

Propriedades mecânicas de argamassas adsorventes de CO₂, obtidas por carbonatação acelerada, com utilização de piroclastos

Elton Jorge Ribeiro Montrond

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Civil: Estruturas e Construção
(Mestrado integrado)

Orientador: Prof. Doutor João Paulo de Castro Gomes

Outubro de 2022

Declaração de Integridade

Eu, Elton Jorge Ribeiro Montrond, que abaixo assino, estudante com o número de inscrição 38542 do Curso Mestrado Integrado em Engenharia Civil da Faculdade de Engenharias, declaro ter desenvolvido o presente trabalho e elaborado o presente texto em total consonância com o Código de Integridades da Universidade da Beira Interior.

Mais concretamente afirmo não ter incorrido em qualquer das variedades de Fraude Académica, e que aqui declaro conhecer, que em particular atendi à exigida referência de frases, extratos, imagens e outras formas de trabalho intelectual, e assumindo assim na íntegra as responsabilidades da autoria.

Universidade da Beira Interior, Covilhã 10/10/2022

Elton Jorge Ribeiro Montrond.

Dedicatória

Aos meus pais, Luciano Carlos Alberto Montrond e Ruth Marise Dias Ribeiro Montrond, por sempre acreditarem em mim e por terem abdicado de suas vidas em prol das realizações e da felicidade de seus filhos.

A meu avô Daniel Montrond, que desde os meus primeiros passos disse-me que tenho de ser um grande Engenheiro, pois por ti o serei.

Aos meus irmãos, Edson Montrond e Ronilson Montrond e as minhas irmãs Daniela Montrond, Priscila Montrond e Cintia Montrond, por todo amor, incentivo, apoio e compreensão. Nada disso teria sentido se vocês não existissem na minha vida.

Agradecimentos

Esta dissertação representa o final de um caminho que consegui percorrer apenas porque tive o apoio de várias pessoas, que apesar de todas as dificuldades nunca me deixaram baixar os braços e sempre me orientaram pelo caminho correto a seguir. A essas pessoas quero expressar os meus sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar quero agradecer a Deus por tudo que ele tem feito por mim, pela vida, saúde, paz e pelas bênçãos derramadas sem medidas.

Em segundo lugar ao meu orientador, Professor Doutor João Paulo de Castro Gomes, pelo conhecimento transmitido ao longo dos meus anos de faculdade, por todo o apoio e motivação e acima de tudo pelo encorajamento para finalizar este trabalho.

Ao estudante de doutoramento Erick Grönhäuser Soares, por todo o apoio disponibilizado na realização do trabalho experimental e pelo conhecimento transmitido.

À Engenheira Ana Paula de Ascensão Rosa Gomes, do Centro de Ótica (COUBI), pelo auxílio na realização dos ensaios de XRD e SEM.

Ao Professor Manuel João Cordeiro Magrinho, do Departamento de Química, pela realização dos ensaios de FT-IR.

Ao Instituto Politécnico de Portalegre (IPP), pela realização dos ensaios de XRF.

À Faculdade de Engenharia, ao Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura, ao curso de Engenharia Civil e ao Centre of Materials and Building Technologies (C-MADE), bem como aos docentes e funcionários destes, pelo fornecimento das condições necessárias para a realização deste estudo.

Aos meus amigos, principalmente Carlos Gonçalves, Cladmara Timas, Wesley Rodrigues, Maximiliano Monteiro e colegas de faculdade, por todo o apoio facultado nos bons e maus momentos e por fazerem parte desta jornada.

À minha família, por se fazerem sentir sempre presentes e serem a base da pessoa que sou hoje.

À minha namorada, Ana Lice Correia Monteiro, pelo ininterrupto apoio ao longo desta caminhada.

À Senhora Judith Bizarro, ao meu tio Jailson Alves e meu primo Elias Montrond por toda a força e apoio incondicional que me transmitiram. Por estarem presentes nos bons e maus momentos no decorrer deste meu percurso.

E por fim um agradecimento especial aos meus pais, que me viram iniciar esta etapa e trabalharam mesmo duro para que eu possa terminá-la. A eles quero deixar as minhas últimas palavras. Que vejam o meu sucesso através dos meus olhos e que sintam orgulho em me ver tornar o que sempre sonharam que eu fosse, pois por eles o serei.

Resumo

Ao longo dos anos, os piroclásticos têm sido uma matéria-prima muito utilizada na construção em Cabo Verde, principalmente na ilha do Fogo, porque grande parte dos terrenos são compostos por piroclastos e a extração dos mesmos têm custos baixos. Desse modo, este trabalho avalia a viabilidade de incorporação de Piroclastos, em argamassas à base de Cimento de Magnésia Reativa Carbonatada (CRMC), Escória de forno de arco elétrico (EAFS) e Cimento Portland (PC). Para esse propósito, foram projetadas nove misturas para verificar a influência da adição de piroclastos moídos. Os corpos de prova foram moldados por pressão de compactação estática e expostos a um período de cura por carbonatação acelerada de 24h em condições controladas. As argamassas projetadas foram avaliadas por medições de massa, dimensões e pH, bem como por ensaios de resistência à compressão. Além disso, análises de TG-DTG, SEM, FT-IR, XRD, MIP foram realizadas para investigar a microestrutura dos materiais desenvolvidos neste estudo. Os resultados mostraram que as argamassas projetadas contendo piroclastos atingiram de 2.37 a 24.02 MPa de resistência à compressão e tiveram diferentes graus de carbonatação. Portanto, esse estudo demonstrou que as argamassas à base de CRMC, EAFS e PC têm boas propriedades de ligação com o Piroclasto.

Palavras-chave

Carbonatação acelerada; Piroclastos; Magnésia reativa; Escória de forno de arco elétrico; Cimento Portland; Argamassas.

Abstract

Over the years, pyroclastic have been a raw material widely used in construction in Cape Verde, especially on the island of Fogo, because much of the land is composed of pyroclastic, and their extraction has low costs. Thus, this work evaluates the feasibility of incorporating pyroclastic in mortars based on Carbonate Reactive Magnesia Cement (CRMC), Electric Arc Furnace Slag (EAFS) and Portland Cement (PC). For this purpose, nine mixtures were designed to verify the influence of adding ground pyroclastic. The specimens were moulded by static compaction pressure and exposed to a 24h accelerated carbonation curing period under controlled conditions. The engineered mortars were evaluated by measurements of mass, dimensions, and pH, as well as by compressive strength tests. In addition, TG-DTG, SEM, FT-IR, XRD, and MIP analyses were performed to investigate the microstructure of the engineered materials in this study. The results showed that the engineered mortars containing pyroclastic reached from 2.37 to 24.02 MPa of compressive strength and had different degrees of carbonation. Therefore, this study showed that the mortars based on CRMC, EAFS and PC have good bonding properties with pyroclastic.

Keywords

Accelerated carbonation; Pyroclastics; Reactive magnesia; Electric arc furnace slag; Portland cement; Mortars.

Índice

Dedicatória.....	v
Agradecimentos.....	vii
Resumo.....	x
Abstract.....	xii
Índice.....	xiv
Lista de Figuras.....	xviii
Lista de Tabelas.....	xxi
Lista de Abreviaturas e Acrónimos.....	xxiii
1 Introdução.....	26
1.1 Enquadramento do tema.....	26
1.2 Objetivos.....	29
1.2.1 Objetivos gerais.....	29
1.2.2 Objetivos específicos.....	29
1.3 Organização do Trabalho.....	29
2 Estado de Arte.....	31
2.1 Piroclastos.....	31
2.2 Classificação dos Piroclastos.....	31
2.3 Utilização de Piroclastos na Construção.....	32
2.4 Utilização de Magnésia reativa carbonatada na construção.....	32
2.5 Cura por carbonatação Acelerada.....	33
2.5.1 Processos de cura por carbonatação por acelerada.....	33
2.5.2 Mecanismo da cura por carbonatação acelerada.....	34
2.5.3 Fatores que influenciam a cura por carbonatação acelerada.....	36
2.6 Quantificação do CO ₂ adsorvido por análise termogravimétrica.....	37
3 Trabalho Experimental.....	38
3.1 Introdução.....	38
3.2 Recolha dos Piroclastos.....	38
3.3 Processamento dos Piroclastos.....	39

3.3.1	Britagem dos Piroclastos	39
3.3.2	Moagem dos Piroclastos	39
3.4	Materiais.....	40
3.4.1	Descrição dos materiais.....	40
3.4.1.1	Magnésia reativa	40
3.4.1.2	Escória de forno de arco elétrico.....	40
3.4.1.3	Cimento Portland	41
3.4.1.4	Piroclastos	41
3.4.1.5	Areia do rio.....	42
3.4.2	Caracterização dos materiais.....	42
3.4.2.1	Análise granulométrica	42
3.4.2.2	Composição química elementar e estimativa de óxidos	43
3.4.2.3	Densidade.....	44
3.4.2.4	Superfície específica	45
3.4.2.5	Perda de massa por ignição.....	46
3.4.2.6	Formas das partículas	47
3.4.2.7	pH.....	48
3.4.2.8	Humidade higroscópica	48
3.4.2.9	Quantificação teórica de CO ₂ absorvido.....	49
3.4.3	Resumo da caracterização dos materiais	50
3.5	Métodos	51
3.5.1	Composição das misturas.....	51
3.5.2	Preparação dos corpos de prova.....	51
3.5.2.1	Misturas dos materiais.....	51
3.5.2.2	Moldagem dos corpos de prova	52
3.5.2.3	Cura por carbonatação acelerada.....	55
3.5.2.4	Período de secagem pós-cura.....	56
3.5.3	Ensaio realizados	57
3.5.3.1	Dimensões e massa	57
3.5.3.2	Resistência à compressão.....	57
3.5.3.3	pH.....	58
3.5.3.4	TG-DTG.....	60
3.5.3.5	SEM	60
3.5.3.6	FT-IR.....	60
3.5.3.7	XRD.....	61

3.5.3.8	MIP	61
3.5.3.9	CO ₂ adsorvido.....	62
4	Apresentação e Discussão dos Resultados.....	63
4.1	Dimensões e massa	63
4.2	Resistência à Compressão	65
4.3	pH.....	66
4.4	TG-DTG.....	67
4.5	SEM.....	71
4.6	FT-IR.....	74
4.7	XRD.....	77
4.8	MIP.....	81
4.9	CO ₂ adsorvido.....	84
5	Conclusões e Recomendações de estudos futuros	88
	Referencias Bibliográficas	91

Lista de Figuras

Figura 1 - Mapa topográfico de Cabo Verde [2].	26
Figura 2 - Vulcão da ilha do fogo [3].	26
Figura 3 - Blocos de cimento [6].	27
Figura 2-1 – Exemplo de um esquema de processo de cura por fluxo constante de CO ₂ [32].	33
Figura 2-2 – Exemplo de um esquema de processo de cura por CO ₂ pressurizado [32].	34
Figura 3-1 - Piroclastos Preto	38
Figura 3-2 - Piroclastos Marrom	38
Figura 3-3 – Moinho de disco vibratório RS 300 (Retsch).	39
Figura 3-4 - r-MgO.	40
Figura 3-5 – EAFS.	40
Figura 3-6 - PC.	41
Figura 3-7 - (a) PMp, (b) PMm.	41
Figura 3-8 – RS.	42
Figura 3-9 – Curva granulométrica de RS.	43
Figura 3-10 - Analisador NITON XL3t 600 [47].	43
Figura 3-11 - Picnómetro para ensaio de densidade modelo AccuPyc 1330 (Micromeritics).	45
Figura 3-12 - Instrumento Semiautomático de Permeabilidade de Ar BSA1 (Acmel Labo).	45
Figura 3-13 - Equipamento para ensaio de termogravimetria SDT Q-50 (TA Instrument).	46
Figura 3-14 – Imagens SEM das partículas com ampliação de 3000 vezes.	47
Figura 3-15 – a) HI 4221 (Hanna Instruments) e b) Agimatic-E (J.P. Selecta).	48
Figura 3-16 - Kern MLB N (KERN & Sohn GmbH).	49
Figura 3-17– Misturador automático de argamassas (ELE International).	52
Figura 3-18 – Processo de moldagem dos CPs.	53
Figura 3-19 – Equipamentos utilizados para compactação dos CPs.	54
Figura 3-20 – Câmara de carbonatação acelerada.	55
Figura 3-21 – Superfície inferior de um CP das misturas, logo após a cura por carbonatação acelerada.	56
Figura 3-22 - Forno	56
Figura 3-23 – Equipamento para ensaio de resistência à compressão modelo ADR Touch 3000 BS EM (ELE International).	57

Figura 3-24 – Fragmentos dos CPs com diâmetro mínimo entre a faixa de 2 e 4 mm.....	59
Figura 3-25 – Microscópio S-2700 (Hitachi) [49].	60
Figura 3-26 – Equipamento de difração de raios X modelo D-Max III/C (Rigaku)[50].	61
Figura 3-27 – Equipamento de porosimetria por intrusão de mercúrio modelo AutoPore IV 9500 V1.07 (Microporometrics).	62
Figura 4-1 – Curva da densidade média dos CPs ao longo do tempo.	64
Figura 4-2 – Resultados observados no ensaio de resistência à compressão versus composição das misturas.....	65
Figura 4-3 – Resultados observados no ensaio de resistência à compressão versus pH das misturas frescas.	67
Figura 4-4 - Curva TG.....	68
Figura 4-5 - Curva DTG das misturas com r-MgO.	69
Figura 4-6 - Curva DTG das misturas com EAFS e PC.	70
Figura 4-7 - Imagens SEM das composições que contêm magnésia reativa.....	72
Figura 4-8 - Imagens SEM das composições que contêm Escória de forno de arco elétrico.	73
Figura 4-9 - Imagens SEM das composições que contêm Cimento Portland.	74
Figura 4-10 – Transmitância dos espectros FT-IR das argamassas projetadas M.PMp M.PMm e M.RS.	75
Figura 4-11 – Transmitância dos espectros FT-IR das argamassas projetadas E.PMp E.PMm e E.RS.	76
Figura 4-12 – Transmitância dos espectros FT-IR das argamassas projetadas P.PMp P.PMm e P.RS.....	77
Figura 4-13 – Padrões de XRD das composições M.PMp, M.PMm e M.RS.	78
Figura 4-14 – Padrões de XRD das composições E.PMp, E.PMm e E.RS.	79
Figura 4-15 – Padrões de XRD das composições P.PMp, P.PMm e P.RS.	80
Figura 4-16 – Intrusão cumulativa de mercúrio (mL/g).....	82
Figura 4-17 – Tipologia dos poros (%).	82
Figura 4-18 – Log de Intrusão diferencial de mercúrio (mL/g).....	83
Figura 4-19 – Porosidade versus Resistência à compressão.	84
Figura 4-20 – CO ₂ adsorvido versus Resistência à compressão.	86

Lista de Tabelas

Tabela 3-1 – Diâmetros correspondentes.....	43
Tabela 3-2 – Composição química elementar dos materiais.	44
Tabela 3-3 – Composição estimada de óxidos dos materiais.....	44
Tabela 3-4 – Densidade dos materiais.	45
Tabela 3-5 – Superfície específica dos materiais.	46
Tabela 3-6 – pH e temperatura das soluções.	48
Tabela 3-7 – Humidade higroscópica dos materiais.	49
Tabela 3-8 - TCO ₂ (% massa) nas matérias-primas.....	50
Tabela 3-9 – Copilado das informações dos materiais utilizados neste estudo.....	50
Tabela 3-10 - Composição das misturas.....	51
Tabela 4-1 - Dimensões médias dos CPs.	63
Tabela 4-2 – Massa média dos CPs ao longo do tempo.	63
Tabela 4-3 – Densidade média dos CPs ao longo do tempo.	64
Tabela 4-4 - Resultados observados no ensaio de resistência à compressão.	66
Tabela 4-5 – pH e temperatura observados.	66
Tabela 4-6 – Parâmetros observados nos ensaios MIP.....	81
Tabela 4-7 – Quantificação teórica de adsorção de CO ₂ das misturas.....	84
Tabela 4-8 – CO ₂ adsorvido e Grau de carbonatação nas misturas.	85

Lista de Abreviaturas e Acrónimos

CO ₂	Dióxido de Carbono
CO ₂ ad	CO ₂ Adsorvido
CP	Corpo de Prova
CPs	Corpos de Prova
CRMC	Cimento de Magnésia Reativa Carbonatada
DCO ₂	Grau de Carbonatação
DECA	Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura
E.PMm	Escória com Piroclasto Moído Marrom
E.PMp	Escória com Piroclasto Moído Preto
E.RS	Escória com Areia de Rio
EAFS	Escória de Forno Elétrico a Arco
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GGBS	Escória de Alto-Forno Granulada Moída
HMC	Carbonato Hidratado de Magnésio
LC	Laboratório de construção
LOI	Perda de Massa por Ignição
M.PMm	Magnésia com Piroclasto Moído Marrom
M.PMp	Magnésia com Piroclasto Moído Preto
M.RS	Magnésia com Areia de Rio
MIP	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio
P.PMm	Cimento com Piroclasto Moído Marrom
P.PMP	Cimento com Piroclasto Moído Preto
P.RS	Cimento com Areia de Rio
PC	Cimento Portland
PMm	Piroclasto Moído Marrom
PMp	Piroclasto Moído Preto
QXRD	Difração Quantitativa de Raios-X
RH	Humidade Relativa
r-MgO	Magnésia Reativa
RS	Areia de Rio
SEM	Microscópio Eletrônico de Varredura
TCO ₂	Quantificação Teórica de adsorção de CO ₂
TG-DTG	Varredura Termogravimétrica e Diferencial Termogravimétrica
UBI	Universidade da Beira Interior

XRD

Difração de Raios-X

XRF

Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Capítulo 1

1 Introdução

1.1 Enquadramento do tema

Cabo Verde é um arquipélago constituído por 10 ilhas, das quais 9 são habitadas, e vários ilhéus desabitados, localizado na costa da África Ocidental. As ilhas cobrem uma área total de pouco mais de 4 033 quilómetros quadrados, são pequenas e montanhosas, compostas principalmente de rochas ígneas, com estruturas vulcânicas e detritos piroclásticos que compõem a maior parte do volume total do arquipélago [1].

