEA, 2019.

A indústria cimenteira consome 5% da quantidade total de energia destinada para as indústrias a nível global. Este fato incide diretamente sobre a emissão do CO₂. O fundamento de que o aumento do CO₂ e outros gases responsáveis pelo efeito estufa provoca sérias mudanças climáticas, é unânime entre pesquisadores da área. É emergente distender tecnologias inovadoras que possibilitem a substituição parcial ou total do Portland por cimentos alternativos ausentes de clínquer (WORRELL et al., 2001; TALUKDAR; BANTHIA, 2013; IEA, 2019).

3.2.1. Inovação no setor cimentício

Por diversas questões como a descrita no tópico anterior a indústria cimentícia tem caminhado na inovação de seus processos e produtos. Sem descuidar quesitos como resistência mecânica, funcionalidade e viabilidade econômica. Cimentos ambientalmente amigáveis ou sustentáveis, capazes de serem usados como substitutos parciais ou totais do convencional são desenvolvidos. Apesar de um grande número de pesquisas não serem reproduzidas ainda em escala industrial (DEWALD; ACHTERNBOSCH, 2016).

Os materiais cimentícios são primordiais para as construções, por isso, deve existir uma estreita relação entre pesquisadores e as grandes indústrias do ramo. A tecnologia de cimentos e concretos que permitem a substituição do clínquer por outras adições, ainda que paulatinamente tende a expandir-se. Conjuntamente a inserção de biocombustíveis para a queima do componente (AÏTCIN, 2000; DEWALD; ACHTERNBOSCH, 2016).

Os componentes amorfos e minerais ricos em sílica são utilizados para atribuir ao cimento outras propriedades. A indústria está em constante progresso para suprir as problemáticas ambientais e produzir materiais de altos teores pozolânicos com baixas temperaturas. As fábricas viram-se na obrigação de suprimir certos resíduos e poluentes, servindo-se por exemplo dos seus subprodutos. Em simultâneo destacam-se os cimentos com adições e diferentes composições como os cimentos magnesianos (AÏTCIN, 2000; H.F.W. TAYLOR, 2004; WALLING; PROVIS, 2016).

As inovações no universo cimentício que tratam de cimentos alternativos estão apenas no seu limiar. Atualmente as adições de subprodutos de diversas áreas estão em alta, vários estudos comprovam as vantagens em substituir parcialmente o Portland pelos subprodutos provenientes da agroindústria. Estes podem ser uma aposta futura da indústria, pela sua eficácia como adições minerais comprovadas por vários estudos. Porém, é desafiante a aceitação da indústria tradicional dos novos tipos de cimentos (AÏTCIN, 2000; CHOI et al., 2014; APRIANTI et al., 2015; MOHAMMED, 2017; TULASHIE et al., 2017).

3.3. Óxido de magnésio como fonte alternativa de produção de cimento

Muitos materiais apesar de serem excluídos por um longo período, despertavam certa curiosidade por alguma característica específica, que quando bem estudadas poderiam ser muito úteis. Neste intuito, alguns cimentos de matéria-prima não convencional são fabricados para específicas aplicações. Os cimentos magnesianos, entram em destaque por problemas ambientais advindo do Portland, assunto frisado nos tópicos anteriores. A energia necessária para a produção deste tipo de cimento é relativamente mais baixa (WALLING, PROVIS, 2016).

Os cimentos à base de MgO , surgem pela mixagem da magnésia reativa e pozolanas. Em função da aplicação a equivalência entre os insumos será

variável. Este cimento pode ser usado para confeccionar pastas, argamassas para simples alvenaria, à composição de concreto estrutural. A Tabela 3.1, mostra a variação da temperatura de calcinação em função da aplicação na construção. De igual modo a matéria-prima, a temperatura de incineração poderá ser variável em função da finalidade (UNLUER; AL-TABBAA, 2015; RUAN; UNLUER, 2017).

Tabela 3.2 - Temperatura de queima e aplicações do MgO.

Temperatura (°C)	Reatividade	Área específica	Cristalinidade	Aplicações
700 - 1000	Menor	Menor	Elevada	Concreto para construções de barragens
1400 - 2000	Menor	Menor	Mais elevada	Refratários, cimentos de fosfato de magnésio
>2800	Menor	Menor	Mais elevada	Refratários e isolamento elétrico

Fonte: Adaptado de UNLUER; AL-TABBAA, 2015.

É importante ressaltar que, apesar da Tabela 3.1 apresentar uma faixa de temperatura elevada, até 750 °C tem-se um cimento com excelente reatividade para aplicações diversas. A temperatura de queima, o tempo de cura e a porcentagem na mistura ditam a reatividade. As vantagens de utilizar-se do MgO no concreto está relacionada a questões técnicas como ganho de resistência, à sustentabilidade pois fixa o CO₂. Possui facilidade em carbonatar e armazenar o CO₂ (VANDEPERRE; AL-TABBAA, 2007; JIN; AL-TABBAA, 2014).

O MgO, em presença de água se dissolve, conforme Equação 3.1:

Inicialmente na mistura o MgO em água hidrata-se e forma o hidróxido de magnésio Mg(OH)₂, ou brucita conforme Equação 3.1. Após a hidratação o CO₂ é absorvido ocorre à combinação química e formam-se as fases de carbonato

MgO – CO₂ – H₂O. O MgO em presença de água se hidrata e forma o MgOH, Equação 2 (MO; DENG; TANG, 2010; LISKA et al., 2012; MO; PANESAR, 2012, 2013; UNLUER; AL-TABBAA, 2015).

Podemos considerar que os cimentos magnesianos são uma alternativa para uma indústria cimenteira mais ecológica e ambientalmente amigável. O óxido de magnésio (MgO) é um produto de origem mineral, obtido pela calcinação da magnesita (MgCO₃) ou dolomita (CaMg(CO₃)₂). Para a sustentabilidade mais efetiva o MgO pode ser extraído a partir da água do mar, salmoura e lagos específicos (UNLUER, AL-TABBAA, 2015; UNLUER, AL-TABBAA, 2015; WALLING, PROVIS, 2016; SRIVASTAVA, AHMED, SHAH, 2018).

3.3.1. Óxido de magnésio e sílica ativa

A disposição de óxido de magnésio e sílica ativa (SA) vem da necessidade de aplicações específicas. Materiais como as fibras vegetais têm um tempo de vida útil limitado em matriz cimentícia em meios altamente alcalinos (ZHANG; CHEESEMAN; VANDEPERRE, 2011b; MÁRMOL; SAVASTANO, 2017). Além da redução da alcalinidade do meio a combinação MgO e SA, inibe a mineralização das fibras pela baixa quantidade de cálcio (Ca). A SA amorfa quando misturada ao MgO e água, permite que os produtos de hidratação se mesmo em temperatura ambiente (JIN; AL-TABBAA, 2014; LOTHENBACH et al., 2015; MÁRMOL; SAVASTANO, 2017).

Segundo Szczerba et al. (2013), a microssilica na solução altamente alcalina (pH 10-12), criada na reação MgO e água, é parcialmente dissolvida e forma ácido silícico (HSiO₃). O HSiO₃ na presença da magnésia pode ser atraído pelo Mg(OH)₂ (SZCZERBA ET AL., 2013). Gera-se uma fase não muito cristalina segundo a Equação 3.3, denominada silicato de magnésio hidratado (MSH), que é considerado um gel com alta capacidade de aglutinar partículas semelhante ao CSH, produto de hidratação do Portland (JIN; AL-TABBAA, 2014; MÁRMOL et al., 2016b).

O cimento a base de MgO e SiO₂ amorfa têm uma adequada combinação. As adições de pozolanas são interessantes, uma vez que retardam a hidratação e permitem a formação de um ligante com característica plausível, para um concreto eficiente. O MgO, em presença de água tem rápida hidratação e parte para a fase cristalina. A SiO₂ se mostra excelente neste funcionamento, além da formação do gel ela possibilita um pH do meio menor que 11, ideal para uso de fibras vegetais (SZCZERBA et al., 2013; DE; DOLORES, 2017).

3.4. Subprodutos agroindustriais incorporados na construção civil

Uma parceria que surge e carece de melhor assentamento está entre a agroindústria e a construção civil. São inúmeros os resíduos e subprodutos agroindustriais com valor para a construção. Na intenção de agregar materiais de caráter renováveis e reduzir o consumo de matérias-primas, tornou-se uma prática comum o uso dos resíduos agroindustriais para a fabricação de materiais compósitos, com propriedades aprimoradas e fácil aquisição. O leque é vasto como mostram algumas pesquisas recentes. As aplicações vão desde celulose, fibras naturais de diversas plantas, a cinzas diversas (QU et al., 2014; APRIANTI et al., 2015; ARDANUY; CLARAMUNT; TOLEDO FILHO, 2015; ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016; WEI; MEYER, 2016; KESIKIDOU; STEFANIDOU, 2019; LUHAR; CHENG; LUHAR, 2019; LYRA et al., 2019).

A incorporação pode acontecer na forma de agregado, material de reforço ou ainda como principais componentes do produto a ser fabricado. A depender da exigência e da propriedade dos resíduos, o compósito produzido pode ser totalmente de resíduos agroindustriais ou de materiais de fontes renováveis. Ainda nesta linha de incorporação de subprodutos, um costume usual e benéfico são as adições minerais (TASHIMA, 2006; FIORELLI; BUENO; CABRAL, 2019; LUHAR; CHENG; LUHAR, 2019).

3.4.1. Adições minerais

As adições minerais são típicas nas indústrias de cimento e concreto, elas acompanham a evolução da área. Surgem como suporte para incrementar a

trabalhabilidade, tempo de pega, resistência e durabilidade das pastas, argamassas e concretos. Alteram as características não apenas químicas, mas também as características físicas da matriz cimentícia. Portanto, devem possuir comportamento e características similares ao Portland. As adições minerais podem ser de fontes e origens diversas (DWIVEDI et al., 2006; TASHIMA et al., 2012; VASILIKI PACHTA et al., 2014; OLIVEIRA; CASCUDO, 2018).

As cinzas vulcânicas são as pioneiras como adições, elas aparecem antes mesmo que o cimento Portland. As construções durante o império romano eram na sua maioria feitas em concretos com cinzas vulcânicas. Posteriormente se dá lugar ao termo pozolana, devido as famosas cinzas encontradas nas imediações do Monte Pozzuoli na Itália. Por períodos as cinzas vulcânicas e a cal, foram as únicas que compunham os materiais construtivos com propriedades aglomerantes. Hoje a denominação abrange subprodutos industriais e agrícolas, sílica ativa e cinzas diversas (DWIVEDI et al., 2006; TASHIMA, 2006; RODRÍGUEZ DE SENSALÉ, 2010; RÊGO et al., 2015a).

Esses materiais possibilitam maior quantidade de géis de silicatos, quando combinados com os produtos de hidratação do Portland e reduzem o consumo do mesmo. Na era do cimento Portland, materiais com essas características destacam-se porque fomentam a qualidade do produto final. Ao analisarmos a reação das pozolanas correntes, sílica ativa, cinzas volantes e escória de alto forno, conclui-se que não há distinção de comportamento. Adicionalmente reduzem o teor de Portlandita o Ca(OH)_2 no seu estado natural, e a fase CSH é rapidamente constituída com uma quebra na proporção silicato de cálcio (DWIVEDI et al., 2006; GARCÍA et al., 2009; LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011; KANNING et al., 2014; A.M. NEVILLE, 2016).

As adições acontecem por meio da tecnologia e possuem viés econômico. Hoje a probabilidade de termos cimentos sem adições minerais é praticamente nula. Propicia-se a redução no consumo de energia, a preservação do meio ambiente e dos seus recursos. Frisar que as pozolanas como adições minerais possuem um preço relativamente menor. Alguns estudos enfatizam a faixa ideal de 40% para a substituição do Portland por uma pozolana, as adições podem conter alto grau de reatividade (GENAZZINI et al., 2003; CHEN et al., 2017; SHARMA; SHARMA, 2018).

3.4.2. O valor agregado as cinzas

As folhas e cascas de diversas plantas, gramíneas e cereais, como a cana-de-açúcar, casca do arroz, folha do bambu e da bananeira, mostram-se viáveis para a construção. Com tratamentos térmicos ideais, esses produtos são capazes de gerar cinzas de alto teor pozolânico. Com isso, pode-se reduzir a grande quantidade de cimento necessário para os processos construtivos. Minimizam-se deste modo os impactos ambientais advindos da construção e da agricultura (DWIVEDI et al., 2006; FRÍAS; VILLAR; SAVASTANO, 2011; KANNING et al., 2014; PRASARA-A; GHEEWALA, 2018; SINGH et al., 2018) .

A apropriada reciclagem e descarte dos resíduos de qualquer natureza deve ser uma prioridade. Deve-se tirar o máximo proveito quando se é possível, reaproveitar de alguma maneira os resíduos. A indústria cimenteira é pioneira na valorização e reciclagem dos resíduos de várias áreas, com mesclagem dos feitos técnicos e ambientais. As cinzas como subprodutos industriais são aliadas por se assemelharem as pozolanas, material fino com altos teores de sílica e alumínio, capaz de promover excelente reação com o Portland (MEHTA; GJØRV, 1982; GENAZZINI et al., 2003; GARCÍA et al., 2009).

3.4.3. Finura e perfil granulométrico das cinzas

Um aspecto interessante é o seu grau de finura e perfil granulométrico. A taxa da ação pozolânica das cinzas está relacionada entre outros fatores a interação das partículas quando adicionadas ao cimento. A relação existente entre finura, reatividade e ação pozolânica é muito estreita (CORDEIRO et al., 2008; BAHURUDEEN; SANTHANAM, 2015; KIZHAKKUMODOM VENKATANARAYANAN; RANGARAJU, 2015; LAND; STEPHAN, 2015).

É necessária a uniformização da finura e do perfil granulométrico, para o aprimoramento da atividade pozolânica. As cinzas de um modo geral são de constituição heterogênea e apresentam perfil polimodal, (bimodal e trimodal). Para atenuar esse feito recorre-se ao processo de moagem que auxilia não só na uniformização da finura e perfil, mas também no melhor empacotamento das misturas. Quanto maior o grau de finura das cinzas, maior a reatividade e melhor desempenho (GHIAVAND, RAMEZANIANPOUR, RAMEZANIANPOUR, 2014; CORDEIRO, TAVARES, TOLEDO FILHO, 2016).

Considera-se que a obtenção de uma sílica mais reativa e amorfa, com melhor atividade pozolânica está relacionada a aspectos como: grau de finura, temperatura e tempo de queima, bem como a reação de hidratação com o cimento. A finura e uma distribuição homogênea podem melhorar as propriedades das cinzas e promover uma boa dispersibilidade (CORDEIRO et al., 2011; ZHAO et al., 2015; ZHAO; WANG; LIAO, 2015).

A cinza mais fina permite melhor preenchimento de vazios, a finura incide grande influência sobre a relação água aglomerante e na trabalhabilidade da mistura. Quanto mais fina for a CCA maior a sua área superficial, consequentemente mais reativa e com maior ganho de resistência mecânica (ZAIN et al., 2011; FAPOHUNDA; AKINBILE; SHITTU, 2017).

Segundo Venkatanarayanan e Rangaraju (2015), a cinza da casca do arroz não moída possui baixa densidade aparente, comparada a outras pozolanas e isso pode afetar significativamente a densidade da mistura com o cimento. As partículas mais finas possuem maior facilidade de espalhamento nas misturas úmidas proporcionando maior homogeneidade como referido.