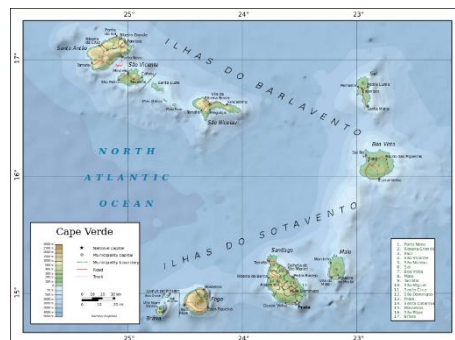


Figura 1 - Mapa topográfico de Cabo Verde [2].

Na ilha do Fogo existe um vulcão ativo, a sua última erupção foi em Novembro de 2014, é o ponto mais elevado do arquipélago, com 2829 m [3,4].



Figura 2 - Vulcão da ilha do fogo [3].

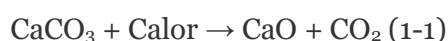
Os piroclásticos são materiais muito utilizados em construção civil em Cabo Verde, nomeadamente no fabrico de blocos para execução de alvenarias. Estes blocos são maioritariamente executados de forma industrializada, mas com uma quase total ausência de controlo de qualidade, tanto dos próprios blocos como das matérias-primas utilizadas (cimento, areia, piroclasto). Em muitos casos, os blocos de cimento Portland são maciços e

fabricados de forma artesanal junto ao próprio edifício a construir, sem qualquer critério técnico ou de qualidade [5].



Figura 3 - Blocos de cimento Portland [6].

No entanto, a indústria de materiais de construção com cimento Portland está associada às emissões de CO₂. Aproximadamente 7% das emissões globais das emissões antropogênicas de CO₂ originam-se da indústria de materiais de construção [7,8]. As emissões globais de dióxido de carbono atingiram 420 ppm em Maio de 2022 [9]. Portanto, a indústria do cimento tornou-se um dos setores chave nas estratégias de redução de CO₂ [10]. Na indústria cimenteira, as emissões de CO₂ estão associadas à produção de PC, através da fase de produção, indiretamente, através da combustão de combustíveis fósseis, e da conversão química do calcário (CaCO₃) em cal (CaO) (1 - 1), uma reação química equivalente à pegada de carbono do produto final em cerca de 50% [11].



O PC parece ter a maior pegada de carbono de todos os componentes de argamassas ou de betão, justificando a investigação de alternativas que possam reduzir a sua utilização ou substituí-lo por materiais mais “amigos do meio ambiente” [12].

A utilização de tecnologias emergentes e inovadoras que permitem integrar a captura de carbono no processo de fabrico do cimento para armazenamento a longo prazo e a redução da proporção de clínquer no cimento, ajuda a reduzir as emissões de CO₂ associadas ao cimento convencional, argamassas e betão [13]. Altos níveis de emissões de CO₂ na atmosfera levaram a um aumento recente no interesse em ligantes alternativos para materiais à base de PC [14,15], como geopolímeros (cimento alcalino ativado), belite-ye'elimate e obtidos por carbonatação acelerada [15].

o objetivo deste trabalho é estudar as propriedades mecânicas de argamassas de adsorção de CO₂ obtidas por carbonatação acelerada, utilizando piroclásticos, pertencentes à última

categoria. Além disso, a carbonatação é vista como a única solução para reduzir significativamente as emissões de CO₂ associadas à construção civil, o que poderia reduzir o impacto do setor no aquecimento global e no meio ambiente em geral [16]. No entanto, a tecnologia de ligantes de adsorção de CO₂ ainda está em fase de desenvolvimento [15]. Portanto, mais pesquisas são necessárias para superar as barreiras à implementação em larga escala [17], e atualmente essa tecnologia está limitada a produtos pré-fabricados, como blocos de betão [16].

Este trabalho está relacionado com outros trabalhos desenvolvidos na Universidade da Beira Interior, nomeadamente, o trabalho do aluno de doutoramento Erick Grünhäuser Soares, com o tema Materiais carbonatados de Magnésia reativa incorporando resíduos de centrais de biomassa. Os resultados deste estudo demonstraram que as argamassas projetadas contendo resíduos de biomassa atingiram de 9.9 a 24.5 MPa de resistência à compressão e tiveram diferentes graus de carbonatação.

Em comparação com o sistema equivalente, à base de cálcio, os carbonatos à base de magnésio exibem maior resistência à compressão [18], capacidade de cimentação mais forte [19], resistência superior à ataques de ácidos e sulfatos [20] e, teoricamente, podem adsorver até 92,8% em massa de CO₂ [21]. Paralelamente à capacidade de adsorção de CO₂ por parte dos materiais obtidos por carbonatação acelerada, estudos têm demonstrado que tal tecnologia pode inclusive ser utilizada para incorporação de resíduos, tais como escória granulada de alto-forno moída (GGBS) [22], cinzas volantes (PFA) [23,24], resíduos minerais [25] e resíduos de vidro [11].

Portanto, este trabalho visa desenvolver um estudo laboratorial de caracterização da carbonatação e resistência mecânica de argamassas de cimentos de Magnésia reativa carbonatada (CMRC), Escória de forno de arco elétrico (EAFS) e Cimento Portland (PC) incorporando piroclasto, com vista ao desenvolvimento de produtos de construção civil. O estudo contempla ainda a determinação da quantidade de adsorção de CO₂ e a identificação de áreas de aplicação destes produtos, contribuindo para a economia circular.

1.2 Objetivos

Os objetivos deste estudo estão divididos em objetivos gerais e específicos.

1.2.1 Objetivos gerais

Este trabalho de investigação tem como objetivo analisar o desempenho de argamassa adsorventes de CO₂, com adição de piroclastos, quanto ao comportamento à carbonatação acelerada.

Para isso foram moldadas argamassas, dos quais, após a cura e o pré-condicionamento por período predefinidos, foram submetidos ao ensaio de carbonatação acelerada.

1.2.2 Objetivos específicos

- i. desenvolver um plano de ensaios laboratoriais visando obter argamassas de magnésia reativa, escória de forno elétrico a arco e cimento portland, carbonatada, incorporando piroclastos, produzidas por moldagem;
- ii. analisar as características físicas e químicas dos piroclastos;
- iii. analisar a extensão da carbonatação e aumento de resistência das argamassas carbonatadas;
- iv. determinar a quantidade de CO₂ adsorvido pelos materiais desenvolvidos;
- v. descrever as reações químicas, microestrutura e propriedades mecânicas dos materiais desenvolvidos.

1.3 Organização do Trabalho

A estrutura da presente dissertação foi definida de modo a representar os objetivos anteriormente identificados de maneira organizada e simplificada. Deste modo, dividiu-se o trabalho em cinco capítulos descritos a seguir em melhor detalhe. Para além destes capítulos, foram apresentadas outras secções auxiliares como o resumo, índices, lista de figuras, lista de tabelas, listas de acrónimos, referências bibliográficas e anexos.

O capítulo 1 define como foi executado o trabalho, assim como os objetivos e metodologia da dissertação.

É realizada a primeira análise sobre o tema de estudo e é definida a linha condutora do trabalho.

O capítulo 2, denominado de estado de arte, é referente à pesquisa bibliográfica sobre o assunto em questão, procurando saber o que já foi estudado neste âmbito, geralmente através de artigos e outras publicações sobre o tema.

O capítulo 3 descreve a campanha experimental referente aos procedimentos adotados associados à produção e caracterização de argamassas carbonatadas. Inicialmente foi descrita a produção das argamassas. A fase seguinte foi composta pelos processos de britagem e moagem que o piroclasto foi sujeito. De seguida, procedeu-se à sua carbonatação. Por fim, a caracterização da argamassa carbonatada é descrita com base nos diversos ensaios realizados tanto no estado fresco como no estado endurecido.

O capítulo 4 apresenta e discute os resultados obtidos das análises descritas no capítulo anterior. Este capítulo, que traduz na principal contribuição do presente trabalho, realiza uma análise interpretativa do desempenho da argamassa carbonatada. Finalmente, as argamassas carbonatadas, são alvos de uma análise detalhada cuja caracterização, tanto morfológica como microestrutural, contribui para a avaliação e estudo sobre as propriedades mecânicas de argamassa adsorvente de CO₂, obtida por carbonatação acelerada com utilização de piroclastos.

No capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões obtidas ao longo do trabalho e são sugeridas algumas propostas de desenvolvimentos futuros, a fim de complementar a informação adquirida na execução desta dissertação, em prol da investigação relacionada com este tema.

Capítulo 2

2 Estado de Arte

2.1 Piroclastos

Piroclastos, palavra que veio do grego *πυρόκλαστος*, isto é, *pyro* que significa fogo, e *klastos* que significa fragmento, é a designação dada em geologia aos fragmentos de rocha sólida que são expelidos para o ar durante uma erupção vulcânica. Petrologicamente os piroclastos são fragmentos de rocha ígnea, solidificados em algum momento da erupção, ou mais frequentemente durante o seu percurso aéreo, ou arrancados no estado sólido por abrasão do material geológico existente ao longo das condutas eruptivas [26].

2.2 Classificação dos Piroclastos

Piroclasto é uma designação puramente genética, isto é, baseia-se apenas na forma como o material foi produzido, no caso por ejeção subaérea de produtos vulcânicos sólidos, não tendo em conta a composição química e as características dimensionais e físicas dos produtos. Assim, o termo piroclasto, quando usado em sentido amplo, tende a ser utilizado de forma genérica para referir qualquer material de natureza fragmentária produzida por um vulcão, sendo complementado por uma subclassificação, em geral baseada na dimensão dos fragmentos. Em sentido estrito, o termo tende a ser utilizado apenas para os materiais de maior dimensão, excluindo as cinzas, para as quais o termo tefra é por vezes preferido.

Tendo em conta a grande variabilidade dimensional das partículas ejetadas pelos vulcões, gerando piroclastos que vão desde o μm (micrómetro, milionésimo de metro) a alguns metros, é comum utilizar-se a seguinte classificação:

- **Cinza** - material de aspeto arenoso constituído por partículas com menos de 2 mm de dimensão máxima resultantes da pulverização de rochas pré-existentes ou da ejeção de magma finamente fragmentado ou pulverizado.
- **Lapilli** - plural do italiano *lapillo*, cascalho, fragmentos com dimensão máxima compreendida no intervalo dos 2 mm aos 64 mm, em geral chegados à superfície já consolidados (formando fragmentos angulosos com cristais bem formados), ou resultante da consolidação à superfície de lava pulverizada (formando então fragmentos arredondados); quando os fragmentos são de pedra-pomes ou de outros materiais de baixa densidade, é aplicada a designação *bagacina*;

- **Bomba vulcânica** - fragmentos com dimensão superior a 64 mm e até 1 m de dimensão máxima, de origem lávica, isto é, fragmentos de lava que solidificam durante o seu percurso aéreo, do que resulta uma forma característica e consistência vítrea;
- **Clasto ou bloco** - fragmentos de rocha, com dimensão superior a 64 mm, projetados na forma sólida, cuja configuração final resulta da fragmentação aérea ou da colisão no ponto da queda. Os blocos podem ter volume que ultrapassa 1 metro cúbico.
- **Tufo vulcânico** - material mais fino que as cinzas e de consistência mole. Pode ser autógeno (proveniente do magma) ou alotígeno (proveniente de rochas fragmentadas que constituíam os tetos das câmaras magmáticas e as paredes da chaminé do vulcão) [27].

2.3 Utilização de Piroclastos na Construção

Ao longo dos anos o piroclasto é um material muito utilizado na construção em cabo verde, principalmente na ilha do Fogo, porque existe em grande quantidade e a custo baixo.

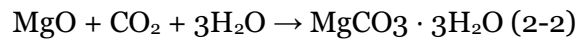
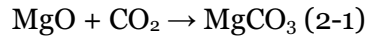
O piroclasto é muito utilizado para fazer:

- Blocos para execução de alvenarias;
- Betonilha;
- Betão leve;
- Argamassas;
- Arranjos exteriores de edifício;

2.4 Utilização de Magnésia reativa carbonatada na construção

Os CRMCs são feitos a partir de misturas ricas em MgO que sofrem solidificação de carbonatação acelerada no estado fresco e, em condições ótimas, ocorre uma reação química entre os materiais constituintes água e CO₂, onde a adsorção de CO₂ ocorre pelo material CRMC [28].

Em geral, a carbonatação da magnésia é descrita como a formação de magnesita (2-1) com a captura de dióxido de carbono ou a formação de Nesquehonita (2-2) com a combinação de água [7]. Os principais minerais carbonáticos observados nesta técnica são a Dipingita, Artinita, Hidromanícita e Nesquehonita [29].



2.5 Cura por carbonatação Acelerada

2.5.1 Processos de cura por carbonatação por acelerada

A carbonatação acelerada é um processo realizado em ambientes controlados, o qual assemelha-se à carbonatação mineral - definida como um processo de intemperismo que ocorre naturalmente, onde os metais alcalino-terrosos, tais como cálcio e magnésio se combinam com o CO_2 , formando carbonatos estáveis [30]. Por ser um processo que depende de inúmeros fatores, tais como ambiente de cura e composição da mistura [29,31], a carbonatação acelerada é geralmente executada em ambientes controlados. Os principais métodos empregados de cura por carbonatação acelerada consistem na cura por fluxo constante (Figura 2-1); que a existência de um fluxo constante de CO_2 sob concentração controlada, e a cura pressurizada (Figura 2-2); a qual permite fornecer altas concentrações de CO_2 sob uma pressão superior à atmosférica [29].

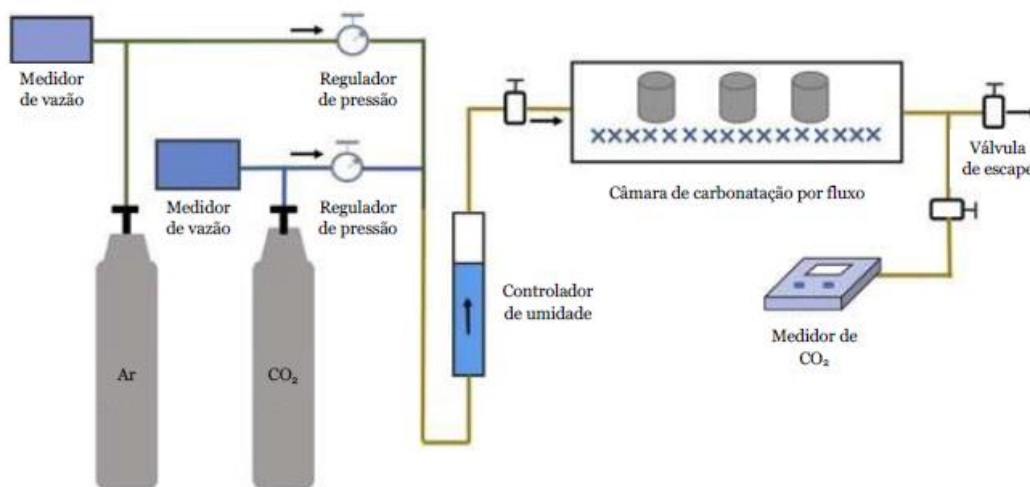


Figura 2-1 – Exemplo de um esquema de processo de cura por fluxo constante de CO_2 [32].

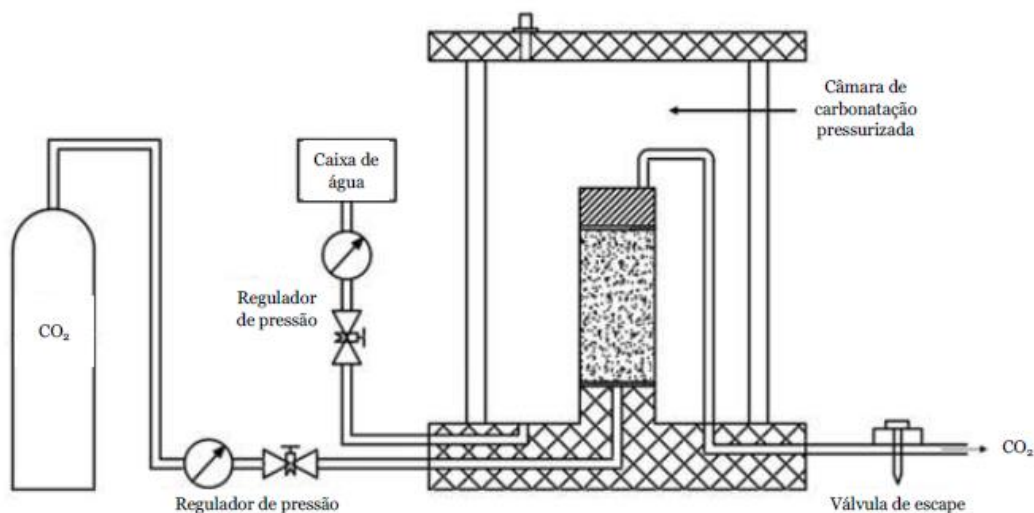


Figura 2-2 – Exemplo de um esquema de processo de cura por CO₂ pressurizado [32].

2.5.2 Mecanismo da cura por carbonatação acelerada

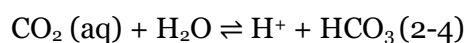
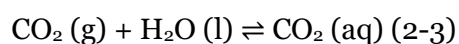
As principais etapas do processo de cura por carbonatação acelerada são:

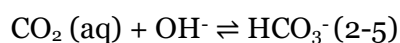
- A dissolução do CO₂;
- A hidratação;
- A carbonatação [29].

Estas etapas podem ocorrer simultaneamente.

A seguir são apresentadas essas três etapas, as quais incluem não apenas os processos de hidratação e carbonatação da Magnésia, mas também os processos de hidratação e carbonatação do CaO, uma vez que são os principais compostos reativos dos materiais utilizados neste estudo.

A dissolução de CO₂ na água é um processo natural envolvendo uma reação heterogênea entre as fases gasosa e líquida [33]. Nesse processo, os carbonatos e bicarbonatos podem formar complexos, bem como pares de iões com metais alcalinos terrosos, tais como Ca²⁺ e Mg²⁺ [33]. Tal processo de dissolução do CO₂ inicia-se quando as moléculas de CO₂ entram em contato com a água (2-3); assim, as moléculas de CO₂ dissolvidas na água tendem a reagir com as moléculas de H₂O (2-4) e com os iões livres de OH⁻ (2-5)[33–35]. Posteriormente, ocorre a segunda fase de dissociação, a qual dá origem ao CO₃²⁻ (2-6)[36].