3.4.4. Cinza da casca do arroz

O arroz é um produto de base alimentar mundial que compõem as principais refeições de diversos indivíduos. A plantação e cultivo se estendem em várias regiões do globo. Os países asiáticos, latinos americanos e Caribe, têm acentuadas produções. Em 2018 teve-se uma produção de 769,9 milhões de toneladas, com um recorde anual de 10,3 milhões a nível global. As previsões apontam um aumento no consumo de 5,2 milhões de toneladas entre 2018 e o corrente ano e consequentemente crescerá o cultivo. Na Figura 3.3, um gráfico com a representação do crescimento global (FAO, 2019).

Figura 3. 6 - Produção de arroz á nível global.

Fonte: Adaptado de FAO, 2019.

A casca do arroz é a camada que recobre e protege o grão de arroz no decorrer do seu crescimento. Em vista do considerável cultivo e consumo do arroz, gera-se durante o processo de industrialização o resíduo constituído unicamente de cascas. Esse processo acontece no período em que a casca é desagregada do grão para que o arroz chegue ao consumidor em condições apropriadas para o consumo (TASHIMA et al., 2011).

A casca é um subproduto altamente fibroso, que corresponde em peso de 20 a 23% do cereal. O valor do cultivo de 769,9 milhões de toneladas corresponde a aproximadamente 154 milhões de toneladas em casca a nível mundial, isso deixa claro o potencial em termos de volume deste resíduo. A sua constituição química conta com 50% de celulose, 25 a 30% de lignina e 15 a 20 % de sílica e resíduos inorgânicos. Apesar de poder existir uma variação em função do solo, clima, condições de safra, situação geográfica e do tipo de arroz (POUEY, 2006; ABOOD HABEEB; BIN MAHMUD, 2010; MEHTA; SIDDIQUE, 2018; PRASARA-A; GHEEWALA, 2018).

Algumas fábricas de arroz já usam as cascas para gerar energia inerente aos seus processos. Porém, há a problemática de gerenciar ou dar um destino a cinza residual que passa a ser uma questão ambiental. Por inúmeros países terem adotado essa prática estudos têm aferido suas propriedades para construção civil (ABOOD HABEED; BIN MAHMUD, 2010; MUTHADHI; KOTHANDARAMAN, 2010; RÊGO et al., 2015b; SANDHU; SIDDIQUE, 2017a; KANG; HONG; MOON, 2019).

Comprova-se o potencial da casca como biomassa e o poder pozolânico da CCA e sua utilização para a fabricação de argamassas e concretos, como substituta parcial do Portland. De modo a ter-se uma indústria de construção mais sustentável, para que a cinza seja utilizada na construção civil é necessário que a combustão ocorra em temperaturas controladas (SAJJAKULNUKIT et al., 2005; MOHSENI et al., 2016; PRASARA-A, GHEEWALA, 2018; TONG, VINAI, SOUTSOS, 2018).

A cinza da casca do arroz quando incinerada em condições adequadas possui teores significativos de sílica. A cinza produzida assemelha-se a sílica ativa. Entre as cinzas mais utilizadas a proveniente tanto da palha, quanto da casca do arroz possuem altos teores de sílica conforme Tabela 3.2 (NAKANISHI et al., 2014; LE; SIEWERT; LUDWIG, 2015; HOSSAIN et al., 2016; THOMAS, 2018).

Tabela 3.3 - Quantidade de cinza e sílica de alguns cereais.

Cereal	Parte da planta	Cinza (%)	Sílica (%)
Milho	Folha	12	64
Arroz	Casca	20	93
Arroz	Palha	14	82
Cana de açúcar	Bagaço	15	73
Girassol	Folhas e talos	11	25
Trigo	Folha	10	91

Fonte: Adaptade de LIMA, JEFFERSON MAIA et al., 2016.

A quantidade de sílica presente na CCA é vantajosa para o uso na construção civil. A faixa de temperatura da incineração é importante dita a aplicação. Em função da temperatura pode acontecer da cinza produzida ser um material totalmente amorfo ou cristalino. A cinza amorfa ideal para misturas cimentícias é obtida em temperaturas menores que 700 °C, enquanto que acima

dessa temperatura obtém-se a cinza cristalina usada na fabricação de aços, cerâmica e tijolos refratários (MEHTA; PITT, 1976; MUTHADHI; KOTHANDARAMAN, 2010; PRASARA-A; GHEEWALA, 2018; KANG; HONG; MOON, 2019).

O tempo de queima é outro fator importante, pois em temperaturas elevadas e um período de incineração relativamente baixo, é possível obter-se uma cinza amorfa. Para melhor desempenhar a atividade pozolânica a cinza deve ser de uma coloração mais clara e finura próxima a sílica ativa e totalmente amorfa para maior reatividade (MUTHADHI; KOTHANDARAMAN, 2010; KANG; HONG; MOON, 2019).

Como adição mineral em quantidades certas a CCA reage com os componentes do cimento Portland, dissipa o Ca(OH)_2 produto de hidratação do Portland, conferindo um ganho de resistência e durabilidade ao concreto. Além disso agrega vantagens técnicas e ambientais, potencializando a aplicação em diferentes áreas (MUTHADHI; KOTHANDARAMAN, 2010; KIZHAKKUMODOM VENKATANARAYANAN; RANGARAJU, 2015; PRASARA-A; GHEEWALA, 2018).

Um detalhe a ser considerado, é que com a temperatura controlada acontece uma mesclagem de CCA produzida. Pode haver partículas de CCA de coloração mais escura e outra mais clara. Segundo Kang,Hong, Moon (2019), nem sempre é possível obter material de alta pureza devido a diferença de temperaturas entre o interior e o exterior da casca do arroz. Assim forma-se um material de alta pureza com partículas mais claras e baixa pureza partículas mais escuras, porém deve-se conhecer melhor o comportamento da CCA menos pura de modo a serem utilizadas para outras aplicações (KANG,HONG, MOON, 2019).

3.5. Materiais compósitos

Os compósitos vêm da necessidade da obtenção de propriedades que não puderam ser alcançadas, quando os materiais são usados isoladamente. Os materiais compósitos são frutos da combinação de materiais com particularidades distintas. O compósito deve conter propriedades que satisfaçam a uma determinada função específica em certas condições de operações, que não seriam atendidas pelo material isolado que o compõem (MOHR; BIERNACKI; KURTIS, 2007).

Essa estratégia é necessária para que se tenham materiais com melhor desempenho técnico, e que atendam às necessidades de uso e viabilidade em várias vertentes. São materiais que hoje particularmente se encontram em alta no mercado. A intenção no desenvolvimento de materiais deste gênero tem se dado no sentido de aumentar a resistência e durabilidade dos produtos (MOHR; BIERNACKI; KURTIS, 2007; MÁRMOL; SAVASTANO, 2017).

3.5.1. Fibras vegetais e suas aplicações

As fibras são fundamentais para a constituição de certos materiais compósitos, podem ser químicas, naturais, de origem animal, vegetal ou ainda mineral. A aplicação das fibras vegetais em compósito volta a destacar-se a partir de 1990. São comumente aplicadas em compósito de fibrocimento. Elas agregam assim como as fibras químicas ou minerais, potencialidades que somente o simples concreto não supre (JOSHI et al., 2004; SOROUSHIAN; WON; HASSAN, 2012).

Um costume da Grécia antiga para deixar as argamassas mais estáveis quanto ao volume, era utilizar-se das fibras de madeira e palha. Para resolver problemas de rachaduras nas construções muçulmanas, utilizavam-se as fibras de juta e palha, porque permitiam melhor enlaçamento. A funcionalidade das fibras está diretamente ligada ao comprimento, diâmetro, orientação e dispersão, quantidade a ser usada e da reação com o material aglutinante. (KESIKIDOU; STEFANIDOU, 2019).

As fibras proporcionam altos desempenhos mecânicos, como maior resistência a tração, flexão e tenacidade. Por meio delas as estruturas podem ser mais esbeltas, com peso próprio reduzido. As fibras vegetais são promissoras porque encontra-se em abundância, são de fácil aquisição, baixo

custo e viés ambiental, colaboram com a sustentabilidade (JOSHI et al., 2004; RAMAKRISHNA, SUNDARARAJAN, 2005; SOROUSHIAN, WON, HASSAN, 2012).

No que diz respeito a relação custo e benefício, as fibras contêm estes dois aspectos. Aspectos como o tipo de fibra, o tempo, procedimento de colheita e à capacidade de absorção de água e constituição química, não devem ser menosprezados. A lignina e a celulose são fatores que interferem diretamente no processo de hidratação das argamassas e concretos e que implicará na menor ou maior resistência. Cito algumas das fibras mais usuais e conhecidas: bambu, sisal, cana-de-açúcar, linho, cânhamo, palma, algodão juta e côco (KESIKIDOU; STEFANIDOU, 2019).

Com elas há a eficiência mecânica e energética e são definidas como recursos de fonte renováveis. São promissoras para o que se entende poder entardecer ou dissipar com o esgotamento dos recursos naturais. São materiais que poderão ser usados por futuras gerações, sem as comprometer no presente. Deste modo, os compósitos com fibras convencionais poderão ser substituídos com conservação dos recursos naturais (ONUAGULUCHI, BANTHIA, 2016; RAMESH, PALANIKUMAR, REDDY, 2017).

As fibras podem ser extraídas das várias partes das árvores e plantas, há uma diversidade de fibras vegetais cada uma com as suas particularidades. As fibras celulósicas ou vegetais passam por um processo industrial de aprimoramento das ligações e resistência á álcalis. As fibras celulósicas garantem a maior variabilidade das propriedades dimensionais e mecânica, atribuída as fibras vegetais. São materiais de baixa densidade, podem ser recicláveis; biodegradáveis e ecológicos (RAMESH, PALANIKUMAR, REDDY, 2017).

Mármol (2017) estudou a matriz de MgO e sílica ativa de um compósito reforçado com polpa branqueada de eucalipto, e constatou uma melhora na resistência a flexão do compósito com o envelhecimento. Isso com base em estudos anteriores, aonde se avaliou o pH da matriz formada por MgO e sílica ativa. O MgO com insignificante teor de Ca, reagiu com a sílica ativa o pH do meio foi relativamente inferior em torno de 11,09 comparado ao Portland pH = 12,00. Com o passar do tempo o pH do meio caiu para 9,80 (MÁRMOL et al., 2017).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Utilizou-se o óxido de magnésio (MgO) reativo Q-Mag-200-AR, produzido por calcinação controlada de MgCO_3 , fornecido pela RHI magnesita, localizada em Contagem - MG. Enquanto que a casca do arroz para a produção da cinza da casca do arroz (CCA), é proveniente do estado do Rio Grande do Sul, fornecida pela empresa Broto Legal situada em Porto Ferreira, SP - Brasil. Foi utilizada a microsilica densificada (SA), tipo 920U fornecida pela Elkem ASA Materials, São Paulo - Brasil, com elevado teor de dióxido de silício em torno de 90% e com densidade aparente 200 - 350 Kg/m^3 . Para a determinação da pozolanicidade pela condutividade elétrica, utilizou-se o hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 com aproximadamente 95% de pureza, fornecido pela Sigma-Aldrich. Para o ensaio mecânico de compressão axial utilizou-se o cimento Portland CP V-ARI de alta resistência inicial usado como referência, pelo fato do mesmo ser isento de adições minerais. E O calcário dolomita moída da marca Itaú, fornecido pela Infibra, situada em Leme - SP, Brasil, com 50,51% de CaO e 1,55% de MgO em sua constituição, que serviu de material de preenchimento para melhor empacotamento e substituto parcial do cimento, de maneiras a reduzir o custo de produção. Como aditivo na formulação das pastas foi utilizado o superplastificante policarboxilato do tipo ADVA 175.

4.2. Métodos

Para que os objetivos gerais e específicos sejam alcançados, elaborou-se um fluxograma experimental conforme Figura 4.1.

Figura 4.1 - Fluxograma experimental

Fonte: Própria autoria.

A metodologia será composta por duas etapas, descritas na sequência.

4.2.1. ETAPA 1

Esta etapa consiste na caracterização da matéria prima, avaliação da pozolanidade das cinzas da casca do arroz tratada termicamente em diversas temperaturas 500, 550, 600 e 650°C e avaliação da reatividade em pastas composta pelo MgO e as cinzas com formulação 50-50, a formulação foi baseado em estudos de Marmol, 2016.

4.2.1.1. Produção da CCA

Inicialmente a casca do arroz foi pré-queimada a temperatura de 400 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e mantido no patamar por um período de 1 h, visando a redução do volume e remoção da matéria orgânica. As cascas do arroz foram colocadas em bandejas cerâmicas conforme mostrado na Figura 4.2, cada uma das bandejas comportou um total de 200g de casca. Ao terminar o período de 1h a mufla desligava-se automaticamente e o resfriamento

acontecendo naturalmente. O material permaneceu no forno até o completo resfriamento (SHEN, ZHAO, SHAO, 2014; TONG, VINAI, SOUTSOS, 2018).

Posteriormente se procedeu a queima em quatro temperaturas a saber: 500 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C e 650 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min e mantido no patamar por 2 h (KANG, HONG, MOON, 2019). Cada uma das bandejas comportou um total de 100g, para que houvesse melhor distribuição e todo o material fosse devidamente queimado. De acordo com a literatura, a faixa ideal de temperatura para obter-se uma cinza com elevado teor de sílica amorfa está entre 500 °C e 700 °C. Assim com base na literatura se deu a escolha das temperaturas (TORKAMAN, ASHORI, SADR MOMTAZI, 2014; RÉGO et al., 2015a; PODE, 2016; BALAPOUR, RAMEZANIANPOUR, HAJIBANDEH, 2017a).

Após cada processo de queima como mencionado no parágrafo anterior, a mufla com programação automática se desliga e inicia o processo de resfriamento. Para a queima optou-se por um curto período de permanência da cinza na mufla. Esperava-se que a temperatura baixasse até o intervalo de 400 °C a 350 °C. Assim, o material era retirado nesse intervalo para que ocorresse o choque térmico para reduzir as chances de cristalização da sílica (MARTIRENA et al., 2006). Os procedimentos tanto da pré-queima quanto da queima foram realizados em forno mufla convencional (JUNG, modelo 10013), com aquecimento máximo de 1300 °C. Depois de queimadas as cascas de arroz, adotaram-se as nomenclaturas para as cinzas produzidas de: CCA 500 (temp. queima 500 °C), CCA 550 (temp. queima 550 °C), CCA 600 (temp. queima 600 °C) e CCA 650 (temp. queima 650 °C).

Figura 4.2 - Casca do arroz para a pré queima.

Fonte: Própria autoria.

4.2.1.2. Caracterização física e química do material

4.2.1.1. Moagem da CCA

Para a moagem se utilizou um moinho rotativo de bolas (TECNAL). O tempo definido foi de 30 min com velocidade de rotação de 300 rpm, alguns pesquisadores utilizaram o mesmo tempo de moagem (KIZHAKKUMODOM VENKATANARAYANAN, RANGARAJU, 2015; XU et al., 2015). Em um jarro de alumina foram colocadas 100 g de CCA utilizaram-se 15 bolas de alumina que corresponderam a 122,61 g em massa total, conforme mostrado na Tabela 4.1. Os diâmetros das bolas variaram entre 189,46 e 200 mm.

Tabela 4.1 - Informações sobre os diâmetros e as massas utilizadas de cada tipo de bola.

Quantidade de bolas	Diâmetro das bolas (mm)	Massa (g)
5	189,46	28,96
5	192,28	38,27
5	200,00	55,38
Total		122,61

Fonte: Própria autoria.