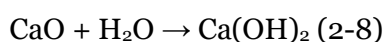
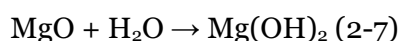




Além disso, observa-se que, em meios onde o valor de pH é mais elevado, a reação de solvatação (2-5) é predominante sobre a reação de hidratação (2-4) de CO_2 ; assim, à medida que o meio se torna mais ácido, passa a ocorrer um aumento na reação de hidratação, tornando-se a reação predominante quando o pH do meio atinge um valor menor ou igual a sete valores[34].

Desse modo, a etapa de dissolução do CO_2 desempenha um importante papel na cura por carbonatação acelerada, uma vez que as precipitações de carbonatos e de carbonatos hidratados ocorrem mediante reação química dos óxidos de metais com o CO_2 dissolvido na água, quando em condições ótimas [29].

O processo de hidratação do MgO inicia-se quando as partículas ricas em MgO entram em contato com a água e passam a reagir, formando hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), o qual é amplamente conhecido como Brucita (2-7) [7,23,37–39]. Semelhantemente, o processo de hidratação do CaO inicia-se quando partículas ricas em CaO entram em contato com a água e, devido à reação de hidratação, ocorre a precipitação hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], amplamente conhecido como Portlandita (2-8)[33].



Quando submetida a condições ótimas de cura por carbonatação acelerada, a Brucita tende a ser convertida em HMCs, tais como a Nesqueonita, a Hidromagnesita, e a Dipingita [7,23,37–39], sendo a formação deles igualmente influenciada por diversos fatores, tais como temperatura[40], humidade relativa [21,23] e grau de reatividade do óxido de magnésio [38].

Diferentemente da Brucita, a Portlandita pode ser convertida em polimorfos de carbonatos de cálcio [30], como, por exemplo, aragonita, vaterita e calcita [41–43], sendo a composição do polimorfo CaCO_3 dependente de diversos fatores, tais como pH, temperatura, razão molar de $\text{Ca}^{2+} : \text{CO}_3^{2-}$ e presença de Mg^{2+} [41].

Assim, o sucesso da etapa de carbonatação está diretamente relacionado ao processo de hidratação, pois, para que um alto grau de carbonatação seja atingido, um alto grau de hidratação também deve ser alcançado [29]. Assim sendo, o processo de hidratação deve procurar consumir o máximo possível de CaO e MgO para a formação de Portlandita e Brucita, respetivamente, os quais poderão, se expostos a condições ótimas de carbonatação, ser totalmente convertidos em carbonatos de cálcio e HMC [29].

2.5.3 Fatores que influenciam a cura por carbonatação acelerada

Os fatores que influenciam a cura por carbonatação acelerada, podem determinar tanto o sucesso como o fracasso desse tipo de tecnologia [29].

Esses fatores podem ser divididos em dois grupos:

1 Condições de exposição à cura por carbonatação acelerada:

- Concentração de CO₂ e pressão parcial;
- Temperatura de cura;
- Período de cura;
- Humidade relativa;

2 Propriedades dos materiais e composição da mistura:

- Conteúdo de Magnésia e cal virgem;
- Conteúdo de água na mistura;
- pH da mistura;
- Tipo de agregado utilizado na mistura;
- Aditivos;
- Substituição parcial de Magnésia nas formulações;
- Porosidade da mistura;
- Características geométricas do produto [29].

2.6 Quantificação do CO₂ adsorvido por análise termogravimétrica

A quantificação de CO₂ pode ser feita com base numa equação, que é conhecida como a equação de Steinour (2-9)[32]. Esta equação foi posteriormente modificada por Huntzinger (2-10) [30].

Essa última formulação considera que os óxidos de cálcio, magnésio, sódio e potássio, contidos em um determinado material cimentício, devem reagir com o CO₂ dissolvido na água, a fim de formar carbonatos estáveis [30]. Além disso, a fórmula também contempla o efeito negativo na carbonatação do carbonato de cálcio, do óxido sulfúrico e do cloreto de potássio [30]. Dentre as formas de se estimar o teor de carbonatos de cálcio presente em um determinado material está a análise termogravimétrica, onde é observada a perda de massa do material na faixa de temperatura entre 600 - 850 °C [44].

$$TCO_2 (\%) = 0.785 (CaO - 0.7SO_3) + 1.09Na_2O + 0.93K_2O \quad (2-9)$$

$$TCO_2 (\%) = 0.785 (CaO - 0.56CaCO_3) - 0.7SO_3 + \\ + 1.091MgO + 0.71Na_2O + 0.468 (K_2O - 0.632KCl) \quad (2-10)$$

Já o grau de carbonatação (DCO₂) pode ser estimado pela fórmula de Shi (2-11), a qual consiste na razão do CO₂ adsorvido (CO₂ad), em um determinado material cimentício, pela quantificação teórica de adsorção de CO₂ por este mesmo material [45].

$$DCO_2 = CO_{2ad} (\%) / TCO_2 (\%) \quad (2-11)$$

Desse modo, as principais técnicas de medição aplicadas atualmente para determinar a quantidade de CO₂ adsorvido por materiais cimentícios são: (i) alteração da massa; (ii) densitometria gama; (iii) teste de ignição; (iv) difração de raios-X quantitativa (QXRD);e (v) titulação colométrica [46].

Capítulo 3

3 Trabalho Experimental

3.1 Introdução

No presente capítulo apresenta-se o trabalho experimental conduzido na presente dissertação, de modo a cumprir os objetivos definidos no capítulo 1. Inicialmente procede-se a uma breve descrição do trabalho experimental realizado e posteriormente abordam-se os materiais, processos de produção e ensaios realizados ao longo do presente trabalho.

O trabalho experimental foi realizado nos Laboratórios de Construção (LC) do Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura (DECA) da Universidade da Beira Interior (UBI).

3.2 Recolha dos Piroclastos

As Figura 3-1 e Figura 3-2, representa os piroclastos antes do processamento.



Figura 3-1 - Piroclastos Preto



Figura 3-2 - Piroclastos Marrom

3.3 Processamento dos Piroclastos

3.3.1 Britagem dos Piroclastos

Numa primeira fase, os piroclastos foram sujeitos a uma britagem manual simples, utilizando apenas um martelo e um recipiente de alumínio. Em seguida foram utilizadas duas peneiras de malhas diferentes para peneirar os materiais de modo a obter dois tipos de britados diferentes, denominados de britados de maior espessura e britado de menor espessura. Os materiais britados foram colocados em sacos de plástico.

3.3.2 Moagem dos Piroclastos

De modo a diminuir a dimensão das partículas para tamanho muito finas, procedeu-se posteriormente à moagem em um moinho de disco vibratório (Figura 3-3).

Para a moagem foi utilizada uma pequena porção de piroclastos de cada vez, de modo a facilitar o processo. O tempo máximo para cada moagem foi de 3 minutos.



Figura 3-3 – Moinho de disco vibratório RS 300 (Retsch).

3.4 Materiais

3.4.1 Descrição dos materiais

3.4.1.1 Magnésia reativa

A Magnésia reativa (r-MgO) trata-se de Magnésia calcinada cujo nome comercial é “Calcined Magnesite 92/200”, a qual foi fornecida pela Richard Baker Harrison Ltd., Liverpool, Inglaterra. O material (Figura 3-4) foi utilizada conforme recebido.



Figura 3-4 - r-MgO.

3.4.1.2 Escória de forno de arco elétrico

A escória de forno de arco elétrico (EAFS), foi obtida da indústria siderúrgica nacional, localizada na Maia e Aldeia de Paio Pires, Seixal, Portugal. Antes de ser utilizada, o material (Figura 3-5) recebido foi seco num forno a 60 °C; depois foi moído num moinho de disco vibratório durante 3 minutos, com função reversa.



Figura 3-5 – EAFS.

3.4.1.3 Cimento Portland

O cimento Portland (PC), foi fornecido pela Secil sob a designação comercial CEM II/B-L 32.5N, contendo um calcário aditivo.



Figura 3-6 - PC.

3.4.1.4 Piroclastos

Foram utilizados neste estudo dois tipos de piroclastos, designadamente piroclasto moído preto (Figura 3-7a), foi obtido em Chã Das Caldeiras, ilha do Fogo, Cabo Verde e piroclastos moído marrom (Figura 3-7b), foi obtido em Genebra, ilha do Fogo, Cabo verde. Antes de serem utilizados, os materiais (Figura 3-7) recebidos foram moídos num moinho de disco vibratório durante 3 minutos, com função reversa.

a)



b)



Figura 3-7 - (a) PMp, (b) PMm.

3.4.1.5 Areia do rio

A areia do rio (RS) utilizada como agregado fino foi fornecida por Tabal-Sepor Areias e Argamassas LDA, Salvaterra de Magos, Portugal. O material (Figura 3-8) foi utilizado conforme recebido.



Figura 3-8 – RS.

3.4.2 Caracterização dos materiais

3.4.2.1 Análise granulométrica

O ensaio de granulometria por peneiramento foi executado na areia do rio, cujo objetivo consiste na determinação da percentagem em peso que uma faixa especificada de tamanho de partículas representa na massa total ensaiada. Desse modo foi possível construir a curva de distribuição granulométrica, a qual pode ser observada na Figura 3-9, bem como determinar os diâmetros correspondentes a 90, 50 e 10 % do material, o qual está apresentado na Tabela 3-1. Para a execução desse ensaio, o material foi primeiramente submetido a uma etapa de secagem em um forno por 24 horas em uma temperatura de 60 ± 5 °C e após peneirado sob peneiras de aberturas de 10, 8, 5.6, 4, 2, 1.6, 1, 0.5, 0.25 e 0.125 mm. Na sequência, a massa de material retida em cada peneira foi medida em uma balança digital com precisão de 0.01 g.

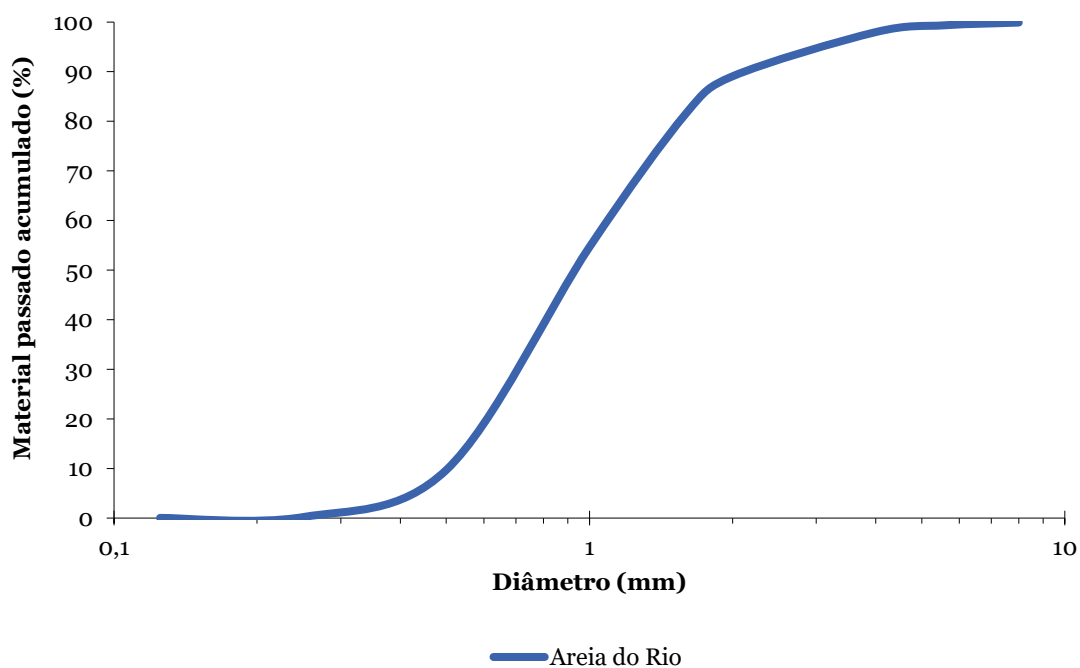


Figura 3-9 – Curva granulométrica de RS.

Tabela 3-1 – Diâmetros correspondentes.

Diâmetro (mm)	Material RS
D90	2,21
D50	0,95
D10	0,5

3.4.2.2 Composição química elementar e estimativa de óxidos

A composição química elementar dos materiais foi determinada por Espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) em um Analisador portátil NITON XL3t 600 (Figura 3-10). Os resultados desse estudo, os quais correspondem aos valores médios obtidos, são apresentados na (Tabela 3-2). Além disso, obteve-se também, via análise de XRF, a composição quantitativa estimada dos óxidos (Tabela 3-3) presentes nesses materiais.



Figura 3-10 - Analisador NITON XL3t 600 [47].

Tabela 3-2 – Composição química elementar dos materiais.

Composição química elementar (%massa)	Material					
	r-MgO	EAFS	PC	PMp	PMm	RS
Magnésio	54,2	-	-	-	-	-
Alumínio	-	1,4	-	1,6	1,8	4,8
Fósforo	8,0	0,7	-	-	-	-
Potássio	-	-	0,7	6,1	5,3	13,8
Cálcio	21,7	34,0	86,4	22,4	21,5	2,6
Titânio	-	-	-	-	-	-
Ferro	6,4	49,6	2,5	35,3	39,1	9,8
Enxofre	0,8	-	3,5	-	-	-
Silício	8,9	6,1	6,8	28,8	26,5	69,0
Cromo	-	2,4	-	-	-	-
Manganês	-	5,8	-	-	-	-
Tálio	-	-	-	5,9	5,9	-

Tabela 3-3 – Composição estimada de óxidos dos materiais.

Composição estimada de óxidos (%massa)	Material					
	r-MgO	EAFS	PC	PMp	PMm	RS
MgO	45,8	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	2,5	-	2,7	3,0	7,8
SiO ₂	9,7	5,9	9,5	27,5	24,9	64,1
K ₂ O	-	-	1,1	6,6	5,6	14,4
CaO	15,5	21,5	78,9	13,9	13,2	1,6
TiO ₂	-	-	-	4,4	4,3	-
Fe ₂ O ₃	9,3	64,2	4,7	45,0	49,1	12,1
P ₂ O ₅	18,7	1,5	-	-	-	-
SO ₃	1,1	-	5,7	-	-	-
MnO	-	3,4	-	-	-	-
Cr	-	1,1	-	-	-	-

3.4.2.3 Densidade

Para determinar a densidade de cada uma das matérias-primas deste estudo foi utilizado um picnômetro de deslocamento de gás modelo AccuPyc 1330 (Micromeritics) (Figura 3-11), utilizando nitrogênio como gás de purga. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 3-4.



Figura 3-11 - Picnómetro para ensaio de densidade modelo AccuPyc 1330 (Micromeritics).

Tabela 3-4 – Densidade dos materiais.

Teste	Densidade do Material (g/cm ³)					
	r-MgO	EAFS	PC	PMp	PMm	RS
1	3,0156	3,7122	2,9392	2,9459	2,9736	2,635
2	3,0073	3,7103	2,9345	2,9338	2,9677	2,6338
3	3,0014	3,7079	2,9306	2,9409	2,9647	2,6328
Média	3,0081	3,7101	2,9348	2,9402	2,9687	2,6339

3.4.2.4 Superfície específica

Para determinar a superfície específica dos materiais em pó (r-MgO, EAFS, PC, PMp, PMm) foi utilizado um instrumento semiautomático de permeabilidade de Ar modelo BSA1 (Acmel Labo) (Figura 3-12). Os resultados obtidos para os pós estão apresentados na Tabela 3-5.



Figura 3-12 - Instrumento Semiautomático de Permeabilidade de Ar BSA1 (Acmel Labo).

Tabela 3-5 – Superfície específica dos materiais.

Teste	Superfície Específica do Material (cm ² /g)				
	r-MgO	EAFS	PC	PMp	PMm
1	5675	2970	3443	4936	6457
2	5686	2973	3458	4920	6469
3	5696	2966	3462	4946	6499
4	5698	2964	3462	4946	6502
Média	5689	2968	3456	4937	6482

3.4.2.5 Perda de massa por ignição

A perda de massa por ignição (LOI) dos materiais foi obtida por varredura termogravimétrica e diferencial termogravimétrica simultânea (TG-DTG) utilizando um aparelho SDT Q-50 (TA Instrument) (Figura 3-13). O procedimento laboratorial foi executado sob taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente (20 ± 5 °C) até a marca de 1000 °C. Nesse experimento foi utilizado azoto comprimido como gás de purga e cadinhos de platina. As amostras dos materiais consistem em aproximadamente 5.0 mg desses materiais, os quais foram pulverizados com uma haste de cerâmica e/ou peneirados para obter-se partículas com diâmetro igual ou inferior a 63 µm, e então submetidos à uma etapa de secagem em um forno a 60 ± 2 °C por um período de 24h. Os resultados desse ensaio indicam que a LOI para os materiais r-MgO, EAFS, PC, PMp, PMm e RS, foi de 12.08%, 1.94%, 17.22%, 1.83%, 5.84% e 3.71%, respectivamente.

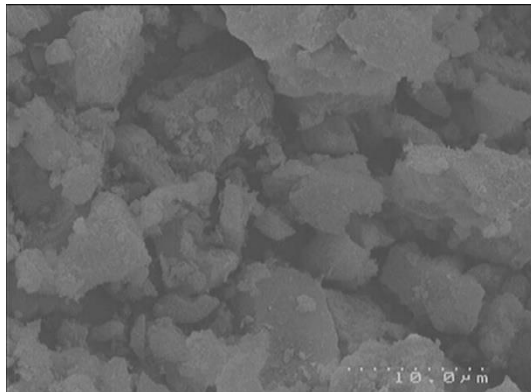


Figura 3-13 - Equipamento para ensaio de termogravimetria SDT Q-50 (TA Instrument).

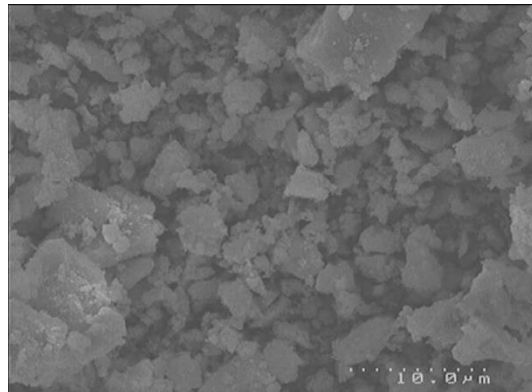
3.4.2.6 Formas das partículas

A forma das partículas dos materiais foi observada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (SEM) modelo S-2700 (Hitachi) (Figura 3-25), onde uma pequena quantidade de cada matéria-prima foi revestida com ouro para aumentar a condutividade e possibilitar as análises por SEM. Desse modo, a forma das partículas e suas superfícies são exibidas na Figura 3-14.

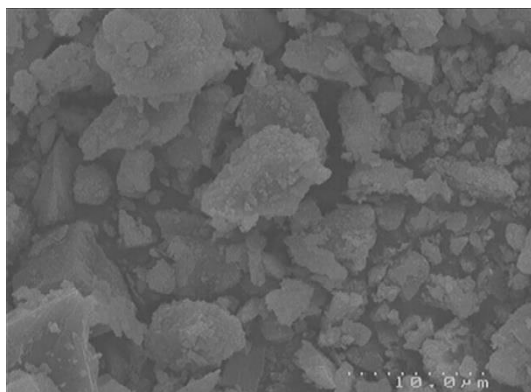
a) r-MgO



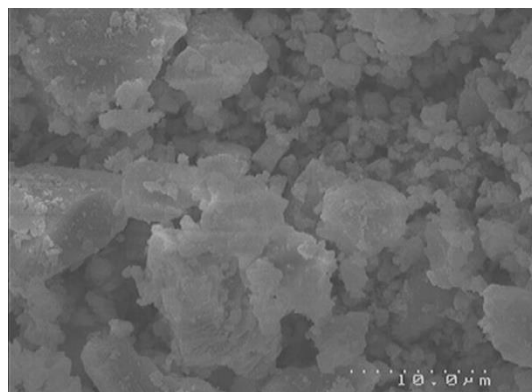
b) EAFS



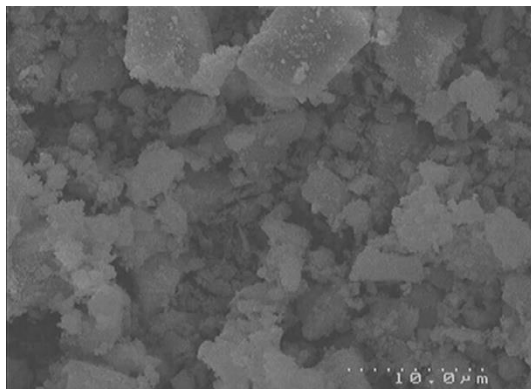
c) PC



d) PMp



e) PMm



f) RS

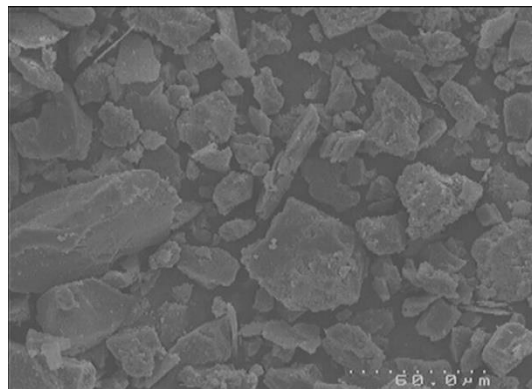


Figura 3-14 – Imagens SEM das partículas com ampliação de 3000 vezes.

3.4.2.7 pH

O pH das soluções contendo os materiais deste estudo foi obtido utilizando um medidor de bancada de pH modelo HI 4221 (Hanna Instruments) (Figura 3-15a). As soluções consistem em 10.0 g de material sólido, seco em forno a 60 ± 2 °C por 24 horas, e 100.0 g de água destilada. Para a confecção da solução adicionou-se, em um Becker de vidro, o material sólido e, em seguida, a água destilada, sendo a solução agitada por 3 min a 100 rpm em um agitador magnético modelo Agimatic-E (J.P. Selecta) (Figura 3-15b). Assim, imediatamente após a etapa de agitação, realizou-se a leitura do pH e da temperatura da solução, sendo os valores apresentados na Tabela 3-6.

a)



b)



Figura 3-15 – a) HI 4221 (Hanna Instruments) e b) Agimatic-E (J.P. Selecta).

Tabela 3-6 – pH e temperatura das soluções.

Parâmetros medidos	Solução					
	r-MgO	EAFS	PC	PMp	PMm	RS
pH	10,95	11,67	12,05	11,08	9,95	10,03
Temperatura °C	21,40	21,10	21,10	21,00	21,30	21,20

3.4.2.8 Humidade higroscópica

A humidade higroscópica dos materiais foi obtida utilizando um medidor eletrônico de humidade modelo Kern MLB N (KERN & Sohn GmbH) (Figura 3-16). Para realização deste ensaio, os materiais foram inicialmente submetidos a um período de secagem a 60 ± 2 °C por 24 horas e depois colocados em uma sala em condições ambientes controlados por um período de 48 horas, desse modo possibilitando que estes entrassem em equilíbrio e voltassem a absorver humidade. Após, foram utilizadas amostras de 2.5 ± 0.5 g dos materiais, proporcionando, assim, um intervalo de reprodutibilidade de $\pm 0.15\%$ sobre os resultados obtidos. Tal ensaio consiste em manter a amostra a uma temperatura de 107.5 ± 2.5 °C até que a água absorvida por este material seja evaporada. Ao finalizar o ensaio, o

equipamento fornece os dados da massa inicial e final da amostra, bem como a umidade higroscópica. Os dados desse ensaio são apresentados na Tabela 3-7, os quais são importantes para auxiliar no desenvolvimento do design das misturas, principalmente na relação líquido/sólidos.



Figura 3-16 - Kern MLB N (KERN & Sohn GmbH).

Tabela 3-7 – Umidade higroscópica dos materiais.

Parâmetros medidos	Material					
	r-MgO	EAFS	PC	PMp	PMm	RS
Massa inicial (g)	2,873	2,692	2,937	2,786	2,636	2,652
Massa final (g)	2,842	2,681	2,919	2,779	2,609	2,648
Umidade Higroscópica (%)	1,079	0,409	0,613	0,251	1,024	0,151

3.4.2.9 Quantificação teórica de CO₂ absorvido

A quantificação teórica de adsorção de CO₂ (TCO₂) para cada matéria-prima foi determinada com base na fórmula de Huntzinger (2-10), a qual leva em consideração a composição estimada dos óxidos passíveis de carbonatação presentes nos materiais deste estudo, bem como o percentual de carbonatos decompostos e observados no ensaio de termogravimetria destes materiais. Assim a Tabela 3-8 exibe os dados utilizados para o cálculo do TCO₂, bem como os valores calculados.

Tabela 3-8 - TCO₂ (% massa) nas matérias-primas.

TCO ₂ (%massa)	Material					
	r-MgO	EAFS	PC	PMp	PMm	RS
MgO	45,8	-	-	-	-	-
CaO	15,5	21,5	78,9	13,9	13,2	1,6
SO ₃	1,1	-	5,7	-	-	-
K ₂ O	-	-	1,1	6,6	5,6	14,4
CaCO ₃	1,20	-0,14	13,11	-0,04	0,53	0,53
TCO ₂	60,79	16,95	52,75	14,04	12,72	7,76

3.4.3 Resumo da caracterização dos materiais

Para facilitar a compreensão das diferentes características dos materiais utilizados neste estudo, a Tabela 3-9 exibe um copilado das informações do item 3.4.2 deste capítulo.

Tabela 3-9 – Copilado das informações dos materiais utilizados neste estudo.

Propriedades dos materiais		r-MgO	EAFS	PC	PMp	PMm	RS
Diâmetro correspondente (mm)	D90	-	-	-	-	-	2,21
	D50	-	-	-	-	-	0,95
	D10	-	-	-	-	-	0,5
Composição química elementar (%)	Magnésio	54,2	-	-	-	-	-
	Alumínio	-	1,4	-	1,6	1,8	4,8
	Fósforo	8,0	0,7	-	-	-	-
	Potássio	-	-	0,7	6,1	5,3	13,8
	Cálcio	21,7	34,0	86,4	22,4	21,5	2,6
	Titânio	-	-	-	-	-	-
	Ferro	6,4	49,6	2,5	35,3	39,1	9,8
	Enxofre	0,8	-	3,5	-	-	-
	Silício	8,9	6,1	6,8	28,8	26,5	69,0
	Cromo	-	2,4	-	-	-	-
Composição estimada de óxidos (%)	Manganês	-	5,8	-	-	-	-
	Tálio	-	-	-	5,9	5,9	-
	MgO	45,8	-	-	-	-	-
	Al ₂ O ₃	-	2,5	-	2,7	3,0	7,8
	SiO ₂	9,7	5,9	9,5	27,5	24,9	64,1
	K ₂ O	-	-	1,1	6,6	5,6	14,4
	CaO	15,5	21,5	78,9	13,9	13,2	1,6
	TiO ₂	-	-	-	4,4	4,3	-
	Fe ₂ O ₃	9,3	64,2	4,7	45,0	49,1	12,1
	P ₂ O ₅	18,7	1,5	-	-	-	-
Composição estimada de óxidos (%)	SO ₃	1,1	-	5,7	-	-	-
	MnO	-	3,4	-	-	-	-
	Cr	-	1,1	-	-	-	-
	Densidade (g/cm ³)	3,0	3,7	2,9	2,9	3,0	2,6
	Superfície Específica (cm ² /g)	5688,8	2968,3	3456,3	4937,0	6481,8	-
LOI (%)	20 ± 5 - 100 °C	12,08	1,94	17,22	1,83	5,84	3,71
	600-850 °C	1,20	-0,14	13,11	-0,04	0,53	0,53
pH em solução		10,95	11,67	12,05	11,08	9,95	10,03
Humidade Higroscópica (%)		1,08	0,41	0,61	0,25	1,02	0,15
TCO ₂ (%)		60,79	16,95	52,75	14,04	12,72	7,76

3.5 Métodos

3.5.1 Composição das misturas

Para este estudo foram propostas nove composições de misturas, conforme indicado na Tabela 3-10. As misturas M.RS, E.RS e P.RS contam com 10% da massa sólida total em r-MgO, EAFS e PC, respectivamente, e o restante em RS, além de adotar uma razão de 0.10 da massa de água para a massa de total de sólidos. Já as misturas M.PMp, M.PMm, E.PMp, E.PMm, P.PMp e P.PMm adotam uma proporção volumétrica de três partes de RS, para uma de material fino (r-MgO e PMp, r-MgO e PMm, EAFS e PMp, EAFS e PMm, PC e PMp, PC e PMm), respectivamente, bem como, também, uma razão de 0.10 da massa de água para a massa de total de sólidos.

Tabela 3-10 - Composição das misturas.

Misturas	Material (%massa)						Água/sólidos (%massa)
	r-MgO	EAFS	PC	PMp	PMm	RS	
M.PMp	10,0	-	-	17,3	-	72,7	10,0
M.PMm	10,0	-	-	-	17,4	72,6	10,0
M.RS	10,0	-	-	-	-	90,0	10,0
E.PMp	-	10,0	-	18,6	-	71,4	10,0
E.PMm	-	10,0	-	-	18,8	71,2	10,0
E.RS	-	10,0	-	-	-	90,0	10,0
P.PMp	-	-	10,0	17,1	-	72,9	10,0
P.PMm	-	-	10,0	-	17,2	72,8	10,0
P.RS	-	-	10,0	-	-	90,0	10,0

Desse modo, as misturas M.RS, E.RS e P.RS servem como misturas de controle, enquanto as misturas M.PMp, E.PMp P.PMp verifica a influência da inclusão de PMp. Já as misturas M.PMm, E.PMm e P.PMm verifica a influência da inclusão de PMm.

3.5.2 Preparação dos corpos de prova

3.5.2.1 Misturas dos materiais

O processo de mistura dos materiais foi realizado em um misturador automático de argamassas com capacidade de 5 litros (ELE International) (Figura 3-17). Os materiais sólidos foram adicionados no recipiente do misturador nas quantidades detalhadas na Tabela 3-10 e, então, misturados mecanicamente por 2 min para obter-se uma mistura de sólidos uniformes. Nesse momento, sem interromper o processo de mistura mecânica, foi adicionada a quantidade de água especificada na Tabela 3-10, permanecendo ativo o

processo de mistura por mais 3 minutos, desse modo proporcionando o desenvolvimento de um ligante uniforme.



Figura 3-17– Misturador automático de argamassas (ELE International).

3.5.2.2 Moldagem dos corpos de prova

Para a moldagem dos corpos de prova (CPS), o ligante recém-desenvolvido, cada uma com a massa necessária para a moldagem de um corpo de prova (CP) cúbico de 40 mm de aresta, foram submetidas, individualmente e sequencialmente, ao processo de moldagem exemplificado na Figura 3-18.

a) Argamassa adicionada no molde



b) Pistão acoplado ao molde



c) Início do processo de compactação



d) Finalização do processo de compactação e manutenção da pressão por 60 s



e) Rotação do conjunto em 180°



f) Base de extrusão acoplada



g) Início do processo de extrusão



h) Finalização do processo de extrusão



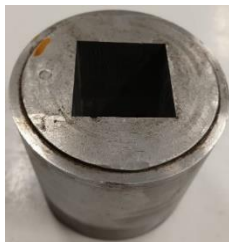
i) Corpo de prova pronto para ser retirado da base do pistão



Figura 3-18 – Processo de moldagem dos CPs.

Em tal processo, o material é colocado em um molde prismático de base 40 x 40 mm e altura 82 mm (Figura 3-19a), onde um pistão de base 39.5 x 39.5 mm e altura 87.5 mm (Figura 3-19b), com auxílio de uma prensa hidráulica WP30Plus (Holzmann) equipada com leitor digital de carga (Figura 3-19d), é utilizado para compactar e manter o ligante sob pressão estática de 30 MPa por 60 s, sendo este período necessário para promover um ajuste aprimorado das partículas do ligante, proporcionando uma compactação mais uniforme. Após, gira-se em 180° o conjunto (pistão + molde + material compactado) e acopla-se a base de extrusão (Figura 3-19c) no topo deste conjunto. Assim, com o auxílio da prensa hidráulica realiza-se a extrusão do CP cúbico de aresta 40 mm, o qual, no final do processo, pode ser retirado do topo do pistão, submetido ao processo de controlo de massa e de dimensões e, então, armazenado cuidadosamente em uma caixa húmida, onde permanecerá até o término da moldagem dos demais CPs, os quais, em conjunto, são submetidos à cura por carbonatação acelerada.

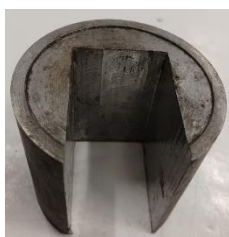
a) Molde prismático



b) Pistão para compactação



c) Base para extrusão



d) Prensa hidráulica WP30Plus

(Holzmann) equipada com leitor digital de carga.



Figura 3-19 – Equipamentos utilizados para compactação dos CPs.

3.5.2.3 Cura por carbonatação acelerada

O processo de cura por carbonatação acelerada adotado neste estudo consiste em cura pressurizada. Assim, a cura por carbonatação acelerada foi efetuada em câmara de carbonatação de cerca de 75 litros de volume (Figura 3-20), a qual permite proceder a cura em condições controladas de temperatura, pressão, humidade, concentração de CO₂ e tempo. Desse modo, foram adotados os seguintes parâmetros: (i) concentração de CO₂ > 99%; (ii) pressão parcial = 0,7 bar; (iii) temperatura = 50 ± 2 °C; (iv) RH > 99%; e (v) período de cura de 24 h.



Figura 3-20 – Câmara de carbonatação acelerada.

Nesse processo, os CPs recém-moldados foram cuidadosamente posicionados no interior da câmara de carbonatação, a qual foi selada na sequência. Nesse momento, iniciou-se o processo de vácuo, o qual forneceu à câmara uma pressão parcial negativa de 0.2 bar, deste modo possibilitando o controlo da concentração de CO₂. Após, iniciou-se a etapa de vazão e pressurização de CO₂ no interior da câmara, atingindo a marca de 0.7 bar de pressão parcial. A humidade relativa de > 99% é garantida pela presença do reservatório de água no interior da câmara. Já a temperatura no interior da câmara (50 ± 2 °C) é controlada por meio de uma resistência interna. Por fim, após um período de 24 horas de cura, a câmara é despressurizada e então aberta para que os CPs sejam retirados e submetidos aos próximos ensaios e/ou etapas. A Figura 3-21 apresenta os CPs das composições M.RS, E.RS, P.RS, M.PMm, E.PMm, P.PMm, M.PMp, E.PMp e P.PMp.



Figura 3-21 – Superfície inferior de um CP das misturas, logo após a cura por carbonatação acelerada.

3.5.2.4 Período de secagem pós-cura

Com a finalização do período de cura por carbonatação acelerada, os CPs foram movidos e preservados em um forno com temperatura de 60 ± 2 °C por um período de 24 horas, uma vez que tal etapa foi identificada como benéfica à cura por carbonatação acelerada em estudos preliminares. Além disso, os CPs são submetidos à medição de massa antes e após esta etapa.



Figura 3-22 - Forno

3.5.3 Ensaio realizados

3.5.3.1 Dimensões e massa

Durante o processo de concepção dos CPs realizou-se a medição das dimensões e de massa em quatro etapas, nomeadamente: (i) após moldagem; (ii) após cura por carbonatação acelerada; (iii) após processo de secagem; e (iv) antes da realização dos ensaios de resistência à compressão. Para medição das dimensões utilizou-se um paquímetro digital com precisão 0.01 mm. Já para a medição das massas utilizou-se uma balança digital com precisão de 0.01 g.

3.5.3.2 Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados 24 h após o período de secagem pós-cura. Nesse ensaio, os CPs foram avaliados por carregamento uniaxial em triplicata para cada mistura desse estudo. O equipamento utilizado foi um ADR Touch 3000 BS EN (ELE International) com Leitura Digital e placas autocentrantes (Figura 3-23), o qual foi configurado para executar uma taxa de carregamento constante de 1.35 kN/s. Além disso, a compressão foi aplicada na superfície superior, seguindo a mesma direção da força aplicada no processo de moldagem por compactação.