4.2.1.3. Distribuição do tamanho de partículas

A determinação de distribuição e tamanho de partículas da CCA 500, CCA 550, CCA 600 e CCA 650, SA, MgO, CP V-ARI e calcário, se deu pela técnica de granulometria a laser. Pelo princípio de difração a laser e dispersão de partículas em álcool isopropílico para o MgO, CP V-ARI e calcário, e em água deionizada para as CCA e SA. O equipamento utilizado foi o analisador de tamanho de partículas a laser HORIBA, modelo LA-950V2.

4.2.1.4. Composição química e perda ao fogo (PF)

Para a fluorescência de raios X (FRX) foi utilizado o espectrômetro da série Axios Advanced (PANalytical, modelo MiniPal4), da Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC-USP).

Quanto a perda ao fogo a técnica consiste basicamente na calcinação de $1,0 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ de material. O procedimento foi realizado à $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de acordo a norma NBR NM 18:2004. usou-se a seguinte Equação 4.1:

$$PF = \frac{(M_Q - M_S)}{M_S} \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:

M_S = massa do material antes da queima;

M_Q = massa do material submetido à temperatura de 1000°C;

PF = perda ao fogo;

4.2.1.4. Análise de pH

Para o controle da variação do pH efetuou-se inicialmente a análise no material puro (MgO, SA, CCA 500, CCA 550, CCA 600 e CCA 650) de forma separada. Cada 1,0 g do material em pó foram dispersos com agitação magnética em 10 mL de água deionizada em temperatura ambiente. Para as leituras iniciais a temperatura da água foi elevada a 55 °C, para se igualar a temperatura de cura termica. A solução permaneceu por 20 min em agitação magnética. Após a decantação do sobrenadante iniciou-se a leitura do pH do meio com o pHmetro (Digimed DM-23) (DE, DOLORES, 2017).

Para cada amostra a leitura do pH foi realizada por 3 vezes para se obter a média. O mesmo procedimento foi adotado para soluções com 50% MgO e 50% SA e CCA produzidas. Assim como para as pastas preparadas nas diferentes idades de cura sem, no entanto, ser necessário a elevação da temperatura devido ao período de cura.

4.2.1.5. Difratometria de raio X (DRX) da matéria-prima

A análise foi realizada no material em pó, MgO, SA, CCA 500, CCA 550, CCA 600 e CCA 650, utilizando um difratômetro de raios X (Rigaku, modelo Miniflex 600), com varredura entre 5 ° e 65 ° a 10 °/min. Se utilizou para o ensaio a voltagem de 50 kV, 100 mA de corrente elétrica e velocidade de 1°/min ao passo de 0,02°. Para a identificação das fases foi utilizado o software PDXL-2 e o programa *crystallographica Search-Match* para determinação dos compostos. O dispersante usado para as cinzas e SA foi água deionizada e para o MgO e cálcio álcool isopropílico.

4.2.1.6. Determinação da pozolanicidade

Como ensaio orientativo para a avaliação da pozolanicidade da CCA e SA, realizou-se a condutividade elétrica em solução de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), água deionizada e cinzas, segundo Rodrigues (2012). Optou-se pelo uso do Ca(OH)_2 por duas razões: porque o MgO possui baixa solubilidade, a condutividade das soluções saturadas de brucita/pozolana seria maior, o que impediria a queda da condutividade ao longo do tempo, além de que a técnica adotada foi relatada apenas para soluções de Ca(OH)_2 .

Os procedimentos para a condutividade foram realizados na seguinte sequência: Em um balão de fundo chato de 3 bocas foram colocados 250 mL de água deionizada em temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$). A temperatura da água foi elevada até 80°C por meio do agitador magnético com aquecimento modelo (IKA RTC Basic, com controlador digital de temperatura modelo ETS-D5). Assim que a temperatura da água atingiu 80°C foram adicionados 200 mg de Ca(OH)_2 , para obtenção de uma solução insaturada de CH. Para que todo o Ca(OH)_2 fosse dissolvido, a solução permaneceu em agitação por 1 h. A reação exotérmica no cimento nas primeiras horas de hidratação, ocorreu a temperaturas próximas de 60°C . Transcorrido o tempo de 1 h, mudou-se a temperatura da solução para 60°C . Após a temperatura estabilizar nos 60°C , os valores de condutividade elétrica foram coletados pelo condutivímetro elétrico (Digimed, modelo DM-32). A célula para leitura é de aço inox (Digimed, modelo DMC-001 XTX), com leitura de $0,001\ \mu\text{S/cm}$ a $20000\ \mu\text{S/cm}$. Por fim colocaram-se 5,25 g das adições minerais da solução CH/água. Os dados de condutividade elétrica foram coletados, por meio do programa *condutivy*, criado pela Digimed, a leitura ocorreu no intervalo de 5 s, durante o período de 24 h.

4.2.1.7. Preparação das pastas com silica ativa e cinzas da casca do arroz formulação 50-50

Preparou-se pastas para as análises de difratometria de raios X, termogravimetria e pH, com formulações de 50% MgO -50% SA para amostra controle, 50% MgO -50% CCA para as quatro cinzas produzidas, com relação água/cimento de 0,63 para a SA e 0,65 para as cinzas. As pastas foram curadas

(cura térmica a 55 °C) com o material em contato com água, nas idades de 1, 2, 3, 5, 10, 20 e 30 dias.

4.2.1.8. Difratometria de raios X (DRX) das pastas

A técnica da análise foi a mesma para os materiais como descrito no **item 4.2.1.7**. Após as respectivas idades de cura as amostras foram retiradas da câmara térmica, moídas em almofariz e colocadas por 24 h em álcool isopropílico para que cessasse o processo de hidratação. Transcorridas as 24 h foram secas em estufa a 60 °C por 24 h, e peneiradas na peneira de malha 80 µm e posteriormente submetidas a análises (DE, DOLORES, 2017).

4.2.1.9. Termogravimetria

Após as respectivas idades de cura as amostras foram retiradas da câmara térmica, moídas em almofariz e colocadas por 24 h em álcool isopropílico. Transcorridas as 24 h foram secas em estufa a 60 °C por 24 h, e peneiradas na peneira de malha 80 µm e posteriormente submetidas a análise de termogravimetria. A análise se deu por meio do equipamento termogravimétrico (NETZCH, modelo STA 440 F3 Júpiter). Colocou-se o material em um porta amostra de alumina em atmosfera de nitrogênio com vazão de 60 mL/min e com temperatura de 25 ° a 1000 °C e taxa de aquecimento de 10 °/min.

4.2.1.10. Calorimetria

O ensaio de calorimetria foi utilizado para determinar o comportamento da pozolana em pastas nos estágios iniciais de hidratação e o nível de hidratação das mesmas. O equipamento utilizado foi o calorímetro isotérmico (TA Instruments, modelo TAM air) que permaneceu sob monitoramento por 72 h. Foram analisadas cinco amostras (MgO/SA, MgO/CCA 500, MgO/CCA 550, MgO/CCA 600 e MgO/CCA 650). Cada ampola comportou um total em massa de 3,48 g, sendo 1,39 g de material seco (0,696 g de MgO e 0,696 g de CCA e SA) e 2,09 g de água deionizada.

4.2.2. ETAPA 2

Após as caracterizações e avaliações da etapa 1, a etapa 2 envolve a avaliação da reatividade entre o MgO e a cinza produzida na temperatura ideal (cinza mais reativa), em pastas com formulações nas proporções em massa, 60-40, 70-30 e 80-20, respectivamente, baseado em estudos de Marmol, 2006. Foi realizado ainda o ensaio mecânico de resistência a compressão axial das composições 50-50 e 60-40.

4.2.1. Preparação das pastas com diferentes formulações

Preparou-se pastas para as análises de difratometria de raios X, termogravimetria e pH, com diferentes porcentagens, sendo elas: 60% MgO-40% SA/CCA 500, 70% MgO-30% SA/CCA 500 e 80% MgO-20% SA/CCA 500, com relação água/cimento de 0,67 para a SA e 0,72 para a CCA 500 e curadas nas idades de 1, 5, 10 e 30 dias. A cura acelerada foi realizada em câmara térmica com o material em contato com água, na temperatura de 55 °C (DE, DOLORES, 2017).

4.2.2. Difratometria de raios X (DRX) das pastas das diferentes formulações

Toda a técnica de análise foi a mesma descrita na seção 4.2.1.5. E o procedimento de preparo das amostras igual ao procedimento descrito na seção 4.2.1.1. As amostras foram retiradas da câmara térmica, moídas em almofariz e colocadas por 24 h em álcool isopropílico, foram secas em estufa à 60 °C por 24 h, e peneiradas na peneira de malha 80 µm e submetidas a análises. Frisar que utilizou-se o software PDXL-2 e o programa *crystallographica Search-Matc* para a identificação das fases e constituintes.

4.2.3. Termogravimetria das pastas com diferentes formulações

Para esta técnica a preparação das amostras foi a descrita no tópico acima, a análise foi realizada por meio do equipamento termogravimétrico (NETZCH modelo STA 440 F3 Júpiter). Colocou-se o material em um porta amostra de alumina em atmosfera de nitrogênio com vazão de 60 mL/min e com temperatura de 25 °C a 1000 °C e taxa de aquecimento de 10 °/min, assim como na seção 4.2.1.9.

4.2.4. Análise do pH das pastas com diferentes formulações

As pastas constituídas pelas formulações 60% MgO-40% SA/CCA 500, 70% MgO-30% SA/CCA 500 e 80% MgO-20% SA/CCA 500, foram submetidas a análise de pH. Assim como na seção 4.2.1.4, para cada uma das composições em função da idade de cura, 1,0 g do material em pó foi dispersado com agitação magnética em 10 mL de água deionizada em temperatura ambiente. A solução permaneceu por 20 min em agitação magnética, após a decantação do sobrenadante iniciou-se a leitura do pH do meio com o pHmetro (Digimed, modelo DM-23) (DE, DOLORES, 2017), a leitura do pH foi realizada por 3 vezes para obtenção da média.

4.2.5. Ensaio mecânico de resistência a compressão axial

As pastas foram preparadas em duas formulações (50-50 e 60-40) conforme Tabela 4.2, com relação água/cimento de 0,50 para todas as amostras (MgO: SA, MgO: CCA 500). Para que fosse possível fixar a relação água/cimento usou-se ~2% do superplastificante policarboxilato do tipo ADVA 175 e como material de preenchimento utilizou-se 30% em massa de calcário em cada uma das formulações. Com o material foram moldados mini cilindros de 25 mm de diâmetro e 50 mm de altura, conforme Rodrigues (2012).

Optou-se pelos moldes com os tamanhos referidos acima, pela baixa quantidade de cinza produzida. As idades de cura foram de 7 dias em temperatura ambiente, como os corpos de prova imersos em água e 7 dias em cura a vapor (55 °C), os corpos de prova foram selados em saco plástico, para que não houvesse interferência na hidratação pela elevação da temperatura (RODRIGUES, 2012; MÁRMOL et al., 2016b). Para uma amostra referência mais próxima as amostras com MgO, moldou-se mini cilindros com pastas composta por 100% em massa de cimento Portland CP V-ARI e 30% em massa de calcário, para melhor distribuição granulométrica. A relação a/c da amostra referência (CP V-ARI) foi de 0,50, as amostras foram submetidas as mesmas condições de cura. Para cada formulação e idade de cura, foi um total de quatro amostras submetidas ao ensaio.

Tabela 4.2 - Formulações para o ensaio de compressão axial.

Formulações		Material		
50 – 50	MgO	SA	CCA 500	Calcário
60 – 40				
100			CP V-ARI	

Fonte: Própria autoria.

Em um almofariz de alumina foram colocados os materiais secos e misturados manualmente, em seguida misturados com misturador planetário EMIC, por 1 min. Após foi adicionada a água e o superplastificante, misturados na velocidade baixa (140 ± 5 rpm) por 2 min, transcorrido o tempo o misturador foi parado por 30s e posteriormente retomado na velocidade alta (285 ± 10 rpm). Posteriormente os corpos de prova foram moldados e adensados em mesa vibratória (frequência de 60 Hz) por 1 min, de acordo a ABNT NBR 7215 (1996)

Os corpos de prova foram submetidos a cura nas idades de 7 dias em temperatura ambiente e 7 dias em temperatura de 55 °C (cura a vapor). O número de amostras foi apenas de quatro corpos de prova para cada idade de cura, pelo maior tempo necessário para a produção das cinzas da casca do arroz. para o ensaio mecânico usou-se a máquina de ensaio universal (EMIC, modelo DL3000), com célula de carga de 50 KN com velocidade de carregamento de 0,5 mm/s. Diante do exposto a Tabela 4.3 traz uma síntese das análises e ensaios realizados tanto nas amostras em pó, quanto em pastas frescas e aos mini cilindros moldados.

Tabela 4.3 - Resumo das idades para as análise e ensaio mecânico.

Amostras	Ensaio realizado	Idade de cura (dias)
Mini cilindros	Compressão axial	7, 7A 28
Em pó	pH	5, 10, 30
	DRX	5, 10, 30
	TG	5, 10, 30

Fonte: Própria autoria.

*A: Cura a 55 ° C.

4.2.6. Análises estatísticas

Realizou-se análises estatística por meio do *software* Minitab^R 19, nos resultados obtidos pelo ensaio mecânico de compressão axial. Foi um delineamento inteiramente casualizado (DIC) e os dados comparados por meio do teste de *Tukey*, quando a ANOVA foi significativa, com nível de 5% de significância ($p > 0,05$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. ETAPA 1

Com base no fluxograma experimental e na metodologia, esta seção trás os resultados da etapa 1, que engloba as caracterizações da matéria-prima, avaliação da pozolanicidade de todas as cinzas, (CCA 500, CCA 550, CCA 600 e CCA 650) e da sílica ativa (SA) e a avaliação da reatividade entre o MgO, SA e as cinzas em pastas com formulação 50-50.

5.1.1. Caracterização física e química

5.1.1.1. Distribuição do tamanho de partículas

A Tabela 5.1 traz a granulometria das cinzas antes e após a moagem, nota-se que os tamanhos médios equivalentes das partículas das cinzas ficaram entre 21 a 24 μm , com D_{50} entre 13 μm e 15 μm e D_{90} entre 51 μm e 59 μm , o que entra em conformidade com o preconizado pela NBR 12653, quanto a finura dos materiais pozolânicos. Ao se analisar as curvas acumuladas na Figura 5.1, se observa que aproximadamente 4% e 12% do material estão a baixo de 45 μm e 75 μm , o que é aceitável em norma (NBR 12653) (GHIASVAND, RAMEZANIANPOUR, RAMEZANIANPOUR, 2014).

Tabela 5.1 – Resumo da granulometria das cinzas.

Moagem	Diâmetros	CCA 500	CCA 550	CCA 600	CCA 650
Antes	D ₁₀ (μm)	2,80	2,14	3,21	3,47
	D ₅₀ (μm)	13,22	12,50	14,92	15,98
	D ₉₀ (μm)	59,88	54,56	51,48	56,67
	D _{méd} (μm)	23,69	21,38	22,13	24,23
Após	D ₁₀ (μm)	2,94	3,13	3,42	3,21
	D ₅₀ (μm)	8,11	9,58	9,64	9,81
	D ₉₀ (μm)	22,11	29,98	29,51	32,66
	D _{méd} (μm)	11,10	13,72	13,85	14,24

D₁₀: tamanho de partícula abaixo do qual se encontra 10% do material;
D₅₀: tamanho de partícula a baixo do qual se encontra 50% do material; D₉₀:
tamanho de partícula abaixo do qual se encontra 90% do material.

Fonte: Própria autoria.

Após a moagem houve um refinamento significativa das partículas das cinzas. Os diâmetros médios equivalentes passaram do intervalo de 21 a 24 μm para o intervalo de 11 μm a 14 μm. Com D₅₀ e D₉₀ nos intervalos de 8 μm a 9 μm e 22 μm a 32 μm, respectivamente. Apesar dos diâmetros médios equivalentes serem menores que 45 μm segundo a NBR 12653, fez-se necessário o processo de moagem. Pois o perfil de distribuição para todas as cinzas (CCA 500, CCA 550, CCA 600 e CCA 650) apresentavam curvas bimodal (com mais de um pico), conforme ilustrado na Figura 5.1. Para as cinzas a uniformização do perfil granulométrico é essencial para a melhoria da atividade pozolânica, pois quanto mais uniforme for o tamanho das partículas, melhor será a reatividade com outros componentes (SAAD et al., 2016; FAPOHUNDA, AKINBILE, SHITTU, 2017).

Figura 5.1- Distribuição granulométrica da CCA antes e após a moagem.

Fonte: Própria autoria.

A Figura 5.1 apresenta as curvas da distribuição granulométrica antes e após a moagem. Verifica-se que as curvas discretas antes do processo de moagem além de apresentarem perfis bimodais, as mesmas possuíam maior largura. Após a moagem o perfil tornou-se monomodal, teve-se um aumento da quantidade de partículas mais finas consequentemente ocorreu o estreitamento das curvas. Na Tabela 5.2 temos a granulometria do calcário, MgO CP V-ARI e SA, vemos que os diâmetros equivalentes D_{50} e D_{90} tanto do MgO quanto do calcário são muito próximos aos diâmetros das cinzas.

Tabela 5.2 - Diâmetro equivalente de MgO, calcário, SA e CP V-ARI.

Diâmetros	SA	MgO	CP V-ARI	Calcário
D ₁₀ (μm)	0,17	1,65	4,68	3,41
D ₅₀ (μm)	0,25	6,72	14,00	5,57
D ₉₀ (μm)	10,51	15,99	24,03	8,87
D _{méd} (μm)	3,44	8,19	14,30	5,92

D₁₀: tamanho de partícula abaixo do qual se encontra 10% do material; D₅₀: tamanho de partícula a baixo do qual se encontra 50% do material; D₉₀: tamanho de partícula abaixo do qual se encontra 90% do material. SA: microssílica ativa.

Fonte: Própria autoria.

A SA apresenta diâmetros médios equivalentes relativamente inferiores aos demais componentes (0,17 a 3 μm). A curva da distribuição granulométrica de todos os componentes presente na Figura 5.2, mostra o perfil monodal das curvas discretas das cinzas que se assemelha ao perfil tanto da SA, quanto do MgO, calcário e CP V – ARI.

Figura 5.2 - Distribuições granulométricas discretas da matéria prima

Fonte: Própria autoria.

Observa-se uma sobreposição das curvas para a CCA 500, CCA 550, CCA 600, CCA 650 e MgO, com exceção da SA, CP V-ARI e do calcário, o que poderá interferir na reologia das pastas no seu estado fresco, por não haver variação significativa no tamanho das partículas para enchimento (LE, 2015). Segundo Cordeiro et al. (2011), a reatividade da CCA é maior quanto mais fina forem as partículas. Quanto menor o grau de finura da cinza maior é a sua área superficial e consequentemente permite maior interação entre partículas no processo de misturas para a reatividade química e maior ligação (adesão), entre os componentes (CORDEIRO et al., 2011).

Bui et al. (2005), afirmam que a faixa mais estreita das partículas de CCA, requer maior relação água/cimento, que pode ser reduzida com a adição de superplastificantes. O tamanho das partículas da adição mineral com a do cimento Portland deve ser variável, para melhor preenchimento de vazios e empacotamento, o que se reflete na reologia que esta relacionada a fluidez da pasta e no ganho de resistência, assim é importante haver variações nas distribuições granulométricas na formação de pastas e argamassas (TCHAMDJOU et al., 2017).

Para a situação em estudo a sobreposição das curvas da CCA 500, CCA 550, CCA 600 e CCA 650 seria um problema quanto a questão de empacotamento e reologia como mencionado acima, pois retrata ali uma certa homogeneidade ou similaridade do tamanho das partículas para as cinzas e o MgO (BUI, HU, STROEVEN, 2005; RODRIGUES, 2012). Nessa situação em específico podemos dizer que o calcário viria atenuar esse feito como material de preenchimento e viabilizaria na interação dos materiais, visto que as partículas mais finas preenchem os vazios de forma eficaz (PARIS et al., 2016).

5.1.1.2. Composição química medidas de pH e perda ao fogo (PF)

A Tabela 5.3 apresenta os resultados das análises de espectroscopia por FRX, que permitiu fixar a composição dos óxidos em porcentagem (%) e os correspondentes valores de perda ao fogo (PF). Os resultados englobam todas as cinzas, SA e MgO. Para que um material seja considerado pozolânico as normas ASTM C-618 (2012) e NBR 12653 (2014), estabelecem os critérios de classificação, os teores admissíveis de SO_3 deve ser de até 4% ou 5% e perda

ao fogo de até 6% ou 10%, a depender da classe (ASTM C-618, 2012; NBR 12653, 2014).

Tabela 5.3 - Caracterizações químicas medidas de pH e perda ao fogo.

Óxidos (%)	MgO	SA	CCA 500	CCA 550	CCA 600	CCA 650
SiO ₂	0,10	95,10	87,67	92,44	94,34	94,34
K ₂ O	<0,10	0,910	1,78	1,88	1,91	1,91
CaO	0,81	0,25	0,67	0,70	0,72	0,72
SO ₃	0,00	–	0,57	0,60	0,61	0,61
TiO ₂	–	< 0,10	–	–	–	–
MgO	97,40	0,33	0,50	0,53	0,54	0,54
P ₂ O ₅	–	–	0,42	0,45	0,46	0,46
Cl	–	–	0,21	0,22	0,23	0,23
MnO	–	–	0,18	0,19	0,19	0,19
Fe ₂ O ₃	–	0,35	–	–	–	–
Na ₂ O	<0,10	0,26	–	–	–	–
Al ₂ O ₃	<0,10	< 0,10	–	–	–	–
*PF	1,60	1,70	8,00	3,00	1,00	1,00
pH	10,71	8,43	9,68	9,59	9,82	10,08

*Perda ao fogo (1000 °C).

Fonte: Própria autoria.

Com exceção da CCA 500 com maior perda ao fogo (8%), a perda ao fogo da CCA 550, CCA 600 e CCA 650, foi de 3% e 1%, relativamente inferior ao máximo estabelecido, o teor de SO₃ se situa no intervalo de 0,57% a 0,61%. Com essas características podemos dizer que as cinzas atenderam as especificações das normas, ASTM C-618 (2012) e NBR 12653 (2014). As cinzas produzidas possuem o teor de SiO₂ entre 87,67% e 94,34%, valores muito próximos ao teor da SA utilizada de 95,1% (ASTM C-618, 2012; NBR 12653, 2014).

A CCA 500 e CCA 550 tiveram os menores valor de SiO₂ diferentemente da CCA 600 e CCA 650 com os teores mais alto. Nota-se que a temperatura de queima da casca do arroz é um fator chave que está diretamente relacionada ao teor de sílica amorfa. Pelos resultados de composição química e perda ao fogo desta pesquisa e de pesquisas já publicadas, percebe-se que quando a queima acontece em intervalos de 450 °C a 550 °C o teor de SiO₂ mostra-se menor, e

quanto mais próxima a 700 °C maior o teor de SiO_2 (TASHIMA et al., 2014; RÊGO et al., 2015a; KANG; HONG; MOON, 2019). Assim quanto maior a temperatura de tratamento, maior é a retirada do material orgânico.

A soma de óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) pela Tabela 5.3 é superior a 70%. A considerar que todas as cinzas não apresentaram os óxidos (Al_2O_3 e Fe_2O_3), a NBR 12653 (2014), sugere valores da soma de óxidos de 50 e 70%. Os resultados permitem o enquadramento das cinzas produzidas como pozolanas pela NBR 12653 (2014). Pelos constituintes químicos e a perda ao fogo a CCA 550, CCA 600, CCA 650 pertencem a classe F das pozolanas. Com uma ressalva para a CCA 550 que se enquadra na classe N, que admite uma perda ao fogo de até 10%, segundo as normas NBR 12653 (2014) e ASTM C-618 (2012), em corroboração com os resultados de (ANTIOHOS, PAPADAKIS, TSIMAS, 2014; CHINDAPRASIRT, RUKZON, 2015; ASTM C-618, 2012; NBR 12653, 2014).

Khan et al. (2012) afirmam que a elevada perda ao fogo das CCA pode ser atribuída ao conteúdo dos compostos orgânicos e ao teor de umidade na cinza. Abood Habeeb, Bin Mahmud (2010), Fernandes et al. (2016), apesar do processo de queima controlada da casca do arroz, obtiveram de igual modo uma perda ao fogo relativamente alta 6,73%. No entanto, por meio da análise de DRX concluíram que a cinza da casca do arroz era completamente amorfa e apresentou boa reatividade com o cimento Portland, com potencial de uso em diversas áreas. Assim o teor de perda ao fogo não deve ser um fator determinante de definição para as pozolanas naturais, caso se tenha uma excelente reatividade em função de outras análises.

5.1.1.3. Análise do pH das matérias primas

Conforme os resultados de pH verificados na Tabela 5.3, a solução composta por MgO possui pH de 10,71, próximo ao pH da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) 10,5. Isso acontece porque o MgO em presença de água se dissolve e precipita rapidamente e o pH dificilmente excede de modo significativo o pH da brucita, a menos que haja resquício de algumas impurezas (ZHANG, CHEESEMAN, VANDEPERRE, 2011b; WALLING, PROVIS, 2016).

O pH da SA foi de 8,30 uma diferença não muito significativa comparado ao pH de 8,43 encontrado por Zhang, Cheeseman, Vandeperre, (2011), que utilizaram a SA do mesmo fornecedor (*Elkem materials*). Observa-se que o pH das cinzas encontram-se no intervalo de 9,00 a 10,00 com uma tendência de elevação para a CCA 600 (pH 9,82) e CCA 650 (pH 10,08), que pode ser um fator relacionado a temperatura. Para as CCA 500 e CCA 550 obteve-se o pH de 9,68 e 9,59, respetivamente.

Os valores de pH encontrados para as cinzas, apesar de estarem um pouco acima do pH da SA, são aceitáveis por serem inferiores ao pH da brucita pois Zhang, Cheeseman, Vandeperre (2011), afirmam, as pozolanas que em solução aquosa possuem um pH menor que o da brucita são indicadas para a combinação com o MgO para reduzir a alcalinidade e potencializar o uso das fibras vegetais (ZHANG, CHEESEMAN, VANDEPERRE, 2011). Em uma matriz composta por esses componentes, o menor pH da pozolana entra em equilíbrio com o pH da brucita e é capaz de reduzi-lo e/ou mantê-lo constante mesmo com o passar do tempo (MÁRMOL et al., 2016b).

5.1.1.4. Análise dos difratogramas de raios X das cinzas e sílica

Ao observar-se as fases das cinzas pela ficha *crystallographica Search-Match*, foram identificadas fases cristalinas na forma de calcita (CaCO_3), magnetita Fe_3O_4 , anidrita (CaSO_4) e cristobalita (SiO_2), de acordo Pdf (86-2341; 76-955; 26- 328 e 29-85) conforme Figura 5.3. A presença da sílica cristalina na forma de cristobalita é típico da CCA, como afirmam Sandhu, Siddique (2017), Rêgo et al. (2015) que também encontraram a cristobalita nas CCA produzidas em diferentes temperaturas (Sandhu, Siddique, 2017; Rêgo et al., 2015). O que evidencia que em temperaturas muito elevadas a sílica cristalina poderá ser predominante com difratogramas com intensidades relativas maior, como afirmam os pesquisadores Sandhu; Siddique (2017).

As quantidades dos materiais cristalinos determinadas, com exceção da cristobalita estiverem entre 1 % a 5 %, é perceptível pela suavidade dos picos, apresentados na Figura 5.3. Os mesmos constituintes (CaCO_3 , Fe_3O_4 , CaSO_4 , SiO_2) foram encontrados ainda por vários pesquisadores (SUA-IAM, MAKUL, 2013; DE CORDEIRO, MASUERO, DAL MOLIN, 2014; KANG, HONG, MOON, 2019).

Pelos difratogramas (Figura 5.3), constata-se que as cinzas (CCA500, CCA550, CCA600 e CCA650), possuem fases similares, como referenciado acima e são constituídas predominantemente por fase amorfa, com apresentação de um pico largo e de baixa intensidade relativa (halo amorfo), que ocupa a região entre 15° a 35° (Figura 5.3). As curvas do difratograma evidenciam o que o resultado da composição química nos mostra.

Figura 5.3 - Difratogramas de raios X da cinza da casca do arroz (CCA).

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 5.4, temos a curva do difratograma de raios X da SA é visível a semelhança de fase com a CCA. No que tange à fase amorfa apresentada nos difratogramas, é que quanto mais aberto e menos intenso for o pico, maior a amorficidade. No entanto, seria necessário um estudo mais aprofundado para a quantificação do teor de fase amorfa (HOT et al., 2015; (DE CORDEIRO; MASUERO; DAL MOLIN, 2014).

Figura 5.4 - Difratoograma de raios X da microsilica ativa (SA)

Fonte: Própria autoria.

Hot et al. (2015) confirmam que a fase amorfa da SiO_2 promove a elevada reatividade como material pozolânico. Podemos assim, associar a elevada reatividade pozolânica da SA a CCA, pelas semelhanças na constituição química e fase amorfa. Estamos em presença de um material (CCA), com potencial para substituição parcial do cimento Portland pela alta pozolanicidade e consequentemente são altas as probabilidades da CCA vir a reagir com o MgO , assim como a SA (KHAN et al., 2012; MÁRMOL; SAVASTANO, 2017).

5.1.1.5. Avaliação da pozolanicidade

A avaliação da condutividade elétrica de soluções com cinzas e hidróxido de cálcio foi utilizada como ensaio orientativo para avaliação da pozolanicidade. Por meio das curvas do gráfico de perda de condutividade Figura 5.5, que apresenta a variação da condutividade das soluções em relação ao tempo, observa-se que as distribuições granulométricas mais finas de SA e cinzas em solução de hidróxido de cálcio (CH) decrescem rapidamente. A reação da sílica amorfa para a formação do gel silicato de cálcio hidratado (CSH), promove uma redução da condutividade no conjunto pozolana/CH (VILLAR-COCIÑA et al., 2020).

Figura 5.4 – Medidas de condutividade elétrica em função do tempo para soluções de hidróxido de cálcio e cinzas

Fonte: Própria autoria.

Percebe-se que nos períodos iniciais (500 s), apesar da rapidez na precipitação das partículas mais finas das CCA e SA, a perda da condutividade não foi significativa para todas as soluções. Rodrigues (2012) afirma que nos períodos iniciais o material não é totalmente dissolvido na solução. O comportamento da curva da SA deve-se ao fato de ser um material densificado e nesse caso as partículas aglomeradas levam um tempo maior para total dissolução (RODRIGUES, 2012).

Com o traçado das curvas de condutividade elétrica constata-se ainda que para as soluções CH/CCA500, CH/CCA550 a reação estabilizou-se a partir dos 2000 s (33 min), período em que a condutividade atingiu 800 $\mu\text{S/cm}$ para CH/CCA500 e 1200 $\mu\text{S/cm}$ para CH/CCA550 e permaneceu estável até as 24 h. Já as soluções CH/SA, (amostra controle) CH/CCA600 e CH/CCA650 estabilizaram-se aos 5000 s (1 h 39 min) e permaneceram com condutividade de 700 $\mu\text{S/cm}$ para a CH/SA e 1200 $\mu\text{S/cm}$ para as soluções CH/CCA600 e CH/CCA650 até o final do ensaio.