Figura 3-23 – Equipamento para ensaio de resistência à compressão modelo ADR Touch 3000 BS EM (ELE International).

3.5.3.3 pH

O ensaio para verificar o pH das soluções contendo as misturas deste estudo antes e após a cura por carbonatação acelerada, semelhantemente ao item 3.4.2.7, foi realizado utilizando um medidor de bancada de pH modelo HI 4221 (Hanna Instruments) (Figura 3-15a). Enquanto as soluções contendo as misturas antes da cura por carbonatação acelerada consistem em 10 g das misturas frescas e 100 g de água destilada, as soluções contendo os materiais já carbonatados consistem em 10 g de fragmentos de CPs submetidos ao ensaio de compressão e 100 g de água destilada. Tais fragmentos foram previamente submetidos à separação granulométrica para obter-se fragmentos com diâmetro mínimo entre 2 e 4 mm (Figura 3-24), a fim de evitar partículas que não reagiram e/ou não formaram conglomerados maiores que 2 mm. Em seguida esses fragmentos foram submetidos a uma etapa de secagem em um forno a 60 ± 2 °C por 24 horas. Por fim, para a confecção das soluções adicionou-se em um Becker de vidro o material a ser ensaiado e, em seguida, a água destilada, sendo a solução agitada por 3 min a 100 rpm em um agitador magnético modelo Agimatic-E (J.P. Selecta) (Figura 3-15b). Assim, imediatamente após a etapa de agitação, realizou-se a leitura do pH e da temperatura da solução.

a) M.PMp



b) M.PMm



c) M.RS



d) E.PMp



e) E.PMm



f) E.RS



g) P.PMp



h) P.PMm



i) P.RS



Figura 3-24 – Fragmentos dos CPs com diâmetro mínimo entre a faixa de 2 e 4 mm.

3.5.3.4 TG-DTG

A recolha de dados para a análise de TG-DTG dos CPs foi realizada em um equipamento SDT Q-50 (TA Instruments), sendo tal análise realizada na faixa da temperatura ambiente (20 ± 5 °C) até a marca de 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, onde foram utilizados cadinhos de platina e Azoto comprimido como gás de purga. Os materiais testados consistiam em cerca de 5.0 mg do resíduo dos CPs, o qual foi obtido ao recolher os CPs logo após estes serem submetidos ao ensaio de resistência à compressão. O material foi pulverizado com um pilão de cerâmica e posteriormente peneirado para obter-se partículas com diâmetro igual ou inferior a 63 μm . Além disso, antes da realização do teste de TG-DTG, o material foi submetido a uma etapa de secagem preliminar a 60 °C por um período de 24h, visando evitar o efeito de sobreposição da etapa de libertação da água livre com a etapa de desidratação nas curvas TG -DTG [48].

3.5.3.5 SEM

Para a obtenção das imagens da microestrutura foi utilizado um microscópio eletrônico de varrimento (SEM) modelo S-2700 (Hitachi) (Figura 3-25), onde pequenos fragmentos dos CPs de cada mistura foram revestidos com ouro para aumentar sua condutividade e possibilitar as análises por SEM. Os fragmentos utilizados consistem em partes dos CPs que foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão.



Figura 3-25 – Microscópio S-2700 (Hitachi) [49].

3.5.3.6 FT-IR

Os dados de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos ao examinar o material dos CPs. Os espectros das análises de FT-IR foram registados de 500 a 4000 cm^{-1} ao utilizar um equipamento Nicolet iS10 FTIR Spectrometer (Thermo Scientific) em conjunto com o acessório Smart iTX ATR (Thermo Scientific).

3.5.3.7 XRD

As análises de difração de raios X (XRD) foram realizadas em um equipamento D-Max III/C (Rigaku) (Figura 3-26), com tubo de cobre (Cu) e radiação K- α (30 kV, 40 mA). O intervalo operacional 2θ foi de 5 a 90°. Para a preparação das amostras para o ensaio de XRD o material foi pulverizado com uma haste de cerâmica e posteriormente peneirado para obter partículas com diâmetro mínimo igual ou inferior a 63 μm para, assim, atingir uma boa relação sinal-ruído e evitar flutuação na intensidade. Posteriormente, a amostra pulverizada foi espalhada na porta amostras, sendo utilizada uma lente de microscópio para prensar o material. Na sequência, o excesso de material foi removido com o auxílio de uma faca e/ou placa de vidro. Com isso, as amostras exibiram uma superfície lisa e plana, sendo submetidas à análise qualitativa, onde foi utilizado o software “MDI Jade 6.5” e do banco de dados Powder Diffraction File (PDF-2).



Figura 3-26 – Equipamento de difração de raios X modelo D-Max III/C (Rigaku)[50].

3.5.3.8 MIP

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP) foi realizado em um equipamento AutoPore IV 9500 V1.07 (Microporometrics) com pressões máximas e mínimas aplicadas de 32990 psia e 0.53 psia, respectivamente, correspondendo a um tamanho de poro mínimo de 5 nm e tamanho de poro máximo de 345 μm . O ângulo de contato do mercúrio utilizado nesse experimento foi de 130°. Para esse ensaio foram utilizados fragmentos com massa de 0.96 a 1.08 g dos CPs das nove composições de misturas deste estudo. Os fragmentos foram armazenados em um exsiccador de vidro contendo sílica gel por um período de 7 dias para garantir a remoção da umidade das amostras e eficácia do ensaio.



Figura 3-27 – Equipamento de porosimetria por intrusão de mercúrio modelo AutoPore IV 9500 V1.07 (Microporometrics).

3.5.3.9 CO₂ adsorvido

A TCO₂ de cada composição de mistura foi calculada de acordo com a equação de Huntzinger (2-10) [30]. Neste estudo, utilizou-se o método de análise termogravimétrica (item Capítulo 0) para a quantificação de CO₂ adsorvido. Além disso, o grau de carbonatação foi estimado de acordo com a fórmula de Shi (2-11) [45].

Capítulo 4

4 Apresentação e Discussão dos Resultados

4.1 Dimensões e massa

Durante o período compreendido entre a moldagem dos CPs até o ensaio de compressão não foram observadas alterações nas dimensões dos CPs (Tabela 4-1). Entretanto, foi observada uma ligeira alteração na massa destes ao longo do tempo (Tabela 4-2). Desse modo, afetando a densidade deles no decorrer do tempo (Tabela 4-3).

Tabela 4-1 - Dimensões médias dos CPs.

Misturas	Dimensão			
	Largura (cm)	Profundidade (cm)	Altura (cm)	Volume (cm ³)
M.PMp	4	4	4,12	65,97
M.PMm	4	4	4,42	70,71
M.RS	4	4	4,01	64,18
E.PMp	4	4	4,12	65,92
E.PMm	4	4	4,17	66,65
E.RS	4	4	3,86	61,76
P.PMp	4	4	4,19	67,06
P.PMm	4	4	4,19	66,99
P.RS	4	4	3,91	62,52

Tabela 4-2 – Massa média dos CPs ao longo do tempo.

Misturas	Período de medição				
	Após moldagem	Após cura	Após secagem	Após repouso	
Massa (g)	M.PMp	139,46	135,40	134,93	135,31
	M.PMm	150,14	145,06	144,55	145,03
	M.RS	125,59	121,00	120,80	121,10
	E.PMp	148,62	138,19	138,12	138,19
	E.PMm	150,36	139,17	139,12	139,25
	E.RS	123,37	112,16	112,03	111,69
	P.PMp	147,64	137,81	137,74	137,91
	P.PMm	147,88	138,26	138,06	138,37
	P.RS	125,16	117,17	117,00	117,04

Tabela 4-3 – Densidade média dos CPs ao longo do tempo.

Misturas	Período de medição							
	Após moldagem (g/cm ³)	%	Após cura (g/cm ³)	%	Após secagem (g/cm ³)	%	Após repouso (g/cm ³)	%
M.PMp	2,114	100,0	2,053	97,091	2,045	96,750	2,051	97,022
M.PMm	2,123	100,0	2,051	96,616	2,044	96,280	2,051	96,600
M.RS	1,957	100,0	1,885	96,345	1,882	96,186	1,887	96,427
E.PMp	2,254	100,0	2,096	92,984	2,095	92,936	2,096	92,985
E.PMm	2,256	100,0	2,088	92,559	2,087	92,524	2,089	92,612
E.RS	1,997	100,0	1,816	90,913	1,814	90,808	1,808	90,532
P.PMp	2,202	100,0	2,055	93,344	2,054	93,295	2,057	93,410
P.PMm	2,208	100,0	2,064	93,495	2,061	93,359	2,066	93,569
P.RS	2,002	100,0	1,874	93,612	1,871	93,478	1,872	93,512

Uma progressiva perda de massa ao longo dos processos de cura por carbonatação acelerada e secagem foi observada nas nove composições de misturas. Entretanto, estas apresentaram uma leve recuperação de massa no período em que estiveram em repouso em condições ambientes, atingindo, em oito composições, valores superiores aos apresentados após o período de cura por carbonatação acelerada, com a exceção da mistura E.RS. Entretanto, a alteração da massa dos CPs ao longo do tempo é relativamente baixa, afetando minimamente a densidade deles, conforme pode ser observado na Figura 4-1.

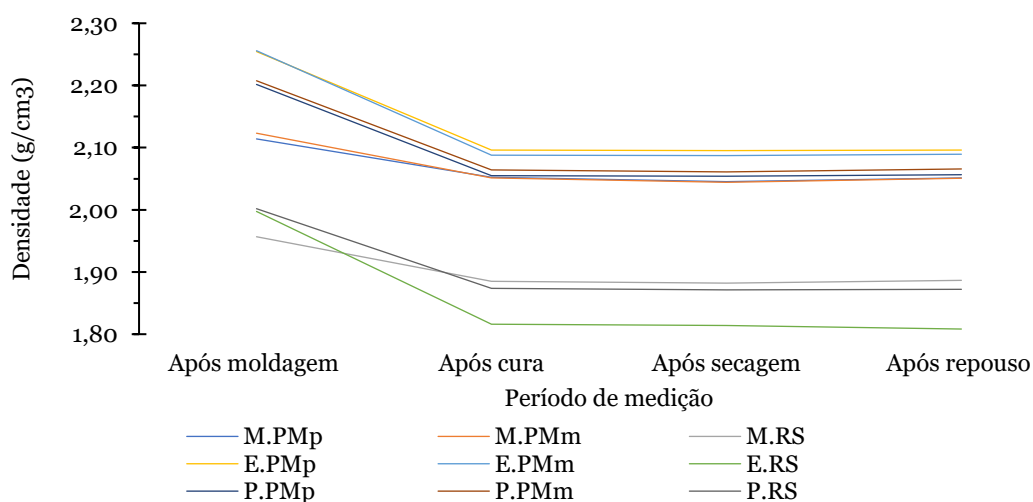


Figura 4-1 – Curva da densidade média dos CPs ao longo do tempo.

Além disso, é possível observar que as maiores densidades compreendem as misturas que utilizaram piroclastos moído preto na composição (M.PMp e E.PMp), exceto P.PMp, bem como que aquelas que utilizaram PMm (M.PMm, E.PMm, P.PMm) apresentam maiores densidades em relação àquelas que não o fizeram (M.RS, E.RS e P.RS). Assim, tal comportamento deve estar relacionado ao melhor empacotamento das partículas das composições que utilizam PMp e PMm.

4.2 Resistência à Compressão

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão são apresentados na Figura 4-2 e na Tabela 4-4, as quais exibem a comparação da resistência à compressão das diferentes composições de mistura desse estudo, bem como o desvio padrão observado. Nem todos os CPs das composições de mistura atingiram resistência à compressão superior a 5 MPa, nomeadamente E.RS e P.RS, sendo a composição M.PMp a que obteve maior resistência, atingindo 24.02 MPa de média, seguida pelas misturas M.PMm, M.RS, P.PMm, P.PMp, E.PMp e E.PMm, as quais atingiram respetivamente 20.73, 13.80, 4.19, 3.79, 2.73 e 2.37 MPa de resistência à compressão média. Além disso, os desvios padrões do resultado dos ensaios de compressão mostram que os materiais deste estudo exibem alto grau de homogeneidade.

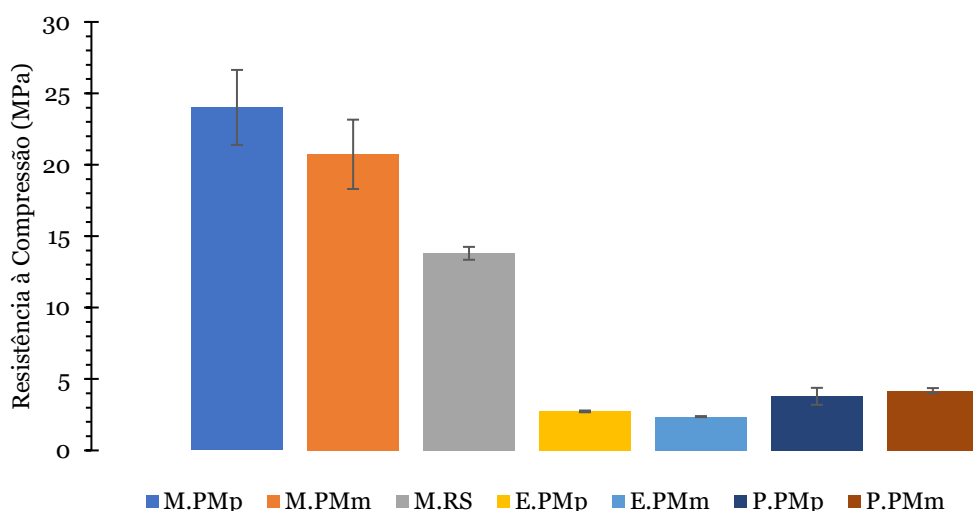


Figura 4-2 – Resultados observados no ensaio de resistência à compressão versus composição das misturas.

Tabela 4-4 - Resultados observados no ensaio de resistência à compressão.

Resultados observados	Resistência à compressão (MPa)								
	M.PMp	M.PMm	M.RS	E.PMp	E.PMm	E.RS	P.PMp	P.PMm	P.RS
Resistência à compressão Média	24,02	20,73	13,80	2,73	2,37	*	3,79	4,19	*
Desvio padrão	2,63	2,43	0,45	0,06	0,04	*	0,59	0,18	*
Diferença em relação à M.RS	-42,5	-33,4	-	-	-	-	-	-	-
Diferença em relação à E.RS	-	-	-	-	-	-	**	**	-
Diferença em relação à P.RS	-	-	-	-	-	-	**	**	-

* Não atingiu a resistência mínima que a máquina lê.

** Não é possível comparar, uma vez que não é conhecido a resistência à compressão média.

Ao comparar os resultados de resistência à compressão das composições, pode-se observar que a adição de PMp ou PMm proporcionou um ganho de resistência. Tal comportamento pode estar atribuído ao melhor preenchimento dos poros pela pasta de PMp e PMm, produzindo matrizes cimentícias carbonatadas mais densas.

4.3 pH

Os resultados obtidos com a medição das soluções contendo as misturas em estado fresco e os fragmentos dos CPs deste estudo são apresentados na Tabela 4-5. Tais resultados demonstram que a cura por carbonatação acelerada reduz o pH das composições, onde tal fenômeno está relacionado à neutralização das reações químicas, as quais mantêm a solução no interior dos poros dentro de uma estreita faixa de dissolução do CO₂ [51].

Tabela 4-5 – pH e temperatura observados.

Misturas	Fresca		Fragmentos	
	pH	Temperatura ° C	pH	Temperatura ° C
M.PMp	11,15	21,30	10,28	21,00
M.PMm	11,16	21,10	10,59	20,80
M.RS	11,23	21,20	10,81	20,70
E.PMp	11,44	21,20	10,37	20,70
E.PMm	11,35	21,20	10,01	20,90
E.RS	11,32	21,40	10,10	20,80
P.PMp	12,22	21,50	9,14	20,80
P.PMm	12,14	21,30	9,42	20,80
P.RS	12,25	21,40	9,25	20,80
Água			9,05	

Além disso, ao comparar os valores observados de pH das misturas em estado fresco com os resultados de resistência à compressão (Figura 4-3), observa-se que as misturas que utilizaram r-MgO e PC apresentaram maior resistência à compressão para valores iniciais mais baixos de pH da mistura fresca, enquanto as misturas que utilizaram EAFS apresentaram maior resistência à compressão para valores iniciais mais altos de pH da mistura fresca.

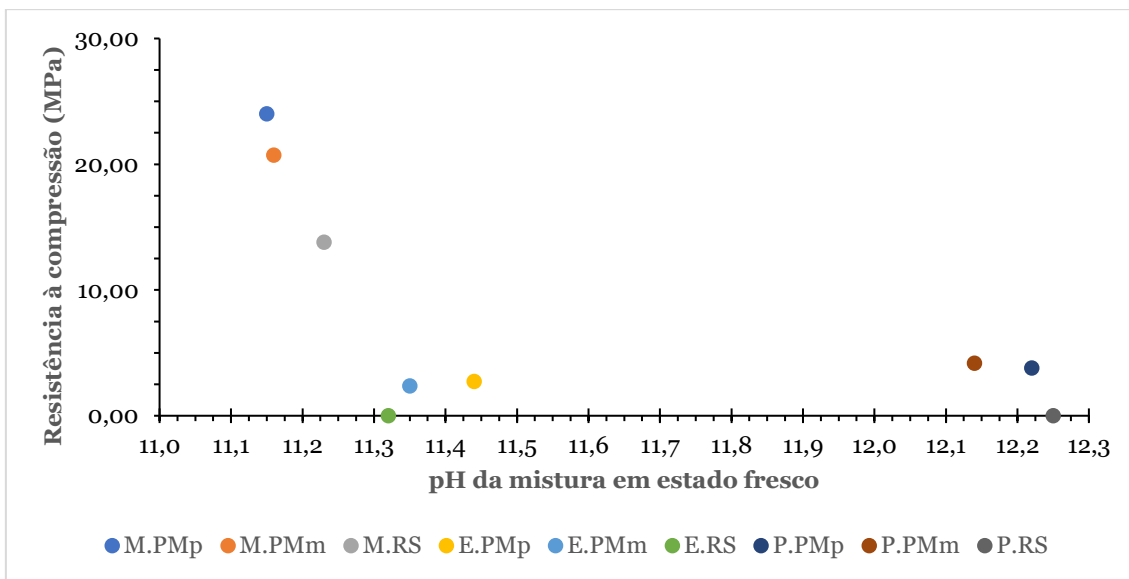


Figura 4-3 – Resultados observados no ensaio de resistência à compressão versus pH das misturas frescas.