Villar-Cociña et al. (2020), realizaram um estudo da condutividade elétrica da SA e cinza da folha de bambu e afirmam que quanto maior for a diferença entre a condutividade inicial e final, maior a reatividade, a condutividade final precisa se manter estável por um período relativamente longo o que representa maior consumo de CH. Dessa forma destacamos que a solução CH/CCA550 apresentou maior consumo de CH, com condutividade elétrica final de 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ o que destaca a reatividade da CCA550, com uma diferença de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ da solução CH/SA (amostra controle), com condutividade final de 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

5.1.1.6. Análises dos difratogramas de raios X (DRX) das pastas a base de MgO com SA e CCA formulação 50-50

As Figuras 5.6, 5.7 e 5.8, apresentam os difratogramas de raios X das pastas com dosagens de 50% MgO:50% SA (amostra controle), 50% MgO:50% CCA. Os picos de maior intensidade relativa identificados, foram de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e periclase (MgO), de acordo a ficha pdf (82-2453 e 79-612), tanto para as dosagens com SA, quanto para as dosagens com CCA. Identificaram-se também picos de menor intensidade relativa gerado de cristobalita (SiO_2) em todas as idades de cura (1, 2, 3, 5, 10, 20 e 30 dias). Os mesmos picos foram encontrados por outros pesquisadores (MARMOL, 2017; ZHANG, VANDEPERRE, CHEESEMAN, 2014; ABDEL-GAWWAD et al., 2018; SONAT, UNLUER, 2017).

Figura 5.5- Difratomogramas de raios X das pastas a base de MgO com SA e CCA curadas aos de 1, 2 e 3 dias.

B = brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$); P = periclase (MgO); MSH = silicato de magnésio hidratado;
C = cristobalita (SiO_2).

Fonte: Própria autoria.

Para a amostra controle (SA) os picos correspondentes a brucita $38,06^\circ$, são mais intensos que os picos da periclase (MgO), em $42,94^\circ$. A menor intensidade dos picos de periclase mostra que o (MgO), em presença de água se hidratou e formou o hidróxido de magnésio ou brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Para as demais amostras com CCA acontece justamente o contrário, os picos de periclase são mais intensos em $42,94^\circ$ comparado a brucita $38,06^\circ$. No entanto, ao longo dos períodos de cura, observamos que ocorre uma ligeira queda na intensidade dos picos tanto de brucita quanto de periclase, esse comportamento foi identificado em todas as misturas.

Marmol (2017) e Abdel-Gawwad et al. (2018) asseguram que a queda na intensidade dos picos de periclase, é sinal de que o MgO está a ser hidratado para formar o Mg(OH)_2 que por sua vez reage com a sílica e forma o gel MSH. A maior intensidade dos picos de periclase para as amostras com cinza, demonstra que nos primeiros dias de cura o MgO tem um processo de hidratação mais lento comparado a SA. Este fato pode estar relacionado a estrutura da CCA e a capacidade de absorção de água nos primeiros dias de cura. Segundo Van et al. (2013) a densidade de empacotamento e absorção de água influenciam na maior ou menor produção de Ca(OH)_2 , que pode alterar com o tempo (VAN et al., 2013). Podemos de igual modo relacionar este fato ao processo de hidratação do MgO para a formação do Mg(OH)_2 .

Figura 5.6 - Difrátogramas de raios X das pastas a base de MgO com SA e CCA curadas aos 5, 10, 20 e 30 dias.

B = brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$); P = periclase (MgO); MSH = silicato de magnésio hidratado;
C = cristobalita (SiO_2).

Fonte: Própria autoria.

Com base na alegação de Van et al. (2013) nas misturas com CCA o pico menos intenso de brucita ($38,06^\circ$), passa a ser mais intenso nas maiores idades de cura (10, 20 e 30 dias), Figura 5.8 e o da periclase ($42,94^\circ$) reduz, no entanto para a SA não se constata mudanças significativas após idades avançadas. A presença do gel MSH passa a ser perceptível a partir do terceiro dia de cura, em 2 pontos $32,60^\circ$ a $38,62^\circ$, detalhado na Figura 5.8, e $58,00^\circ$ a $62,00^\circ$. Os picos de MSH tornam-se mais acentuados com o tempo de cura sobretudo para as dosagens com cinzas. A CCA500 destacou-se em comparação as demais cinzas.

Notam-se picos de sílica que não reagiu 21,24 ° para todas as cinzas e com maior intensidade para a SA.

Figura 5.7 – Parte dos difratogramas das pastas que mostra o pico principal da fase MSH.

Fonte: Própria autoria.

5.1.1.7. Análise termogravimétrica das pastas

Os resultados de termogravimetria podem ser observados na Figura 5.9 que ilustra as curvas DTG e TG, que expressa a perda de massa ao longo do tempo das pastas curadas aos 5, 10 e 20 dias. São observados dois picos dominantes, o primeiro correspondente a perda de água a 111 °C e o segundo a desidroxilação, ou seja, a desidratação da brucita que vai de 330 °C a 460 °C, outros pesquisadores também identificaram esses processos de degradação térmica (ZHANG, VANDEPERRE, CHEESEMAN, 2014; WALLING, PROVIS, 2016; DE; DOLORES, 2017).

Figura 5.8 – Curvas termogravimétrica DTG e TG das pastas a base de MgO com SA e CCA, curadas aos 5, 10 e 20 dias.

Fonte: Própria autoria.

As Tabelas 5.4 e 5.5 trazem os valores correspondentes da perda de massa entre os principais picos característicos de DTG (T_m), bem como a massa residual.

Tabela 5.4 - Perda de massa indicada pelos picos característicos do DTG.

SA					CCA500				
	Localização pico/° C	Massa perdida %		residual.		Localização pico/° C	Massa perdida %		residual
		Abs.	Acum.				Abs.	Acum.	
5 dias	T _m = 111	2,45	2,45	84,24		T _m = 111	3,08	3,08	82,11
	T _m = 330	6,39	8,84			T _m = 330	8,13	11,21	
	T _m = 400	3,88	12,72			T _m = 400	3,91	15,12	
	T _m = 460	3,04	15,76			T _m = 460	2,78	17,89	
10 dias	T _m = 111	2,58	2,58	83,97		T _m = 111	3,55	3,55	81,30
	T _m = 330	6,38	8,96			T _m = 330	8,51	12,06	
	T _m = 400	4,35	13,31			T _m = 400	3,90	15,96	
	T _m = 460	2,72	16,03			T _m = 460	2,74	18,70	
20 dias	T _m = 111	3,34	3,34	83,85		T _m = 111	4,40	4,402	80,16
	T _m = 330	6,79	10,13			T _m = 330	9,59	13,99	
	T _m = 400	3,47	13,60			T _m = 400	3,31	17,29	
	T _m = 460	2,55	16,15			T _m = 460	2,55	19,84	

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.5 - Perda de massa indicada pelos picos característicos do DTG.

CCA600					CCA650				
	Localização do pico/°C	Massa perdida %		residual		Localização do pico/°C	Massa perdida %		residual
		Abs.	Acum.				Abs.	Acum.	
5 dias	T _m = 111	1,80	1,80	82,79		T _m = 111	2,82	2,82	82,54
	T _m = 330	8,28	10,08			T _m = 330	7,43	10,25	
	T _m = 400	3,65	13,74			T _m = 400	4,11	14,36	
	T _m = 460	3,48	17,21			T _m = 460	3,11	17,46	
10 dias	T _m = 111	2,82	2,82	82,54		T _m = 111	3,36	3,36	82,38
	T _m = 330	7,43	10,25			T _m = 330	7,27	10,63	
	T _m = 400	4,11	14,36			T _m = 400	4,05	14,68	
	T _m = 460	3,11	17,46			T _m = 460	2,94	17,62	
20 dias	T _m = 111	1,80	1,80	82,79		T _m = 111	3,99	3,99	81,78
	T _m = 330	8,28	10,08			T _m = 330	7,25	11,24	
	T _m = 400	3,65	13,74			T _m = 400	3,92	15,15	
	T _m = 460	3,48	17,21			T _m = 460	3,06	18,22	

Fonte: Própria autoria.

Os picos característicos de DTG Figura 5.9 corroboram com o que os resultados de DRX nos mostram, a presença das fases hidratadas de brucita e do gel MSH. De acordo com Marmol (2017) observa-se que em todas as idades de cura a maior perda de massa foi constada a baixo de 300 °C, tanto para as cinzas

quanto para a SA,. Quanto mais reativa for a cinza, maior será o teor da fase MSH formada, deste modo a CCA 500 apresentou um pico mais intenso quanto a decomposição do gel MSH, com perda de massa de 3,08%, 3,55% e 4,40%, nas idades de 5, 10 e 20 dias conforme Tabela 5.4, aos 20 dias percebe-se que a CCA 500 tem o pico aos 400 °C deslocado comparado as demais amostras Figura 5.9, este fato pode ser atribuído a maior perda de massa e a presença da fase MSH (ZHANG et al., 2020).

Assim, em atenção aos resultados de DRX, TG e DTG pode-se afirmar que a CCA 500 é mais reativa, pela apresentação dos picos mais intensos correspondentes a presença do gel, o que esta diretamente relacionado a maior perda de massa, pois quanto maior a de perda de massa, maior a formação do gel MSH. Vários pesquisadores afirmam que quanto menor a temperatura para a geração da cinza, maior será a sua reatividade (SOARES et al., 2015; PODE, 2016; BALAPOUR, RAMEZANIANPOUR, HAJIBANDEH, 2017).

5.1.1.8. Calorimetria

Na Figura 5.10, estão apresentadas as curvas correspondentes a análise de calorimetria, que descreve as curvas do fluxo de calor em função do tempo e o calor acumulado. Nos períodos iniciais (período de dormência), não se percebe nenhum processo de hidratação. Durante o período de indução onde acontecem os primeiros sinais de hidratação, a curva CCA 500 tem um perfil semelhante a amostra controle (SA) que se sobrepõe a CCA 500, no período entre 8 e 12 h período do estágio de aceleração da hidratação.

Figura 5.9 – Curvas da calorimetria do fluxo de calor e calor acumulado em função do tempo.

Fonte: Própria autoria.

Depois de 16 h temos o pico de liberação de calor, onde as curvas CCA 500, CCA 550 estão muito próximas com maior taxa de liberação de calor. As demais amostras (CCA 600, CCA 650) com inclusão da amostra controle (SA) possuem um nível mais baixo de fluxo. Com certo atraso para o processo de hidratação assim como obteve Rodrigues (2012) para as pastas formadas com CBC e Portland. Portanto, as curvas com CCA 500 e CCA 550 se sobrepõem na liberação de calor.

A CCA 650 teve o processo de hidratação mais baixo, seguido da CCA 600 e posteriormente a CCA 550. Ao olhar a curva de calor acumulado percebe-se que as CCA 550, CCA 600 e CCA 650 tiveram menor quantidade de calor acumulado depois das 33 h. Já a CCA 500, assim como a SA, apresentou maior quantidade pela continuação da reação de hidratação. Sonat, Dung, Unluer (2017) afirmam que a reduzida reação de hidratação deve ser devido a rápida formação de produtos hidratados que cresceram nas partículas de MgO nas idades precoces. Por outro lado, a formação gradual da brucita permitiu melhor dissolução do MgO para a CCA 500 e SA (COLLE NASCIMENTO et al., 2015).

5.1.1.9. Resultados das medidas de pH das pastas

Os valores de pH foram coletados de soluções compostas com as pastas curadas nas diferentes idades, de acordo a Tabela 5.6, em que lista os respectivos valores em função do tempo de cura. O pH das matérias primas constam na Tabela 5.3.

Tabela 5.6 - Valores de pH das pastas.

Amostras	pH						
	1 dia	2 dias	3 dias	5 dias	10 dias	20 dias	30 dias
SA	9,74	9,85	9,42	9,76	9,98	9,91	10,04
CCA 500	9,88	9,73	9,74	9,94	9,89	9,84	9,62
CCA 550	9,74	9,83	9,67	9,84	10,16	10,09	9,60
CCA 600	9,94	10,10	9,92	10,15	10,11	9,87	9,70
CCA 650	9,84	9,98	9,95	10,13	10,01	9,95	9,61

Fonte: Própria autoria.

A Figura 5.11 mostra a representação gráfica da variação do pH, verifica-se que nas idades de 5, 10, 20 e 30 dias, há um aumento no valor do pH para todas as amostras. Sonat, Dung, Unluer (2017) afirmam que o aumento do pH sobretudo nas idades iniciais deve-se a dissolução e consumo do MgO e a variação está relacionada com a formação da fase MSH. Aos 30 dias somente a amostra controle (SA) tem um aumento e as amostras com cinza uma queda.

Figura 5.10 - Representação gráfica do pH das pastas

Fonte: Própria autoria.

5.1.1.10. Considerações parciais

A partir dos resultados mostrados de condutividade elétrica, calorimetria, DRX, TG e pH, percebe-se que a CCA 500 foi a cinza que apresentou maior reatividade na reação com o MgO, para a formação do composto MSH e com menor pH da matriz ao longo do tempo, comparada a CCA 550, CCA 600 e CCA 650. A partir dos resultados da etapa 1 optou-se por um estudo mais aprofundado em pastas com formulações 60-40, 70-30 e 80-20 com a CCA 500 e MgO.

5.2. ETAPA 2

Esta etapa discute os resultados de reatividade da CCA 500 e MgO em pastas com as formulações 60% MgO-40% SA/CCA, 70% MgO-30% SA/CCA e 80% MgO-20% SA/CCA, bem como os resultados do ensaio mecânico de resistência a compressão axial, da formulação que permitiu maior formação do composto MSH e a formulação de estudo inicial 50% MgO-50% SA/CCA.

5.2.1. Análise dos difratogramas de raios X das pastas com formulações: 60-40, 70-30 e 80-20

As análises dos difratogramas de raios X foram realizadas em pastas com formulações 60% MgO-40% SA/CCA 500, 70% MgO-30% SA/CCA 500, 80% MgO:20 % SA/CCA 500 para que fosse possível a avaliação da interação dos materiais em diferentes porcentagens. As Figuras 5.12 e 5.13, mostram as curvas dos difratogramas das pastas com as formulações 60% MgO-40% SA/CCA 500 com cura acelerada de 1, 5, 10 e 30 dias.

Figura 5.11 - Difratogramas de raios X das amostras com formulação 60-40

B = brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$); P = periclase (MgO); MSH = silicato de magnésio hidratado;
C = cristobalita (SiO_2).

Fonte: Própria autoria.

Pelas curvas apresentadas nos gráficos Figura 5.12, observa-se que a intensidade relativa dos picos de brucita e periclase, obtidos pelas fichas pdf (75-447 e 76-667), reduz significativamente nas maiores idades de cura (5, 10 e 30

dias) e há uma maior formação do gel MSH, que predomina ao longo do difratograma. A região de maior predominância da fase MSH está entre os 38° e 61° com parte detalhada na Figura 5.13.

Figura 5.12 – Parte dos difratogramas das pastas que mostra o pico principal da fase MSH da formulação 60-40

B = brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$); MSH = silicato de magnésio hidratado.

Fonte: Própria autoria.