4.4 TG-DTG

Os resultados dos ensaios TG (Figura 4-4) indicam que a perda de massa das composições deste estudo foi gradual, atingindo a maior taxa de perda de massa na faixa de temperatura entre 350 – 500 °C para as misturas que contém r-MgO como ligante e para as restantes misturas atingiu a maior taxa de perda de massa na faixa de temperatura entre 600 – 800 °C. Além disso, a composição P.RS apresentou a maior perda de massa, atingindo a marca de 23.1%, enquanto as composições M.RS, M.PMp, M.PMm, P.PMm, P.PMp, E.RS, E.PMm e E.PMp perderam 19.7, 15.31, 14.9, 12.79, 12.49, 6.67, 6.17 e 3.84% da massa inicial, respetivamente. Os grupos de misturas com maior perda de massa obterem maior resistência à compressão, com a exceção da mistura P.RS.

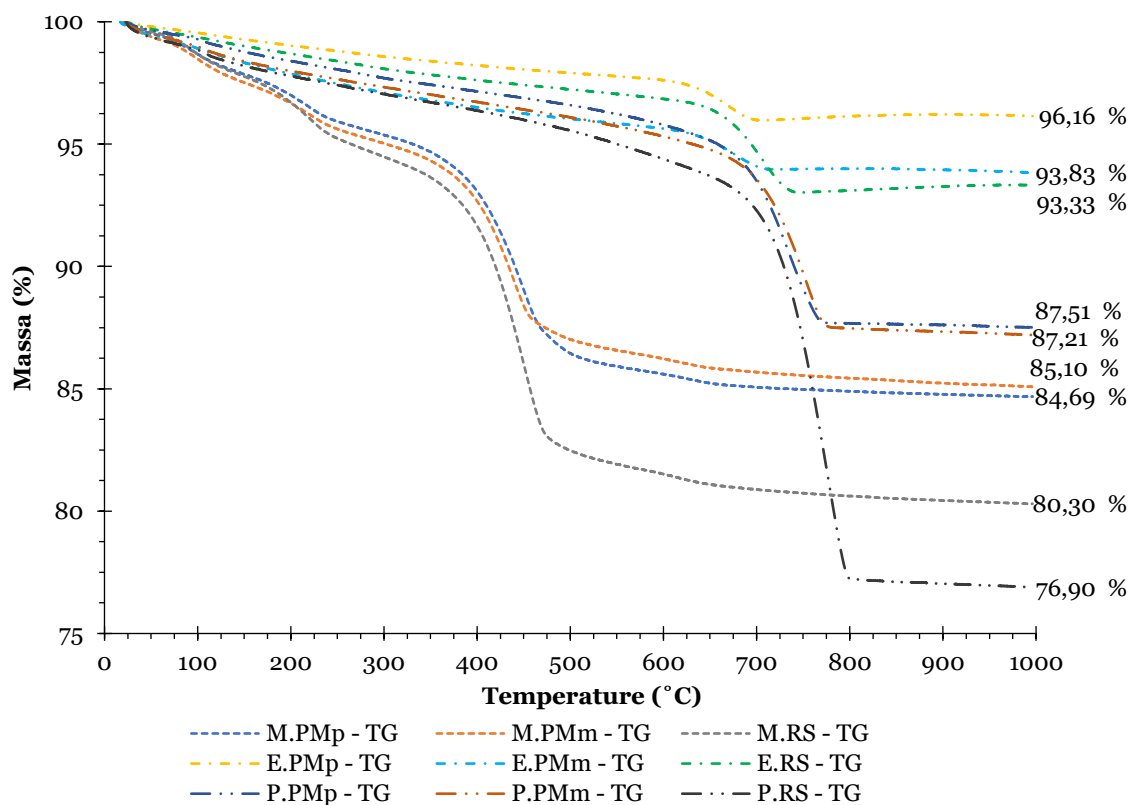


Figura 4-4 - Curva TG.

Já com base nas curvas DTG (Figura 4-5) é possível observar que todas as composições das misturas possuem dois picos iniciais (67 – 133 °C e 165 – 258 °C) referentes à desidratação de água ligada aos HMCs (nesquehonite, hidromagnesite e dypinte) e um pico bem definido entre as faixas de 330 – 520 °C, o qual pode ser referente à sobreposição da perda de massa da desidratação de HMC (hidromagnesite e dypingite), com a descarbonatação de HMC (nesquehonite) e decomposição de brucite não carbonatada. Por fim, o último pico, 588 – 662 °C, é referente à descarbonização dos HMC (nesquehonite, hidromagnesite e dypinte) [22,52–55].

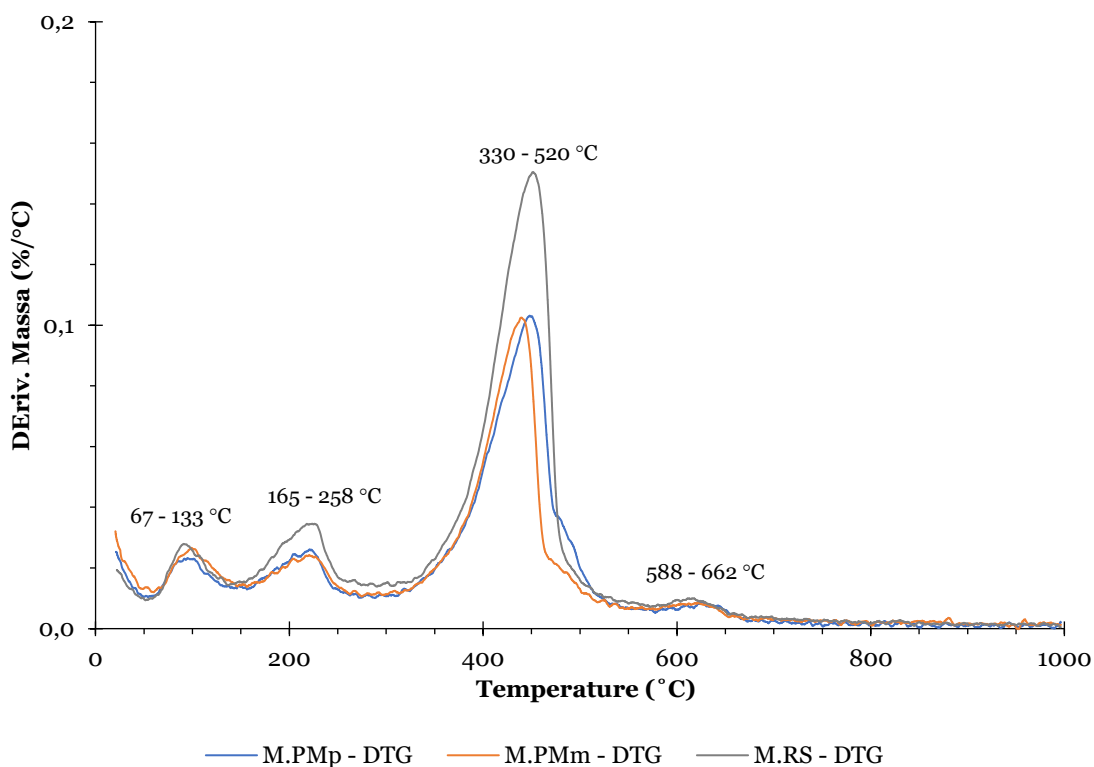


Figura 4-5 - Curva DTG das misturas com r-MgO.

Com base na curva DTG (Figura 4-6) é possível observar que as misturas E.PMp, E.PMm e E.RS possuem um único pico bem definido entre as faixas de 600 – 750 °C, pode ser referente à decomposição do carbonato amorfo, decomposição de vaterite e aragonite. Também pode ser referente à decomposição do carbonato de cálcio fracamente cristalino e sólido (Calcite CaCO_3) [56].

As misturas P.PMp, P.PMm e P.RS possuem um pequeno pico inicial (100 – 120 °C) referente à perda de água livre e de água quimicamente ligada, correspondente à decomposição do silicato de cálcio hidratado (CSH) e da etringite, e um pico bem definido entre as faixas de 650 – 800 °C referente a decomposição de CaCO_3 bem cristalizado, nomeadamente a calcita [57,58].

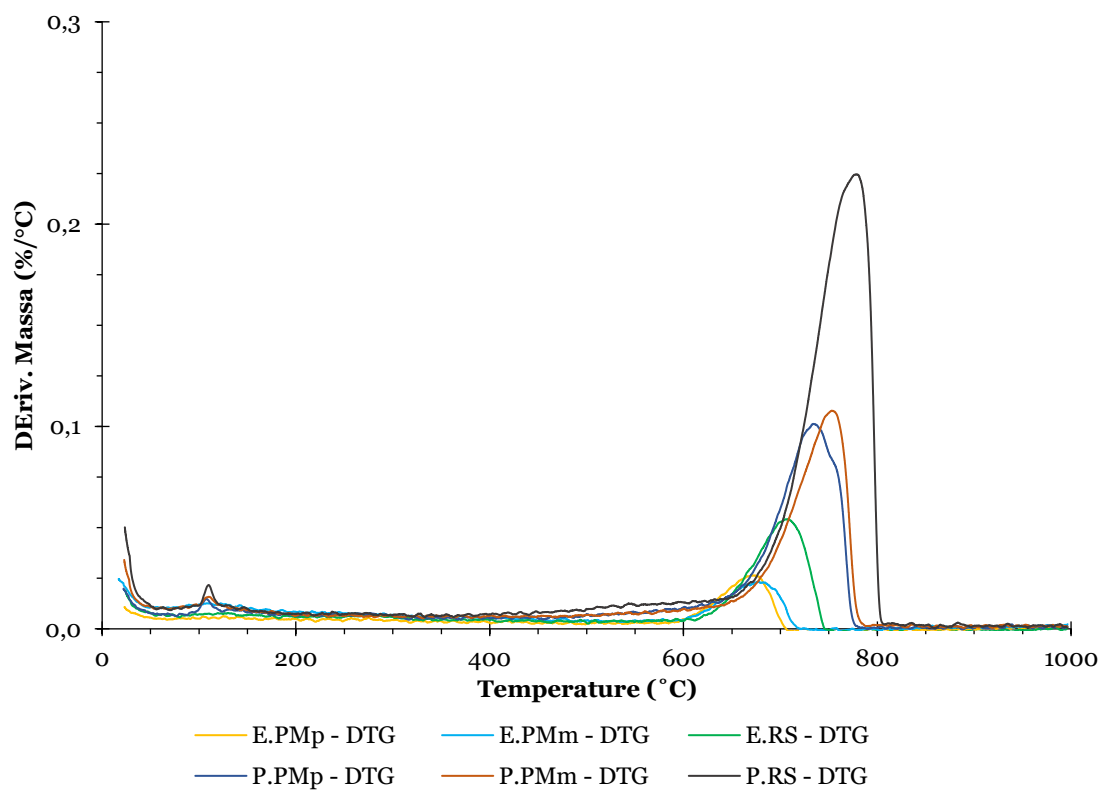


Figura 4-6 - Curva DTG das misturas com EAFS e PC.

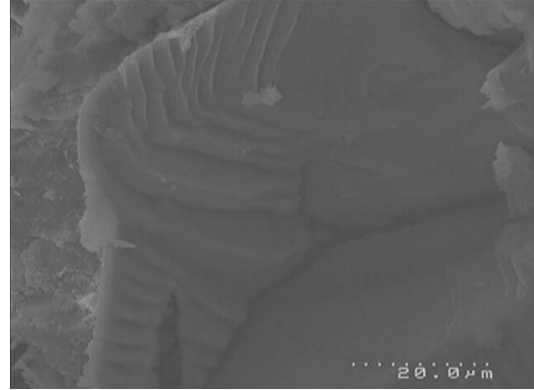
4.5 SEM

Com a análise SEM foi possível observar a presença de HMCs, tais como a Dipingita e Hidromagnesita, conforme pode ser observado na Figura 4-7.

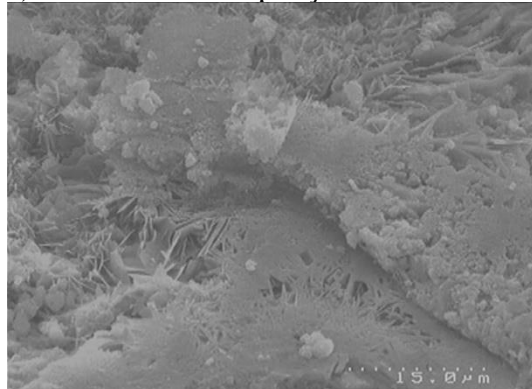
a) M.PMm com ampliação de 1500 vezes



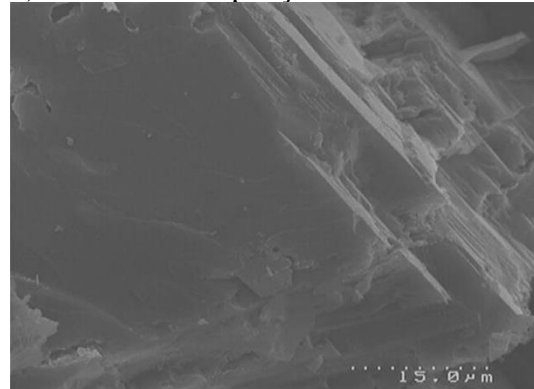
b) M.RS com ampliação de 1500 vezes



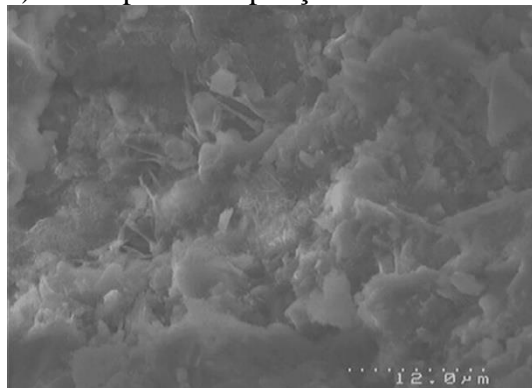
c) M.PMm com ampliação de 2000 vezes



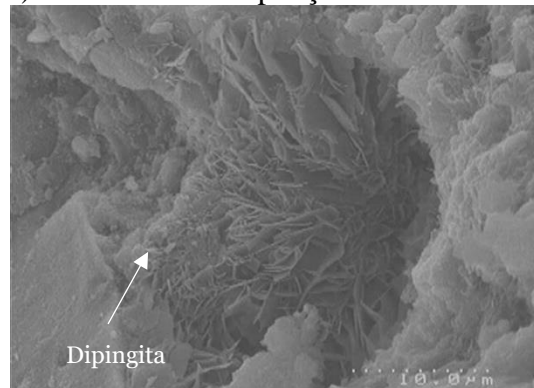
d) M.RS com ampliação de 2000 vezes



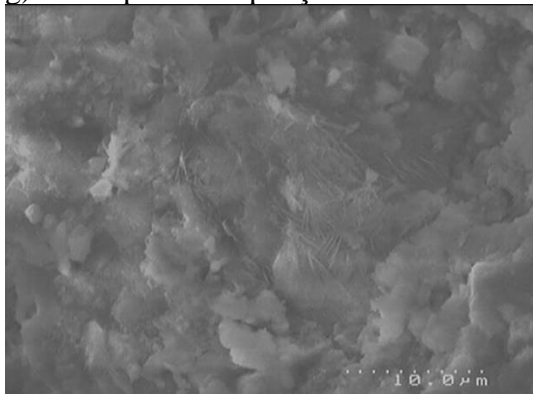
e) M.PMp com ampliação de 2500 vezes



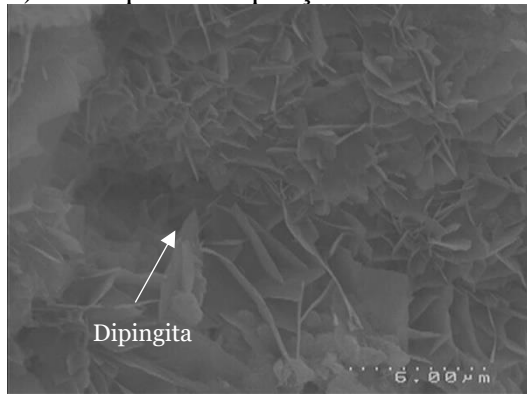
f) M.PMm com ampliação de 3000 vezes



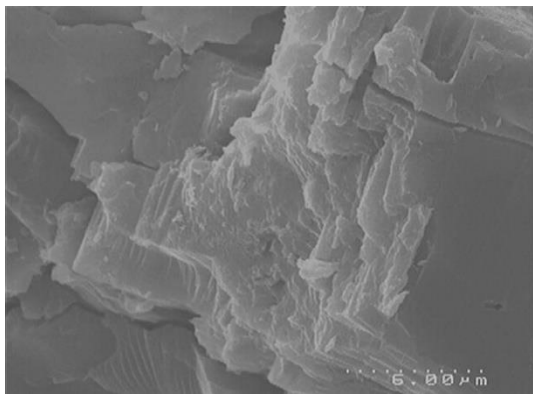
g) M.PMp com ampliação de 3000 vezes



h) M.PMp com ampliação de 5000 vezes



i) M.RS com ampliação de 5000 vezes



j) M.PMm com ampliação de 10000 vezes

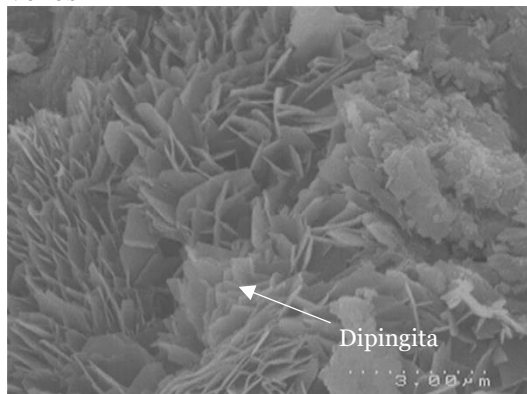
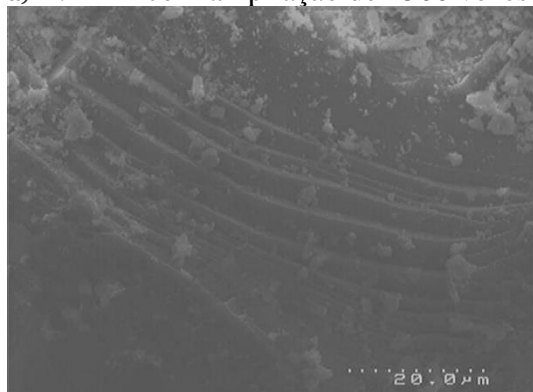
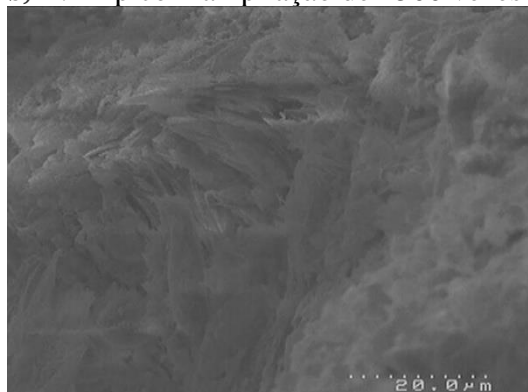


Figura 4-7 - Imagens SEM das composições que contêm magnésia reativa.