Nas idades de 1 e 5 dias, os picos de brucita da amostra que contém SA chega a ser mais intenso se comparado a amostra com CCA 500, como observado na formulação 50% MgO -50% SA/CCA 500 Figura 5.7. No entanto, nas idades de 10 e 30 dias os mesmos se igualam, o que evidencia que a reação de hidratação entre a brucita e a SA/CCA 500 nas maiores idades é continua assim como a formação da fase MSH (LI et al., 2014).

Nas Figuras 5.14 e 5.15 estão apresentadas as curvas dos difratogramas da formulação 70% MgO -30% SA/CCA 500, onde se constata um aumento na intensidade dos picos tanto de brucita quanto de periclase (pdf 75-447 e 76-667), nos intervalos de 38° e 45° respectivamente, esse comportamento era esperado pelo aumento na dosagem de MgO (MARMOL et al., 2016).

Figura 5.13 - Difrátogramas de raios X das amostras com formulação 70-30.

B = brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$); P = periclase (MgO); MSH = silicato de magnésio hidratado;
C = cristobalita (SiO_2).

Fonte: Própria autoria.

Apesar da maior intensidade relativa dos picos de brucita e periclase, a fase MSH continua centrada entre 38° e 61° assim como na formulação anterior (60-40), porém com menor amplitude como detalhado na Figura 5.15, o que pode ser explicado pela menor dosagem de SA e CCA 500. Com o aumento do MgO que consequentemente aumenta a quantidade de produto hidratado $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a menor quantidade de sílica reativa na formulação reduz de certo modo a formação do gel MSH (ZHANG; VANDEPERRE; CHEESEMAN, 2014).

Figura 5.14 - Parte dos difratogramas das pastas que mostra o pico principal da fase MSH da formulação 70-30.

B = brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$); MSH = silicato de magnésio hidratado

Fonte: Própria autoria.

Marmol et al. (2016) afirma que quanto maior a quantidade de MgO , menor possibilidade de produção do MSH, à vista disso o grau de reação é menor. Esta afirmação fica muito evidente nas formulações 80 % MgO -40% SA/CCA 500 ao observar-se as Figuras 5.16 e 5.17, é quase imperceptível, a presença do pico intenso ou mais alargado na região entre 30 ° e 38 ° como nas demais formulações o que ocorre em todas as amostras e idades de cura.

Figura 5.15 - Difratogramas de raios X das amostras com formulação 80-20.

B = brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$); P = periclase (MgO); MSH = silicato de magnésio hidratado;
C = cristobalita (SiO_2).

Fonte: Própria autoria.

Aos 38° a intensidade do pico de brucita (pdf 76-667) é muito maior Figura 5.17, o que é constatado tanto para a SA quanto para a CCA 500. No entanto, este fato não descarta a possibilidade da presença da fase MSH, que segundo Marmol et al. (2016) e em observação as fichas da cristobalita (pdf 29-85), pode existir uma sobreposição de espectros pela presença da sílica que não reagiu conforme observado nas Figuras 5.16 e 5.17.

Figura 5.16 - Parte dos difratogramas das pastas que mostra o pico principal da fase MSH da formulação 80-20.

B = brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$); MSH = silicato de magnésio hidratado

Fonte: Própria autoria.

5.2.2. Resultado das medidas de pH das pastas das formulações: 60-40, 70-30 e 80-20

Com o material em pó das formulações 60% MgO -40% SA/CCA 500, 70% MgO -30% SA/CCA 500, 80% MgO -20% SA/CCA 500 ocorreu a avaliação do pH nas diversas idades de cura (1, 5, 10 e 30 dias). Os valores obtidos são exibidos na Tabela 5.7 e representados graficamente Figura 5.18. Não houve grandes variações nos valores de pH ao longo do tempo, a faixa de valores esteve entre 8,20 e 8,86 nas idades iniciais e permaneceu constante até os 30 dias de cura, para todas as formulações com exceção da formulação 80-20 onde tanto a SA quanto a CCA 500 assumiram valores de 9,00.

Tabela 5.7 - Valores de pH das pastas das diferentes formulações: 60-40, 70-30 e 80-20.

Formulações (%)	Amostras	pH			
		1 dia	5 dias	10 dias	30 dias
60-40	SA	8,51	8,62	8,58	8,78
	CCA 500	8,20	8,26	8,44	8,56
70-30	SA	8,79	8,87	9,06	8,52
	CCA 500	8,67	8,70	8,74	8,86
80-20	SA	9,10	9,18	9,21	9,60
	CCA 500	9,24	9,37	9,46	9,66

Fonte: Própria autoria.

Li et al. (2014) afirmam que quanto maior o teor de MgO e menor o teor de sílica, o pH tem uma tendência a aumentar, isso explica a pequena variação na formulação 80% MgO-20% SA/CCA 500, o mesmo autor relaciona o baixo pH com a formação do gel MSH, quanto mais elevada for a formação da fase MSH há uma tendência na queda do pH e, quanto mais baixa for a formação da fase MSH o valor do pH tende a aumentar (LI et al., 2014). O aumento ou redução do pH está diretamente relacionado as dosagens de MgO e SA/CCA 500, quanto maior a dosagem de MgO menor formação de MSH e pH mais elevado, pois há uma maior aglomeração de íons hidroxilas (OH^-), o contrário também procede.

Figura 5.17 - Representação gráfico do pH das formulações.

¹formulação 60-40; ²formulação 70-30; ³formulação 80-20

Fonte: Própria autoria.

Esse dado entra em consonância com os resultados obtidos, pois percebe-se claramente que a formulação 60% MgO-40% SA/CCA 500, teve o menor pH comparada as demais formulações 70% MgO-30% SA/CCA 500, 80% MgO-20% SA/CCA 500, mesmo quando comparada a formulação inicial 50% MgO-50% SA/CCA 500, com valores de pH entre 9,60 a 10,16, Tabela 5.6. Em atenção as análises de DRX, vemos que a formulação 60% MgO- 40% SA/ CCA 500, foi a que mais teve predominância expressiva do gel MSH.

5.2.3. Análise termogravimetrica das pastas formulações 60-40 e 70-30

As Tabelas 5.8 e 5.9 listam os valores de perda de massa dos principais picos característicos do DTG das formulações 60-40 e 70-30. Observa-se, assim como no estudo inicial (formulação 50-50), que os picos que evidenciam as principais fases hidratadas estão localizados nas temperaturas de 111 °C, 330 °C, 400 °C e 460 °C.

Tabela 5.8- Perda de massa indicada pelos picos característicos do DTG da formulação 60-40.

SA					CCA 500				
Localização pico/°C	Massa perdida %		residual		Localização pico/°C	Massa perdida %		residual	
	Abs.	Acum.				Abs.	Acum.		
5 dias	111	2,63	2,63	83,01	111	2,78	2,78	81,66	
	330	6,40	9,03		330	7,39	10,17		
	400	4,85	13,88		400	4,37	14,55		
	460	3,12	16,99		460	3,80	18,34		
10 dias	111	3,66	3,66	80,35	111	3,65	3,65	80,35	
	330	7,70	11,36		330	7,71	11,35		
	400	3,89	15,25		400	3,84	15,19		
	460	4,40	19,65		460	4,47	19,65		
30 dias	111	3,35	3,35	80,72	111	3,36	3,36	79,33	
	330	7,21	10,55		330	8,19	11,55		
	400	4,45	15,01		400	4,18	15,73		
	460	4,28	19,28		460	4,94	20,67		

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.9 - Perda de massa indicada pelos picos característicos do DTG da formulação 70-30.

SA					CCA 500				
SA	Localização pico/°C	Massa perdida %		residual	Localização pico/°C	Massa perdida %		residual	
		Abs.	Acum.			Abs.	Acum.		
5 dias	111	1,96	1,96	82,24	111	2,11	2,11	81,30	
	330	5,00	6,96		330	6,37	8,48		
	400	5,89	12,85		400	5,39	13,88		
	460	4,91	17,76		460	4,82	18,70		
10 dias	111	2,77	2,77	79,88	111	2,91	2,91	79,16	
	330	5,78	8,55		330	7,16	10,08		
	400	5,71	14,26		400	4,79	14,86		
	460	5,86	20,12		460	5,98	20,84		
30 dias	111	2,58	2,58	79,67	111	2,63	2,63	78,93	
	330	5,69	8,27		330	7,14	9,77		
	400	5,59	13,87		400	5,17	14,94		
	460	6,46	20,33		460	6,14	21,08		

Fonte: Própria autoria.

A Figura 5.19 exibe as curvas de DTG e TG, onde é possível constatar que a principal perda de massa tanto para a formulação 60-40, quanto para a formulação 70-30, ocorre no intervalo entre 100 °C a 460 °C assim como na formulação 50-50 (estudo inicial), o que entra em consonância com os estudos de Szczerba et al., 2013; Zhang; Vandeperre; Cheeseman, 2014; Walling; Provis, 2016.

Observa-se que os valores de perda de massa inicial (111 °C) da CCA 500 foram de 2,78, 3,65 e 3,36% nas idades de 5, 10 e 30 dias, para a formulação 60-40. Para a formulação 70-30, os valores de perda de massa inicial para as idades acima citadas foram de 2,11, 2,91 e 2,63%.

Figura 5.18 - Curvas termogravimétrica DTG e TG das pastas formulações: 60-40 e 70-30.

¹Formulação 60-40; ²Formulação 70-30

Fonte: Própria autoria.

Os valores de perda de massa a 111 °C para a SA foram de 2,63, 3,66 e 3,35%, nas idades de 5, 10 e 30 dias, para a formulação 60-40 e 1,96, 2,77 e 2,58%, para a formulação 70-30, os dados encontram-se nas Tabelas 5.8 e 5.9. Vale lembrar que o primeiro pico característicos do DTG a 111 °C corresponde a perda de massa no gel MSH, e o segundo que correspondente a região de 330 a 460 °C, corresponde a desidratação da brucita (JIN; AL-TABBAA, 2014; ZHANG et al., 2018), assim vemos mais uma vez que a CCA 500 apresentou maior perda de massa inicial, comparada a SA, porém com pequenas variações, o que pode ser constatado pelo gráfico aonde nas idades de 10 e 30 dias, ocorre uma sobreposição das curvas, na formulação 60-40. Observa-se também que na formulação 70-30 a perda de massa foi menor como mencionado acima, o que se justifica pela menor quantidade de CCA 500 e SA, aonde a formação do

gel MSH, é menor pela maior quantidade de MgO , o que corrobora com os resultados de DRX, Marmol (2016) afirma quanto maior a quantidade de MgO menor a quantidade de MSH.

5.2.4. Análise do ensaio mecânico de resistência a compressão axial

Para o ensaio mecânico selecionaram-se as formulações 50% MgO -50% SA/CCA 500, e 60% MgO -40% SA/CCA 500, por exibirem maior formação do composto MSH, pela análise de DRX e TG vale ressaltar que para o ensaio de compressão axial houve um acréscimo de 30% de calcário em todas as formulações e que a amostra controle foi composta CP V-ARI. Nas Figuras 5.20 e 5.21 estão apresentados os gráficos com os valores de resistência mecânica das amostras curadas nas idades de 7 dias com e sem cura térmica.

Figura 5.19 - Tensão máxima 7 dias com e sem cura termica da formulação 50-50.

Fonte: Própria autoria.

Constata-se que os valores de resistência mecânica tanto da SA quanto da CCA 500 estão próximos aos da referência (CP V-ARI), nas duas formulações com pequenas diferenças estatísticas conforme Tabela 5.10, que apresenta os valores médios e os desvios padrão.

Figura 5.20 - Tensão máxima aos 7 dias com e sem cura térmica da formulação 60-40.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 5.10. Valores médios de tensão e desvios padrão do controle (CP V ARI) e das formulações a base de MgO: 50-50 e 60-40.

Formulação	Cura	Amostras	Tensão máxima (MPa)
50 - 50	7 Dias	CP V-ARI	24,97 $\pm$ 3,11 ^a
		SA	15,90 $\pm$ 0,48 ^b
		CCA 500	19,02 $\pm$ 0,97 ^b
	7 Dias c/ cura térmica	CP V-ARI	20,52 $\pm$ 3,90 ^{ab}
		SA	22,24 $\pm$ 1,88 ^a
		CCA 500	15,47 $\pm$ 0,81 ^b
Fomulação	Cura	Amostras	Tensão máxima (MPa)
60 - 40	7 Dias	CP V-ARI	24,97 $\pm$ 3,11 ^a
		SA	14, 23 $\pm$ 1, 22 ^b
		CCA 500	14, 84 $\pm$ 1, 63 ^b
	7 Dias c/ cura térmica	CP V-ARI	20,52 $\pm$ 3,90 ^a
		SA	20,25 $\pm$ 3,32 ^a
		CCA 500	18,87 $\pm$ 3,30 ^a

Fonte: Própria autoria.

A resistência mecânica da amostra com CP V-ARI foi de 24,97 MPa aos 7 dias, maior e com diferença estatística comparada as amostras com MgO/SA e MgO/CCA500 para as duas formulações, o mesmo foi constatado por Marmol, (2016) na idade de 7 dias a resistência mecânica é maior para a amostra com CP V-ARI (controle). Isso pode ser justificado pelo maior período necessário para que a reação pozolânica aconteça, esse comportamento é claro nas análises de DRX, onde a formação do composto MSH, região de maior intensidade é mais evidente em idades avançadas, apesar do MSH não ser o único fator determinante, para elevada resistência mecânica (VAN et al., 2013).

No entanto, percebe-se que não houve diferença estatística das amostra CP V-ARI com a SA na idade de 7 dias com cura térmica, que assumiram os valores de resistência mecânica de 20,52 MPa e 22,24 MPa respectivamente. Os resultados mostram ainda que não houve diferença estatística para a SA e CCA 500 para as duas formulações e condições de cura, conforme Tabela 5.10,

com excessão da formulação 50-50 aos 7 dias com cura térmica, aonde a resistência da CCA 500 assumiu valores de 15,57 MPa.

Apesar de se avaliar o desempenho mecânico apenas na idade de 7 dias e 7 dias com e sem cura térmica e o número de amostras ensaiadas serem apenas quatro, pode-se considerar que a CCA 500 teve um desempenho mecânico igual ao da SA para as duas formulações. Se constata que o material desenvolvido CCA 500, é capaz de reagir positivamente com o MgO pelas discussões das análises anteriores (DRX e TG) aonde a CCA 500, se destacou pela maior formação do gel MSH, isso relacionado ao baixo pH.

6. CONCLUSÕES

Por meio dos resultados obtidos comprovou-se que, assim como a microssílica ativa comercial (SA), a cinza da casca do arroz (CCA), é um material capaz de reagir com o MgO para a produção de cimento a base de MSH. A maior ou menor reatividade da (CCA) esta diretamente relacionada ao gel produzido. A temperatura de queima da CCA e o processo de moagem são fatores importantes para que a reação entre os componentes aconteça de forma eficaz, pois quanto mais uniforme for o perfil granulométrico das cinzas, melhor será a reatividade e quanto menor a temperatura de queima (dentre as analisadas), maior a formação do composto MSH e consequentemente menor alcalinidade.

Neste estudo fica claro que a cinza da casca do arroz produzida a 500 °C (CCA 500) teve maior reatividade com o MgO, com condutividade elétrica final de 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e pH entre 9,62 e 9,94 o menor ao longo do tempo, mostrou em alguns casos reatividade melhor que a microssilica ativa comercial (SA). Este aspecto confirmou-se pelas caracterizações químicas e avaliação da reatividade onde pela análise qualitativa de difratometria de raios X e termogravimetria, as amostras das pastas compostas por MgO: CCA 500 se destacou pela região mais amorfa, nas maiores idades de cura e com 82,11% de perda de massa residual, a menor perda nas idades iniciais, particularidades essas que evidenciam maior formação do gel MSH.