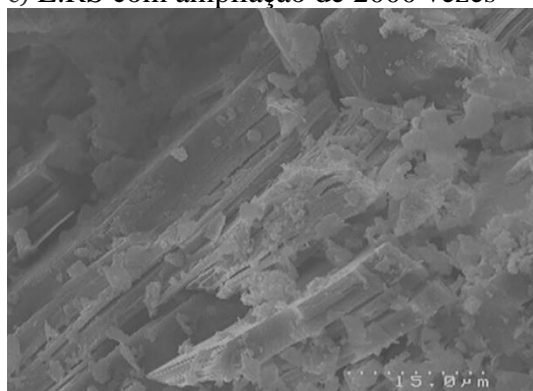
a) E.PMm com ampliação de 1500 vezes



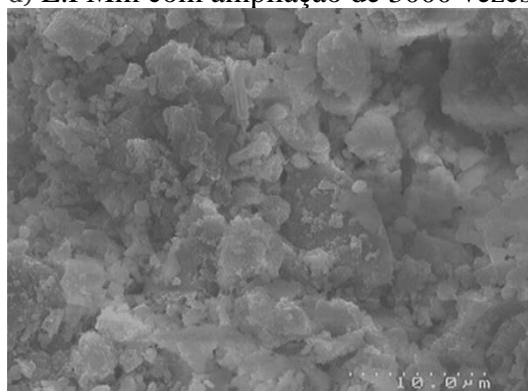
b) E.PMp com ampliação de 1500 vezes



c) E.RS com ampliação de 2000 vezes



d) E.PMm com ampliação de 3000 vezes



e) E.PMp com ampliação de 5000 vezes

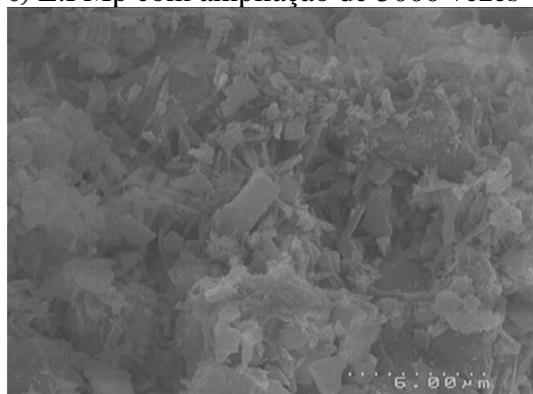


Figura 4-8 - Imagens SEM das composições que contêm Escória de forno de arco elétrico.

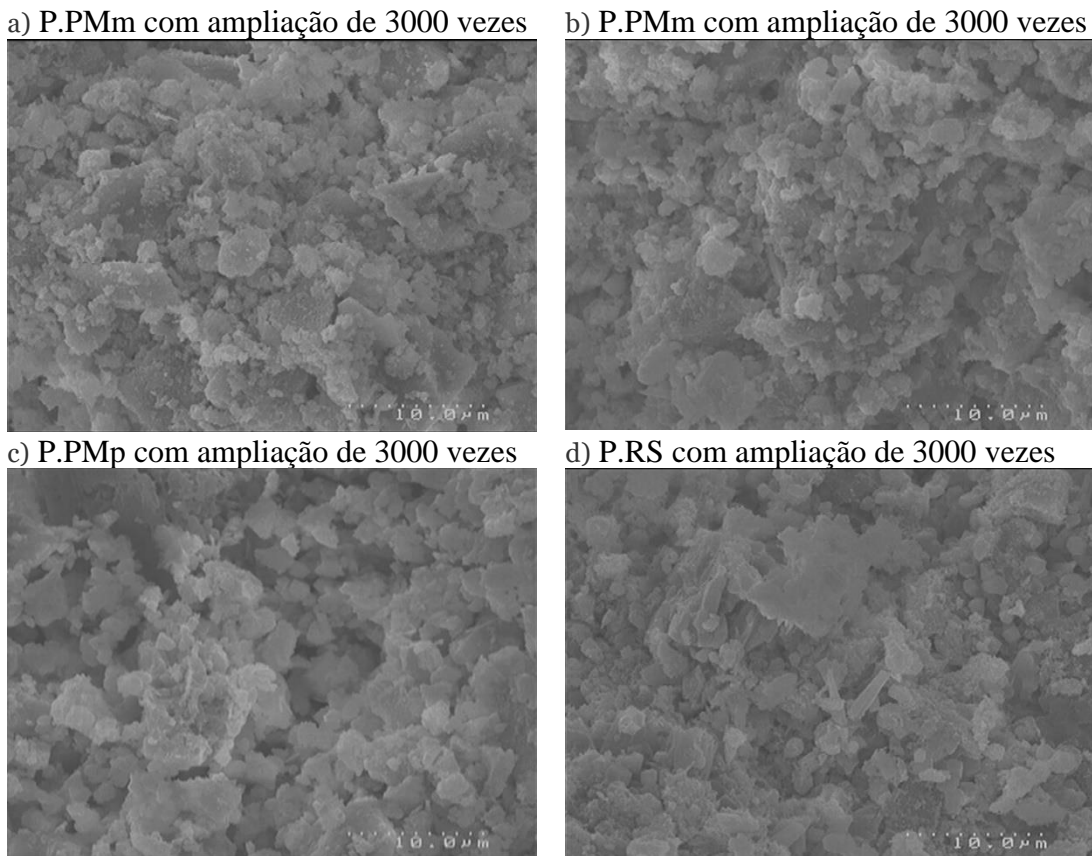


Figura 4-9 - Imagens SEM das composições que contêm Cimento Portland.

4.6 FT-IR

Os espectros FT-IR das argamassas projetadas são exibidos nas Figura 4-10, Figura 4-11 e Figura 4-12. As bandas de transmitância em relação às vibrações de flexão CO_3^{2-} em $\sim 800 - 880 \text{ cm}^{-1}$ [59] e vibração de alongamento CO_3^{2-} de $\sim 1420 - 1480 \text{ cm}^{-1}$ [60] estão presentes, bem como uma banda em $\sim 2980 \text{ cm}^{-1}$, a qual pode ser classificada como uma inclusão de CO_2 ou um CO_2 terminal [61]. Assim, tais resultados convergem com os observados nas análises de TG-DTG, servindo como evidências da eficácia da cura por carbonatação acelerada ao longo do volume dos CPs. Uma forte banda de transmitância em $\sim 960 - 1040 \text{ cm}^{-1}$ é observada em cada mistura, a qual está relacionada à banda de vibração de alongamento assimétrico de Si-O-Si (Al) [61], este está relacionado à composição química dos materiais utilizados nas misturas. A região entre ~ 3000 e 3600 cm^{-1} , a qual corresponde ao grupo hidroxilas e as moléculas de H_2O [62], praticamente não foi notada nas análises FT-IR, indicando que a Brucita formada durante a hidratação da Magnésia se converteu em carbonatos de magnésio.

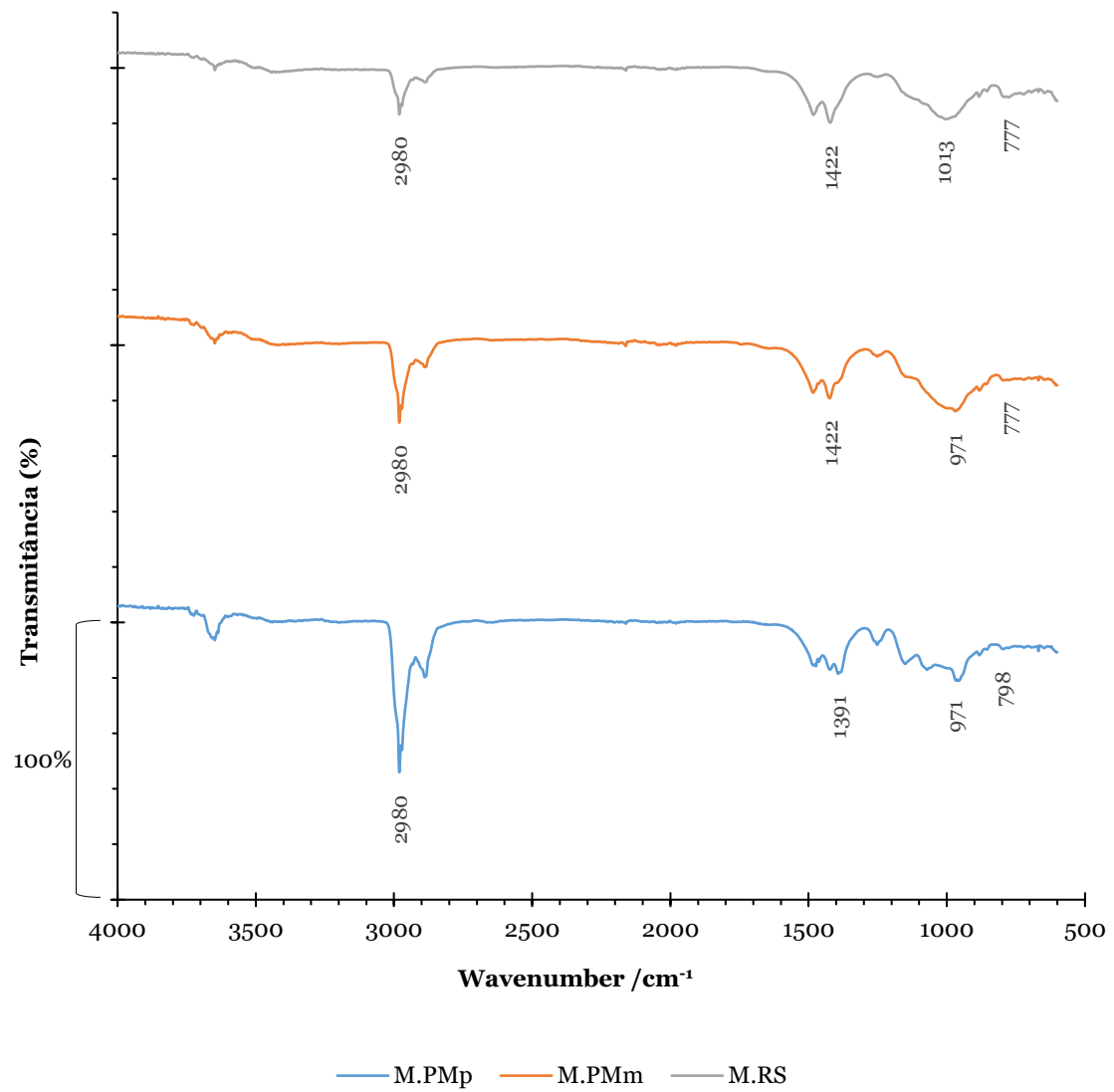


Figura 4-10 – Transmitância dos espectros FT-IR das argamassas projetadas M.PMp M.PMm e M.RS.

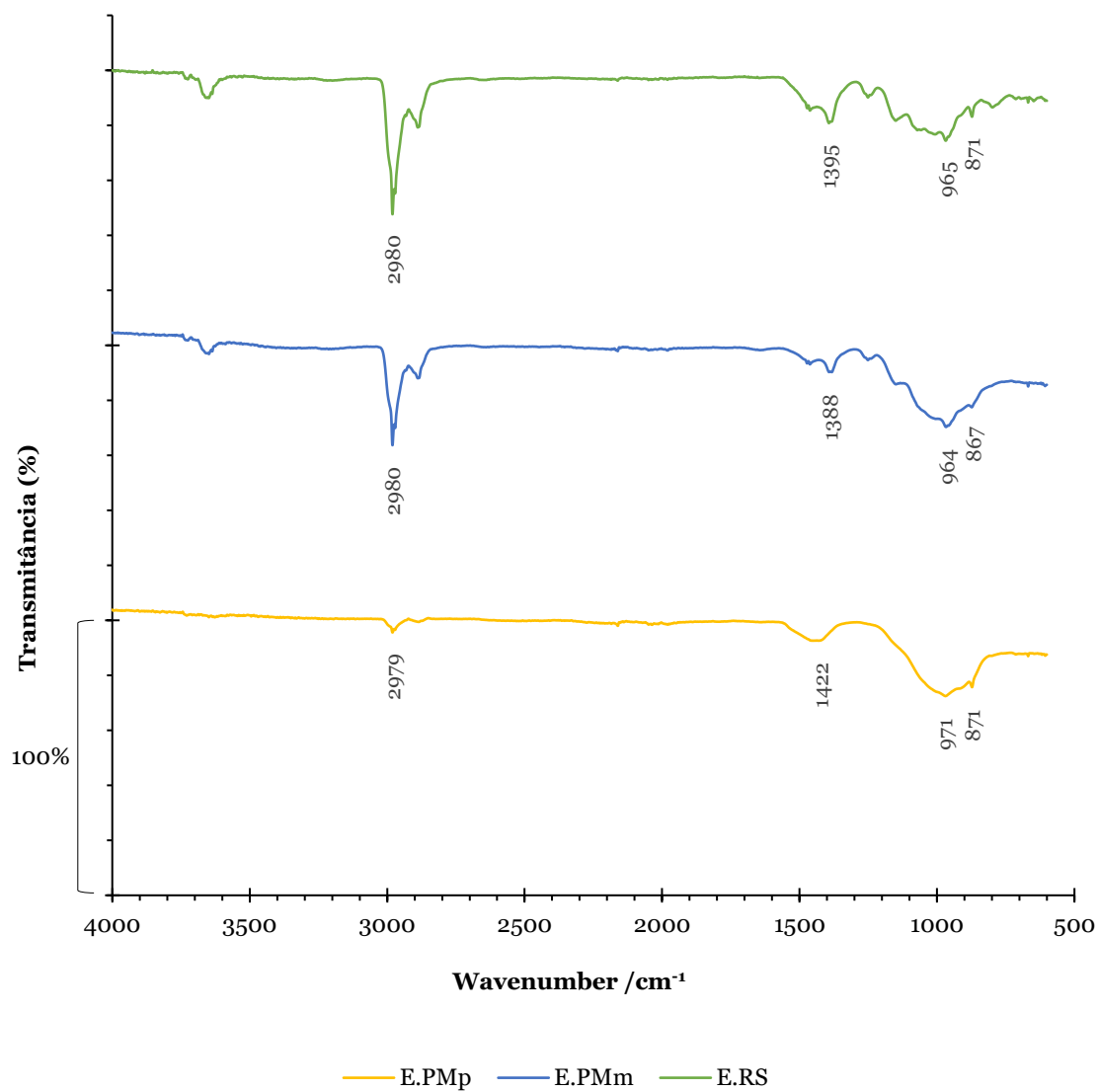


Figura 4-11 – Transmitância dos espectros FT-IR das argamassas projetadas E.PMp E.PMm e E.RS.

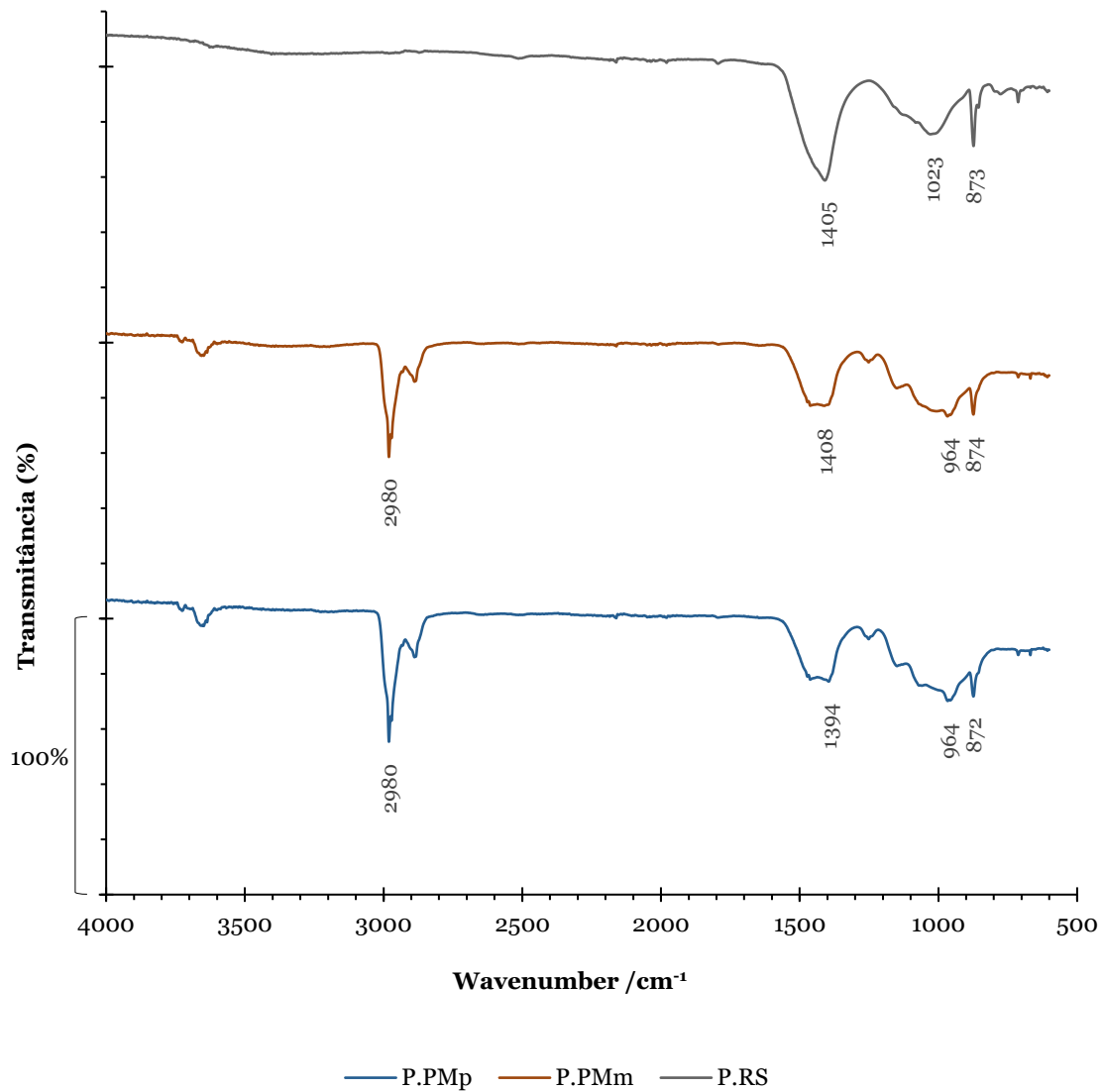


Figura 4-12 – Transmitância dos espectros FT-IR das argamassas projetadas P.PMp P.PMm e P.RS.