As formulações com 50% MgO-50% CCA 500 e 60% MgO-40% CCA 500, foram as que mais se sobressairam na análise mecânica com resistências de 19,02 e 15,90 MPa. Apesar do ensaio mecânico de compressão axial ser submetido apenas em amostras com idade de 7 dias com e sem cura térmica, e com uma quantidade amostral reduzida, foi possível constatar que as resistências mecânicas obtidas, não possuíam de modo geral diferença estatística com as amostras que continham SA, resultados esses que corroboram com as análises de difratometria de raios X e termogravimetria.

Conclui-se com este estudo que a cinza da casca do arroz, é um material promissor para compor uma das classes dos cimentos magnesianos com reduzida alcalinidade, o que abre o leque de utilização deste subproduto

agroindustrial que pelas pesquisas, se mostra eficiente como material pozolânico para composição das argamassas e concretos, o que futuramente permitirá que a indústria cimentícia se torne mais ambientalmente amigável.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho mostrou que estamos em presença de um material promissor, que poderá vir a ser utilizado como matriz na produção de fibrocimento com fibras vegetais, que têm o seu desempenho mecânico e tempo de vida útil comprometido em meio altamente alcalino. Com isso, se unirá benefícios ambientais e mecânicos, visto que as fibras vegetais são materiais abundantes na natureza, de baixo custo, fácil aquisição e resistentes mecanicamente e expandirá por sua vez o leque de utilização da cinza da casca do arroz que é um subproduto agroindustrial com desempenho mecânico comprovado.

Como trabalhos futuros sugere-se um estudo mais detalhado e aprofundado dos ensaios mecânicos, pois seriam ainda necessários ensaios com maior idade de cura e número amostral, para aferir-se adequadamente a resistência mecânica e assim definir a melhor formulação, sendo que as formulações 50% MgO:50% CCA 500 e 60% MgO:40% CCA 500 mantiveram o menor pH em idades avançadas. Seria ainda necessário analisar a durabilidade das fibras em meio a essa matriz, com ensaios de envelhecimento acelerado, bem como um estudo aprofundado sobre a quantificação das fases nas formulações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. M. NEVILLE; J. J. BROOKS. **Tecnologia do Concreto**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- A.M. NEVILLE. **Propriedades do concreto**. 5. ed. São Paulo: techbooks, 2016.
- ABOOD HABEEB, G.; BIN MAHMUD, H. **Study on Properties of Rice Husk Ash and Its Use as Cement Replacement Material***Materials Research*. [s.l.: s.n.].
- AÏTCIN, P.-C. Cements of yesterday and today: Concrete of tomorrow. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, p. 1349–1359, 1 set. 2000. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884600003653>>. Acesso em: 10 nov. 2019.
- ANTIOHOS, S. K.; PAPADAKIS, V. G.; TSIMAS, S. Rice husk ash (RHA) effectiveness in cement and concrete as a function of reactive silica and fineness. **Cement and Concrete Research**, v. 61–62, p. 20–27, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.04.001>>.
- APRIANTI, E. et al. **Supplementary cementitious materials origin from agricultural wastes - A review***Construction and Building Materials*, 2015. .
- APRIANTI S, E. A huge number of artificial waste material can be supplementary cementitious material (SCM) for concrete production – a review part II. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 4178–4194, 20 jan. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616000305>>. Acesso em: 9 abr. 2019.
- ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; TOLEDO FILHO, R. D. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: A review of recent research. **Construction and Building Materials**, v. 79, p. 115–128, 15 mar. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815000550>>. Acesso em: 11 out. 2019.
- BAHURUDEEN, A.; SANTHANAM, M. Influence of different processing methods on the pozzolanic performance of sugarcane bagasse ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 56, p. 32–45, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.002>>.
- BALAPOUR, M.; RAMEZANIANPOUR, A. A.; HAJIBANDEH, E. An investigation on mechanical and durability properties of mortars containing nano and micro RHA. **Construction and Building Materials**, 2017a.
- BALAPOUR, M.; RAMEZANIANPOUR, A. A.; HAJIBANDEH, E. An investigation on mechanical and durability properties of mortars containing nano and micro RHA. **Construction and Building Materials**, v. 132, p. 470–477, 2017b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.017>>.
- BERNARD, E. et al. Effect of magnesium on calcium silicate hydrate (C-S-H). **Cement and Concrete Research**, v. 97, 2017.
- BUI, D. D.; HU, J.; STROEVEN, P. Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 3, p. 357–366, 2005.
- CBIC. Energia nas construções: Uma contribuição do setor à redução de emissões e de uso de fontes renováveis de energia. In: Brasília. **Anais...** Brasília: 2017. Disponível em: <https://cbic.org.br/wp-content/uploads/2017/11/Energia_na_Construcao_2017-1.pdf>.

- CHEN, J. J. et al. Production of High-performance Concrete by Addition of Fly Ash Microsphere and Condensed Silica Fume. **Procedia Engineering**, v. 172, p. 165–171, 1 jan. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705817305519>>. Acesso em: 10 dez. 2019.
- CHINDAPRASIRT, P.; RUKZON, S. Strength and chloride resistance of the blended Portland cement mortar containing rice husk ash and ground river sand. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 48, n. 11, p. 3771–3777, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1617/s11527-014-0438-9>>.
- CHOI, S. et al. Durability characteristics of fly ash concrete containing lightly-burnt MgO. **Construction and Building Materials**, v. 58, p. 77–84, 15 maio 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814001159>>. Acesso em: 10 nov. 2019.
- CHOI, S. W. et al. Sustainable design model to reduce environmental impact of building construction with composite structures. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 823–832, 20 nov. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616310708>>. Acesso em: 13 out. 2019.
- COLLE NASCIMENTO, G. et al. Caracterização físico-química da cinza de casca de arroz oriunda do processo termelétrico do sul de Santa Catarina - Brasil Physical and chemical characterization of husk ash rice originating in the thermoelectric process in south of Santa Catarina – Brazil. p. 634–640, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/105902/2179460X15262>>.
- CORDEIRO, G. C. et al. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 5, p. 410–418, 2008.
- CORDEIRO, G. C. et al. Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 5, p. 529–534, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.02.005>>.
- CORDEIRO, G. C.; TAVARES, L. M.; TOLEDO FILHO, R. D. Improved pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash by selective grinding and classification. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 269–275, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.08.020>>.
- DE CORDEIRO, L. N. P.; MASUERO, A. B.; DAL MOLIN, D. C. C. Analysis of potential pozzolanic ash from rice husk (cca) using the technique of rietveld refinement [Análise do potencial pozolânico da cinza de casca de arroz (cca) através da técnica de refinamento de rietveld]. **Revista Materia**, v. 19, n. 2, p. 150–158, 2014. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84923366240&doi=10.1590%2FS1517-70762014000200009&partnerID=40&md5=c0b92a909f11b727a25c745dd34e3c15>>.
- DE, G. M.; DOLORES, L. **Low alkalinity matrix composites based on magnesium oxide cement reinforced with cellulose fibres**. 2017. Universidade de São Paulo, 2017.
- DEWALD, U.; ACHTERNBOSCH, M. Why more sustainable cements failed so far? Disruptive innovations and their barriers in a basic industry. **Environmental**

- Innovation and Societal Transitions**, v. 19, p. 15–30, 1 jun. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210422415300228>>. Acesso em: 5 nov. 2019.
- DONG, Y. H.; NG, S. T. A life cycle assessment model for evaluating the environmental impacts of building construction in Hong Kong. **Building and Environment**, v. 89, p. 183–191, 1 jul. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360132315000773>>. Acesso em: 14 out. 2019.
- DOYLE, M.; HAVLICK, D. G. Infrastructure and the Environment. **Ssrn**, 2010.
- DUNG, N. T. et al. Formation of carbonate phases and their effect on the performance of reactive MgO cement formulations. **Cement and Concrete Research**, v. 125, p. 105894, 1 nov. 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461831250X>>. Acesso em: 3 dez. 2019.
- DWIVEDI, V. N. et al. **A new pozzolanic material for cement industry: Bamboo leaf ash** **International Journal of Physical Sciences**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.academicjournals.org/IJPS>>.
- FAPOHUNDA, C.; AKINBILE, B.; SHITTU, A. Structure and properties of mortar and concrete with rice husk ash as partial replacement of ordinary Portland cement – A review. **International Journal of Sustainable Built Environment**, v. 6, n. 2, p. 675–692, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbsbe.2017.07.004>>.
- FERNANDES, I. J. et al. Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. **Fuel**, v. 165, p. 351–359, 1 fev. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115010960>>. Acesso em: 3 dez. 2018.
- FIORELLI, J.; BUENO, S. B.; CABRAL, M. R. Assessment of multilayer particleboards produced with green coconut and sugarcane bagasse fibers. **Construction and Building Materials**, v. 205, p. 1–9, 30 abr. 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819303083>>. Acesso em: 13 nov. 2019.
- FRÍAS, M.; VILLAR, E.; SAVASTANO, H. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 4, p. 490–496, 1 abr. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946511000266>>. Acesso em: 11 dez. 2019.
- GARCÍA, R. et al. Mineral phases formation on the pozzolan/lime/water system. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 3–4, p. 331–335, 1 mar. 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131708002202>>. Acesso em: 16 nov. 2019.
- GARTNER, E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1489–1498, 1 set. 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604000468>>. Acesso em: 1 nov. 2019.
- GENAZZINI, C. et al. Hospital waste ashes in Portland cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 10, p. 1643–1650, 1 out. 2003. Disponível em:

- <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603001091>>. Acesso em: 16 nov. 2019.
- GHIASVAND, E.; RAMEZANIANPOUR, A. A.; RAMEZANIANPOUR, A. M. Effect of grinding method and particle size distribution on the properties of Portland-pozzolan cement. **Construction and Building Materials**, v. 53, n. 2014, p. 547–554, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.072>>.
- H.F.W. TAYLOR. **Cement chemistry**. 2. ed. [s.l: s.n.]
- HABERT, G. et al. Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 5, p. 820–826, 1 maio 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609003408>>. Acesso em: 31 out. 2019.
- HAY, R.; CELIK, K. Accelerated carbonation of reactive magnesium oxide cement (RMC)-based composite with supercritical carbon dioxide (scCO₂). **Journal of Cleaner Production**, p. 119282, 12 nov. 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652619341526>>. Acesso em: 3 dez. 2019.
- HONG, J. et al. Greenhouse gas emissions during the construction phase of a building: a case study in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 103, p. 249–259, 15 set. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652614012037>>. Acesso em: 13 out. 2019.
- HOSSAIN, M. M. et al. Durability of mortar and concrete made up of pozzolans as a partial replacement of cement: A review. **Construction and Building Materials**, v. 116, p. 128–140, 30 jul. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061816307024>>. Acesso em: 11 dez. 2019.
- HOT, J. et al. An investigation of CaSi silica fume characteristics and its possible utilization in cement-based and alkali-activated materials. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 456–465, 30 dez. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815304712>>. Acesso em: 4 dez. 2019.
- IBGE. **Indicadores de desenvolvimento sustentável** Rio de Janeiro, 2015. . Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv94254.pdf>>.
- IEA. **Cement**. Disponível em: <<https://www.iea.org/tcep/industry/cement/>>. Acesso em: 25 out. 2019.
- JAMIL, M. et al. Pozzolan contribution of rice husk ash in cementitious system. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 588–593, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.088>>.
- JIA, Y. et al. Effect of CaO on the reaction process of MgO-SiO₂-H₂O cement pastes. **Materials Letters**, v. 192, p. 48–51, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.072>>.
- JIN, F.; AL-TABBAA, A. Strength and hydration products of reactive MgO-silica pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 52, p. 27–33, 1 set. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946514000663>>. Acesso em: 8 out. 2019.
- JOSHI, S. V. et al. Are natural fiber composites environmentally superior to

glass fiber reinforced composites? In: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **Anais...**2004.

KAJASTE, R.; HURME, M. Cement industry greenhouse gas emissions – management options and abatement cost. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4041–4052, 2016.

KANG, S.-H.; HONG, S.-G.; MOON, J. The use of rice husk ash as reactive filler in ultra-high performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 389–400, 1 jan. 2019. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884618302795>>.

Acesso em: 3 dez. 2018.

KANNING, R. C. et al. Banana leaves ashes as pozzolan for concrete and mortar of Portland cement. **Construction and Building Materials**, v. 54, p. 460–465, 15 mar. 2014. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813011860>>.

Acesso em: 10 dez. 2019.

KAZMI, S. M. S. et al. Manufacturing of sustainable clay bricks: Utilization of waste sugarcane bagasse and rice husk ashes. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 29–41, 2016. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.084>>.

KESIKIDOU, F.; STEFANIDOU, M. Natural fiber-reinforced mortars. **Journal of Building Engineering**, v. 25, 2019.

KHAN, R. et al. Reduction in environmental problems using rice-husk ash in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 360–365, 2012.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.11.028>>.

KIZHAKKUMODOM VENKATANARAYANAN, H.; RANGARAJU, P. R. Effect of grinding of low-carbon rice husk ash on the microstructure and performance properties of blended cement concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 348–363, 1 jan. 2015. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946514001838>>.

Acesso em: 20 nov. 2019.

KUMAR, A.; GUPTA, D. Behavior of cement-stabilized fiber-reinforced pond ash, rice husk ash-soil mixtures. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 44, n. 3, p. 466–474, 2016. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.geotexmem.2015.07.010>>.

LAND, G.; STEPHAN, D. Controlling cement hydration with nanoparticles.

Cement and Concrete Composites, v. 57, p. 64–67, 2015. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.12.003>>.

LE, H. . **Behaviour of rice husk ash in self-compacting high performance concrete**. [s.l: s.n.]

LE, H. T.; LUDWIG, H.-M. Effect of rice husk ash and other mineral admixtures on properties of self-compacting high performance concrete. **Materials & Design**, v. 89, p. 156–166, 5 jan. 2016. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127515305293>>.

Acesso em: 3 dez. 2018.

LE, H. T.; SIEWERT, K.; LUDWIG, H.-M. Alkali silica reaction in mortar formulated from self-compacting high performance concrete containing rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 88, p. 10–19, 30 jul. 2015.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815004298>>.

Acesso em: 9 abr. 2019.

- LI, Z. et al. Characterization of reaction products and reaction process of MgO-SiO₂-H₂O system at room temperature. **Construction and Building Materials**, v. 61, p. 252–259, 2014.
- LISKA, M. et al. Scaled-up commercial production of reactive magnesium cement pressed masonry units. Part I: Production. **Proceedings of Institution of Civil Engineers: Construction Materials**, v. 165, n. 4, p. 211–223, 2012.
- LOTHENBACH, B. et al. Magnesium and calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 77, p. 60–68, 1 nov. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884615001763>>. Acesso em: 2 out. 2019.
- LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 1 dez. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884610002632>>. Acesso em: 15 nov. 2019.
- LUHAR, S.; CHENG, T.-W.; LUHAR, I. Incorporation of natural waste from agricultural and aquacultural farming as supplementary materials with green concrete: A review. **Composites Part B: Engineering**, v. 175, p. 107076, 15 out. 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836819310054>>. Acesso em: 13 nov. 2019.
- LYRA, G. P. et al. Reuse of sugarcane bagasse ash to produce a lightweight aggregate using microwave oven sintering. **Construction and Building Materials**, v. 222, p. 222–228, 20 out. 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819315776>>. Acesso em: 13 nov. 2019.
- MAKUL, N.; AGRAWAL, D. K. Microwave (2.45 GHz)-assisted rapid sintering of SiO₂-rich rice husk ash. **Materials Letters**, v. 64, n. 3, p. 367–370, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2009.11.018>>.
- MÁRMOL, G. et al. Optimization of the MgOSiO₂ binding system for fiber-cement production with cellulosic reinforcing elements. **Materials & Design**, v. 105, p. 251–261, 5 set. 2016a. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127516306694>>. Acesso em: 8 abr. 2019.
- MÁRMOL, G. et al. Optimization of the MgOSiO₂ binding system for fiber-cement production with cellulosic reinforcing elements. **Materials & Design**, v. 105, p. 251–261, 5 set. 2016b. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127516306694>>. Acesso em: 8 maio. 2019.
- MÁRMOL, G.; SAVASTANO, H. Study of the degradation of non-conventional MgO-SiO₂ cement reinforced with lignocellulosic fibers. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 258–267, 1 jul. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095894651730272X>>. Acesso em: 7 abr. 2019.
- MARTIRENA, F. et al. Rudimentary, low tech incinerators as a means to produce reactive pozzolan out of sugar cane straw. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 6, p. 1056–1061, 2006.
- MEHTA, A.; SIDDIQUE, R. Sustainable geopolymer concrete using ground granulated blast furnace slag and rice husk ash: Strength and permeability properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 205, p. 49–57, 20 dez. 2018.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261832674X>>.

Acesso em: 20 nov. 2019.

MEHTA, P. K.; GJØRV, O. E. Properties of portland cement concrete containing fly ash and condensed silica-fume. **Cement and Concrete Research**, v. 12, n. 5, p. 587–595, 1 set. 1982. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884682900199>>.

Acesso em: 8 abr. 2019.

MEHTA, P. K.; PITT, N. Energy and industrial materials from crop residues. **Resource Recovery and Conservation**, v. 2, n. 1, p. 23–38, 1 ago. 1976.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304396776900159>>.

Acesso em: 19 nov. 2019.

MILLER, S. A.; PACCA, S. A.; HORVATH, A. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 115–124, 1 dez. 2018. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884616310833>>.

Acesso em: 4 jul. 2019.

MO, L.; DENG, M.; TANG, M. Effects of calcination condition on expansion property of MgO-type expansive agent used in cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 3, p. 437–446, 1 mar. 2010.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609002786>>.

Acesso em: 8 out. 2019.

MO, L.; PANESAR, D. K. Effects of accelerated carbonation on the microstructure of Portland cement pastes containing reactive MgO. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 6, p. 769–777, 1 jun. 2012. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612000452>>.

Acesso em: 22 nov. 2019.

MO, L.; PANESAR, D. K. Accelerated carbonation – A potential approach to sequester CO₂ in cement paste containing slag and reactive MgO. **Cement and Concrete Composites**, v. 43, p. 69–77, 1 out. 2013. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946513001170>>.

Acesso em: 22 nov. 2019.

MOHAMMED, S. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review. **Construction and Building Materials**, v. 140, p. 10–19, 1 jun. 2017. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181730274X>>.

Acesso em: 25 out. 2019.

MOHR, B. J.; BIERNACKI, J. J.; KURTIS, K. E. Supplementary cementitious materials for mitigating degradation of kraft pulp fiber-cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 11, p. 1531–1543, 1 nov. 2007.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884607001664>>.

Acesso em: 8 out. 2019.

MOHSENI, E. et al. Microstructure and durability properties of cement mortars containing nano-TiO₂ and rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 656–664, 2016. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.136>>.

MORAES, J. C. B. et al. Assessment of sugar cane straw ash (SCSA) as

- pozzolanic material in blended Portland cement: Microstructural characterization of pastes and mechanical strength of mortars. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 670–677, 30 set. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181530129X>>. Acesso em: 13 fev. 2020.
- MUTHADHI, A.; KOTHANDARAMAN, S. Optimum production conditions for reactive rice husk ash. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 43, n. 9, p. 1303–1315, nov. 2010.
- NAKANISHI, E. Y. et al. Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)₂ pastes. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 391–398, 30 dez. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814010940>>. Acesso em: 11 dez. 2019.
- OLIVEIRA, A. M. de; CASCUDO, O. Effect of mineral additions incorporated in concrete on thermodynamic and kinetic parameters of chloride-induced reinforcement corrosion. **Construction and Building Materials**, v. 192, p. 467–477, 20 dez. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818325066>>. Acesso em: 13 nov. 2019.
- ONUAGULUCHI, O.; BANTHIA, N. Plant-based natural fibre reinforced cement composites: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 68, 2016.
- PARIS, J. M. et al. A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 121, p. 1–18, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.013>>.
- PODE, R. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1468–1485, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.051>>.
- POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vista à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. 2006. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/7733/000554896.pdf?sequence=1>>.
- PRASARA-A, J.; GHEEWALA, S. H. Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 167, 2018.
- QU, J. et al. Effects of rice-husk ash on soil consistency and compactibility. **CATENA**, v. 122, p. 54–60, 1 nov. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0341816214001519>>. Acesso em: 3 dez. 2018.
- RAMAKRISHNA, G.; SUNDARARAJAN, T. Studies on the durability of natural fibres and the effect of corroded fibres on the strength of mortar. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 5, p. 575–582, 1 maio 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946504001489>>. Acesso em: 9 out. 2019.
- RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; REDDY, K. H. Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 558–584, 1 nov. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211730730X>>. Acesso em: 21 nov. 2019.
- RÊGO, J. H. S. et al. Microstructure of cement pastes with residual rice husk

ash of low amorphous silica content. **Construction and Building Materials**, 2015a.

RÊGO, J. H. S. et al. Microstructure of cement pastes with residual rice husk ash of low amorphous silica content. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 56–68, 1 abr. 2015b. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814013610>>.

Acesso em: 21 maio. 2019.

RODRIGUES, M. S. Avaliação de cinzas de palha de cana-de-açúcar e sua utilização como adição mineral em matrizes cimentícias. 2012.

RODRÍGUEZ DE SENSALÉ, G. Effect of rice-husk ash on durability of cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 9, p. 718–725, 2010.

ROSELLÓ, J. et al. Rice straw ash: A potential pozzolanic supplementary material for cementing systems. **Industrial Crops and Products**, v. 103, p. 39–50, 1 set. 2017. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669017301887>>.

Acesso em: 4 dez. 2019.

ROSSIGNOLO, J. A. et al. Improved interfacial transition zone between aggregate-cementitious matrix by addition sugarcane industrial ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 157–167, 1 jul. 2017. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946516302207>>.

Acesso em: 4 out. 2019.

RUAN, S.; UNLUER, C. Influence of supplementary cementitious materials on the performance and environmental impacts of reactive magnesia cement concrete. **Journal of Cleaner Production**, v. 159, 2017.

SAAD, S. A. et al. The Effect of Incineration Temperature to the Chemical and Physical Properties of Ultrafine Treated Rice Husk Ash (UFTRHA) as Supplementary Cementing Material (SCM). **Procedia Engineering**, v. 148, p. 163–167, 1 jan. 2016. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705816309821>>.

Acesso em: 21 maio. 2019.

SAJJAKULNUKIT, B. et al. Assessment of sustainable energy potential of non-plantation biomass resources in Thailand. **Biomass and Bioenergy**, v. 29, n. 3, p. 214–224, 1 set. 2005. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953405000723>>.

Acesso em: 19 nov. 2019.

SANDHU, R. K.; SIDDIQUE, R. **Influence of rice husk ash (RHA) on the properties of self-compacting concrete: A review** **Construction and Building Materials**, 2017a. .

SANDHU, R. K.; SIDDIQUE, R. Influence of rice husk ash (RHA) on the properties of self-compacting concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 751–764, 2017b. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.165>>.

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, v. 114, 2018.

SHARMA, D. K.; SHARMA, R. Influence of rice husk ash and rice tiller ash along with chromate reducing agents on strength and hydration properties of Ordinary Portland Cement. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 843–850, 30 abr. 2018. Disponível em:

- <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818305270>>.
Acesso em: 10 dez. 2019.
- SHEN, Y.; ZHAO, P.; SHAO, Q. Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 188, p. 46–76, 2014. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.01.005>>.
- SIDDIQUE, R. et al. Properties of bacterial rice husk ash concrete. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 112–119, 15 set. 2016. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181630890X>>.
Acesso em: 11 dez. 2019.
- SINGH, R. et al. Impact of rice-husk ash on the soil biophysical and agronomic parameters of wheat crop under a dry tropical ecosystem. **Ecological Indicators**, 23 abr. 2018. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470160X18302966>>.
Acesso em: 3 dez. 2018.
- SOARES, L. W. O. et al. The effect of rice husk ash as pozzolan in addition to cement Portland class G for oil well cementing. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 131, p. 80–85, 2015. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2015.04.009>>.
- SORE, S. O. et al. Synthesis and characterization of geopolymers based on local materials from Burkina Faso – Metakaolin and rice husk ash. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 301–311, 15 out. 2016. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061816312028>>.
Acesso em: 3 dez. 2018.
- SOROUSIAN, P.; WON, J.-P.; HASSAN, M. Durability characteristics of CO₂-cured cellulose fiber reinforced cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 34, p. 44–53, 1 set. 2012. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812000931>>.
Acesso em: 11 out. 2019.
- SRIVASTAVA, A.; AHMED, R.; SHAH, S. Effects of magnesium oxide on carbonic acid resistance of oil well cement. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 170, p. 218–230, 1 nov. 2018. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410518305485>>.
Acesso em: 20 fev. 2019.
- SUA-AM, G.; MAKUL, N. Utilization of limestone powder to improve the properties of self-compacting concrete incorporating high volumes of untreated rice husk ash as fine aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 455–464, 2013. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.08.016>>.
- SZCZERBA, J. et al. Influence of time and temperature on ageing and phases synthesis in the MgO–SiO₂–H₂O system. **Thermochimica Acta**, v. 567, p. 57–64, 10 set. 2013. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603113000464>>.
Acesso em: 7 out. 2019.
- TALUKDAR, S.; BANTHIA, N. Carbonation in concrete infrastructure in the context of global climate change: Development of a service lifespan model. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 775–782, 1 mar. 2013. Disponível em:

- <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812008537>>.
Acesso em: 17 set. 2019.
- TASHIMA, M. Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland. **Aleph**, 2006.
- TASHIMA, M. M. et al. Reuse of Rice Husk Ash in Building Constructions. **Holos Environment**, v. 11, p. 81–89, 2011.
- TASHIMA, M. M. et al. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozzolânica. **Ambiente Construído**, v. 12, n. 2, p. 151–163, 2012. Disponível em:
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1678-86212012000200010&lng=pt&tlng=pt>.
- TASHIMA, M. M. et al. New method to assess the pozzolanic reactivity of mineral admixtures by means of pH and electrical conductivity measurements in lime: Pozzolan suspensions. **Materiales de Construcción**, v. 64, n. 316, 2014.
- TCHAMDJOU, W. H. J. et al. An investigation on the use of coarse volcanic scoria as sand in Portland cement mortar. **Case Studies in Construction Materials**, v. 7, n. March, p. 191–206, 2017.
- THOMAS, B. S. **Green concrete partially comprised of rice husk ash as a supplementary cementitious material – A comprehensive review** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018. .
- TONG, K. T.; VINAI, R.; SOUTSOS, M. N. Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 272–286, 10 nov. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618323564>>.
Acesso em: 3 dez. 2018.
- TORKAMAN, J.; ASHORI, A.; SADR MOMTAZI, A. Using wood fiber waste, rice husk ash, and limestone powder waste as cement replacement materials for lightweight concrete blocks. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 432–436, 2014. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.044>>.
- TULASHIE, S. K. et al. Investigation of the compressive strength of pit sand, and sea sand mortar prisms produced with rice husk ash as additive. **Construction and Building Materials**, v. 151, p. 383–387, 1 out. 2017.
- UNLUER, C.; AL-TABBAA, A. The role of brucite, ground granulated blastfurnace slag, and magnesium silicates in the carbonation and performance of MgO cements. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 629–643, 30 set. 2015. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815301264>>.
Acesso em: 4 out. 2019.
- VAN, V.-T.-A. et al. Mesoporous structure and pozzolanic reactivity of rice husk ash in cementitious system. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 208–216, 1 jun. 2013. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813001001>>.
Acesso em: 21 maio. 2019.
- VANDEPERRE, L. J.; AL-TABBAA, A. **Accelerated carbonation of reactive MgO cements**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.cement-research.com>.
- VASILIKI PACHTA et al. Technological Evolution of Historic Structural Mortars. **Journal of Civil Engineering and Architecture**, v. 8, n. 7, 2014.
- VILLAR-COCIÑA, E. et al. A Comparative Study on the Pozzolan Activity

- Between Bamboo Leaves Ash and Silica Fume: Kinetic Parameters. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 4, p. 1627–1634, 2020.
- WALLING, S. A.; PROVIS, J. L. **Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future?** **Chemical Reviews** American Chemical Society, , 27 abr. 2016. .
- WANG, D.; NOGUCHI, T.; NOZAKI, T. Increasing efficiency of carbon dioxide sequestration through high temperature carbonation of cement-based materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 238, p. 117980, 20 nov. 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652619328501>>. Acesso em: 29 nov. 2019.
- WEI, J.; MA, S.; THOMAS, D. G. Correlation between hydration of cement and durability of natural fiber-reinforced cement composites. **Corrosion Science**, v. 106, 2016.
- WEI, J.; MEYER, C. Utilization of rice husk ash in green natural fiber-reinforced cement composites: Mitigating degradation of sisal fiber. **Cement and Concrete Research**, v. 81, p. 94–111, 1 mar. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884615002975>>. Acesso em: 9 out. 2019.
- WORRELL, E. et al. Missions from * the. **Carbon**, v. 26, p. 303–329, 2001. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.energy.26.1.303>>.
- XU, W. et al. Effect of rice husk ash fineness on porosity and hydration reaction of blended cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 89, p. 90–101, 1 ago. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815004730>>. Acesso em: 21 maio. 2019.
- ZAIN, M. F. M. et al. Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 2, p. 798–805, 1 fev. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810003703>>. Acesso em: 21 maio. 2019.
- ZHANG, N. et al. Effects of low- and high-calcium fly ash on the water resistance of magnesium oxysulfate cement. **Construction and Building Materials**, v. 230, p. 116951, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116951>>.
- ZHANG, T. et al. Properties of magnesium silicate hydrate (M-S-H) cement mortars containing chicken feather fibres. **Construction and Building Materials**, v. 180, p. 692–697, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.292>>.
- ZHANG, T.; CHEESEMAN, C. R.; VANDEPERRE, L. J. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M-S-H). **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 4, p. 439–442, 2011a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.016>>.
- ZHANG, T.; CHEESEMAN, C. R.; VANDEPERRE, L. J. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M-S-H). **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 4, p. 439–442, 1 abr. 2011b. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611000172?via%3Dihub>>. Acesso em: 23 nov. 2019.
- ZHANG, T.; VANDEPERRE, L. J.; CHEESEMAN, C. R. Formation of magnesium silicate hydrate (M-S-H) cement pastes using sodium

hexametaphosphate. **Cement and Concrete Research**, v. 65, p. 8–14, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.001>>.

ZHAO, J. et al. Ultrafine grinding of fly ash with grinding aids: Impact on particle characteristics of ultrafine fly ash and properties of blended cement containing ultrafine fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 78, p. 250–259, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.025>>.

ZHAO, J.; WANG, D.; LIAO, S. Effect of mechanical grinding on physical and chemical characteristics of circulating fluidized bed fly ash from coal gangue power plant. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 851–860, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.144>>.