4.7 XRD

Os padrões de XRD de amostras das composições deste estudo são apresentados nas Figura 4-13, Figura 4-14 e Figura 4-15. A maioria dos picos puderam ser identificados. Diversos picos de Quartzo (Q) bem definidos foram facilmente identificados (PDF#46 - 1045). Nas composições podem ser observados picos, de maior ou menor intensidade, referentes à Polyolithionite (P) (PDF#42 - 1399), Diopside (D) (PDF#41 - 1370) e Calcite (C) (PDF#47 - 1743). Picos de HMCs não foram observados, devido a baixa intensidade. Entretanto, observou-se que as composições não apresentam picos de Brucita (PDF#44- 1482), indicando que toda Magnésia hidratada foi carbonatada, convergindo com o observado no ensaio de FT-IR.

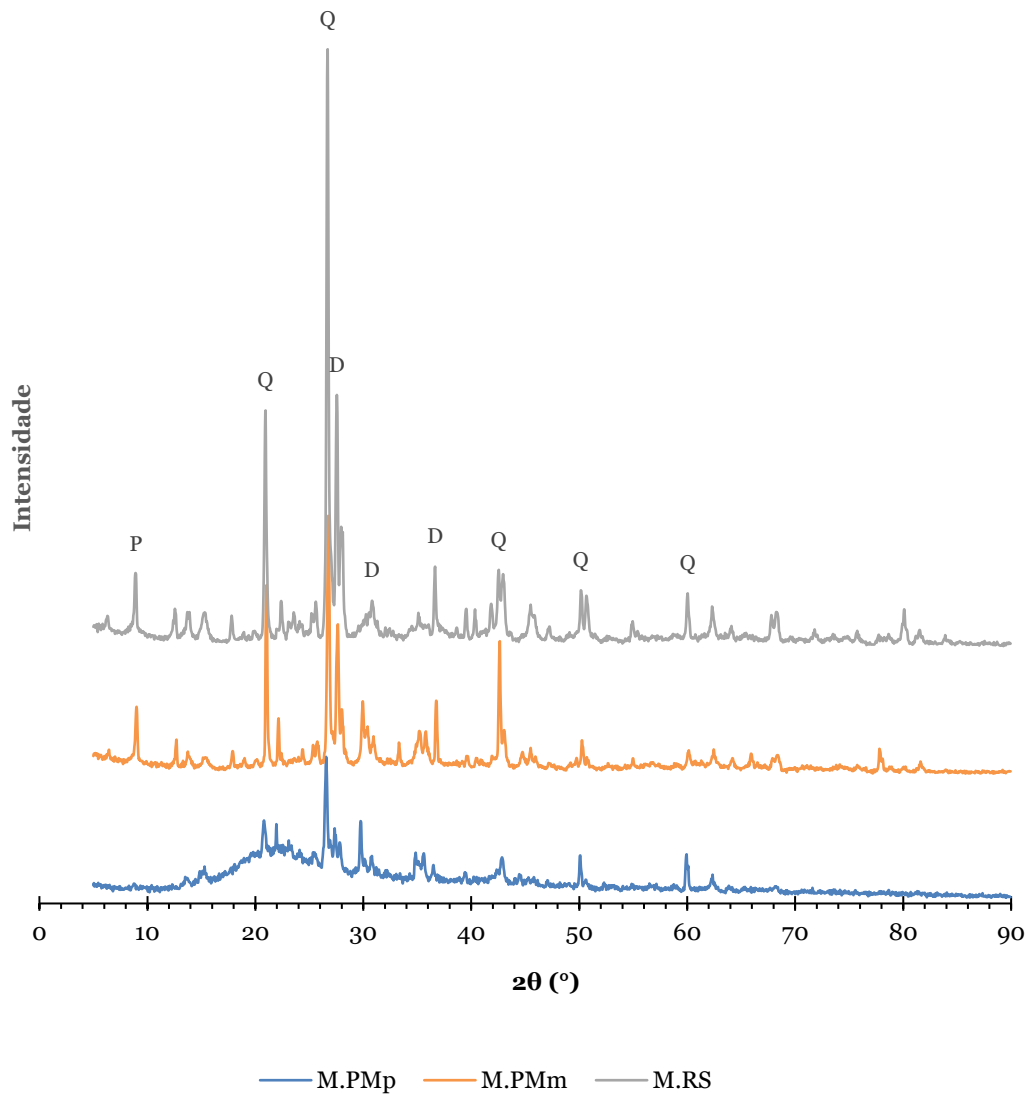


Figura 4-13 – Padrões de XRD das composições M.PMp, M.PMm e M.RS.

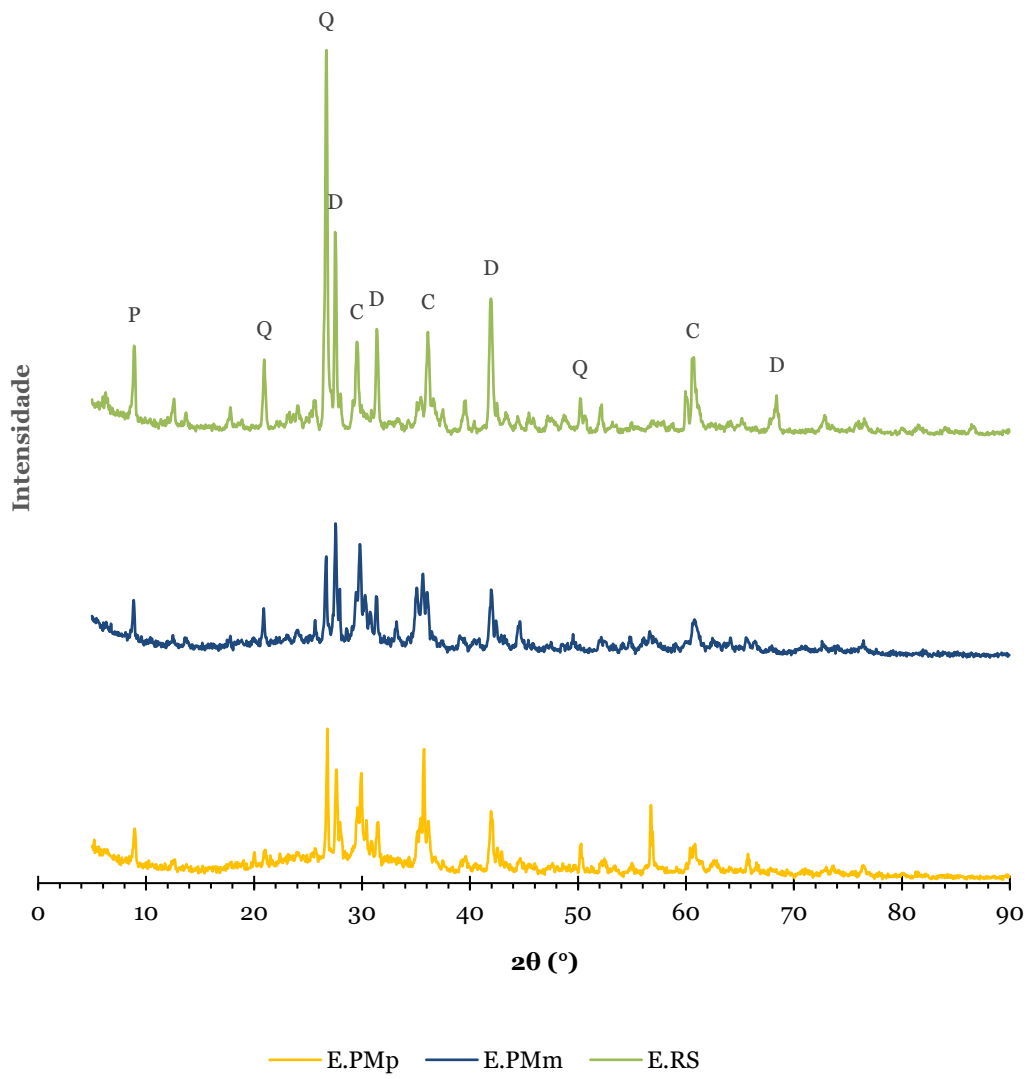


Figura 4-14 – Padrões de XRD das composições E.PMp, E.PMm e E.RS.

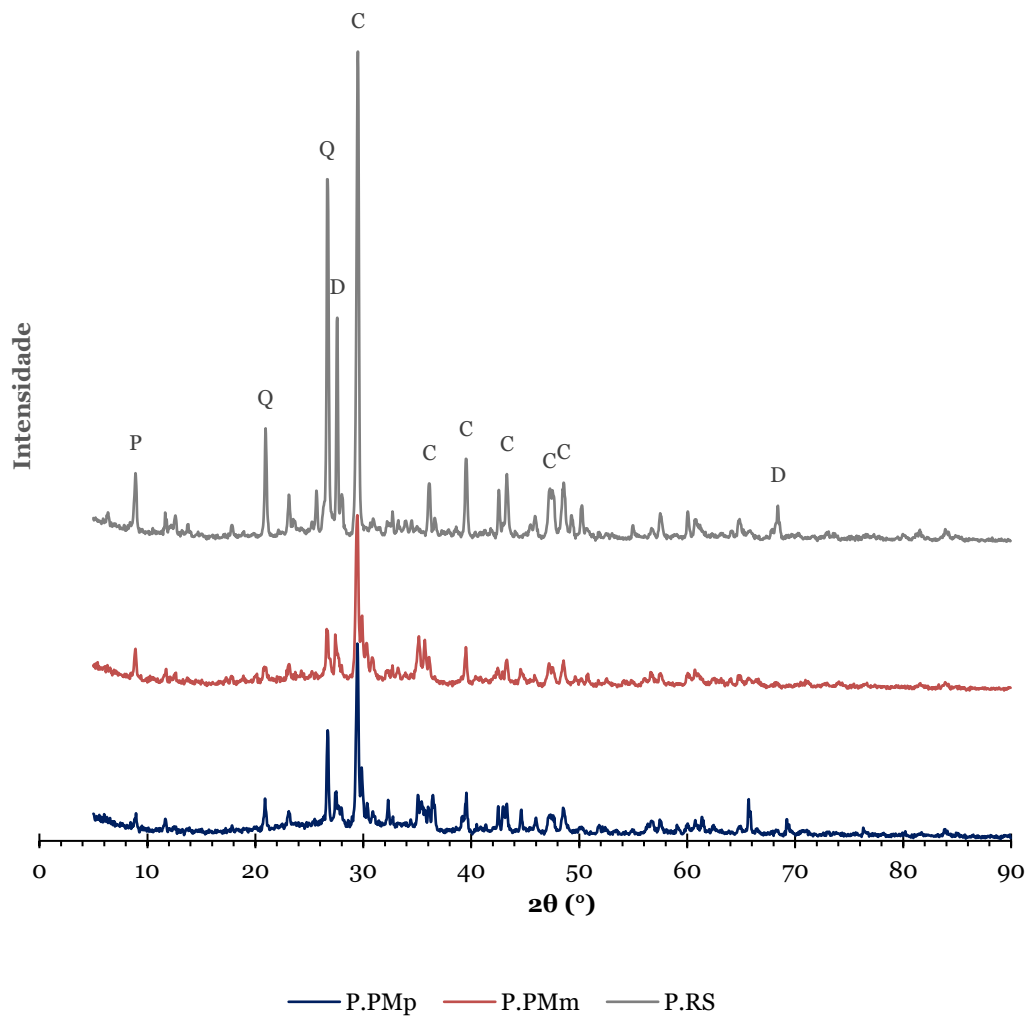


Figura 4-15 – Padrões de XRD das composições P.PMp, P.PMm e P.RS.

4.8 MIP

Foi realizada através do ensaio de MIP, a avaliação da porosidade de todas as misturas de argamassas curadas por carbonatação acelerada. Assim, esse e outros parâmetros deste estudo estão apresentados resumidamente na Tabela 4-6.

Tabela 4-6 – Parâmetros observados nos ensaios MIP.

Misturas	Porosidade (%)	Densidade aparente (g/cm ³)	Massa específica (g/cm ³)	Diâmetro médio do poro (µm)	Diâmetro crítico (µm)	Classificação dos poros (%) [63]		
						Mesoporos (0.002 - 0.05 µm)	Macroporos (0.05 µm - 10 µm)	Vazios de ar / rachadura (> 10 µm)
M.PMp	17,40	2,36	2,73	0,044	0,026	0,30	0,45	0,25
M.PMm	17,81	2,32	2,70	0,042	0,021	0,35	0,41	0,25
M.RS	22,60	2,28	2,68	0,090	90,177	0,13	0,46	0,41
E.PMp	22,55	2,31	2,87	0,124	0,679	0,07	0,75	0,18
E.PMm	20,07	2,35	2,85	0,101	0,554	0,09	0,75	0,15
E.RS	26,19	2,38	2,79	0,166	90,329	0,05	0,42	0,53
P.PMp	21,80	2,24	2,79	0,113	0,678	0,08	0,80	0,12
P.PMm	20,09	2,34	2,83	0,082	0,434	0,13	0,69	0,18
P.RS	24,78	2,26	2,74	0,164	180,210	0,06	0,57	0,37

Os resultados de porosidade revelam que as misturas que contém piroclastos possuem índices de porosidade inferior que as misturas que não contém. Assim, a utilização de PMp e PMm favoreceram a confecção de matrizes cimentícias menos porosas.

A dimensão do diâmetro dos poros de uma matriz cimentícia pode ser utilizada para classificar os poros desta em: (i) micróporos ($\leq 0.002 \mu\text{m}$); (ii) mesoporos ($0.002 - \leq 0.05 \mu\text{m}$); (iii) macroporos ($0.05 \mu\text{m} - \leq 10 \mu\text{m}$); e (iv) vazios de ar/rachaduras ($\geq 10 \mu\text{m}$) [63]. Assim, a Figura 4-16 exibe as curvas da relação entre a intrusão cumulativa de mercúrio e o tamanho dos poros. Com base nesses resultados, foi possível determinar o percentual de poros de cada mistura que se encontra em uma determinada faixa de diâmetro, conforme exibido na Figura 4-17.

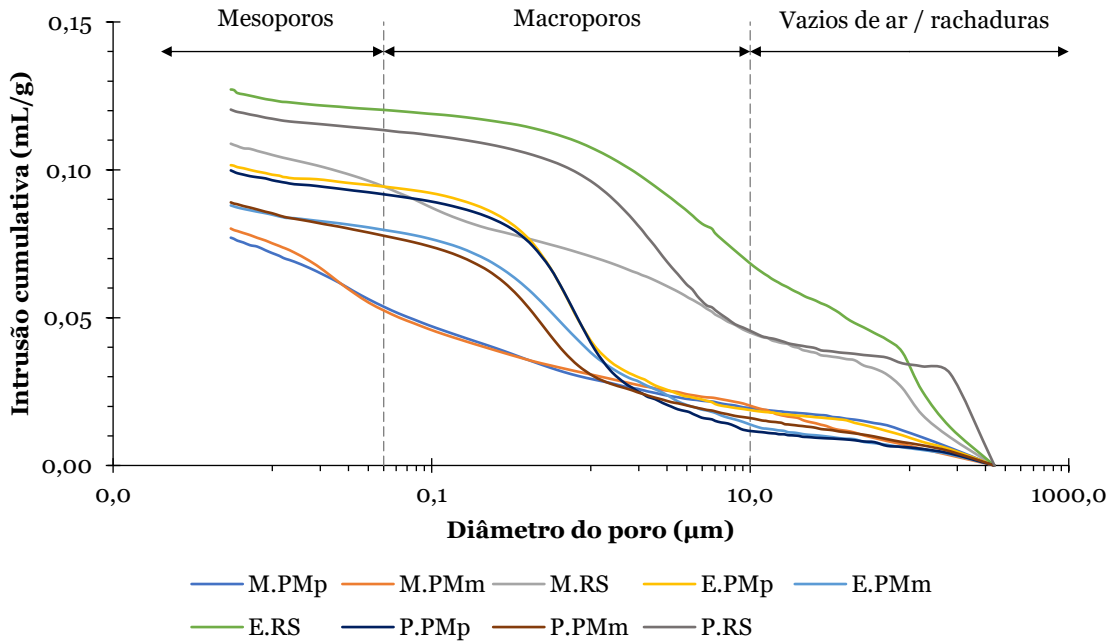


Figura 4-16 – Intrusão cumulativa de mercúrio (mL/g).

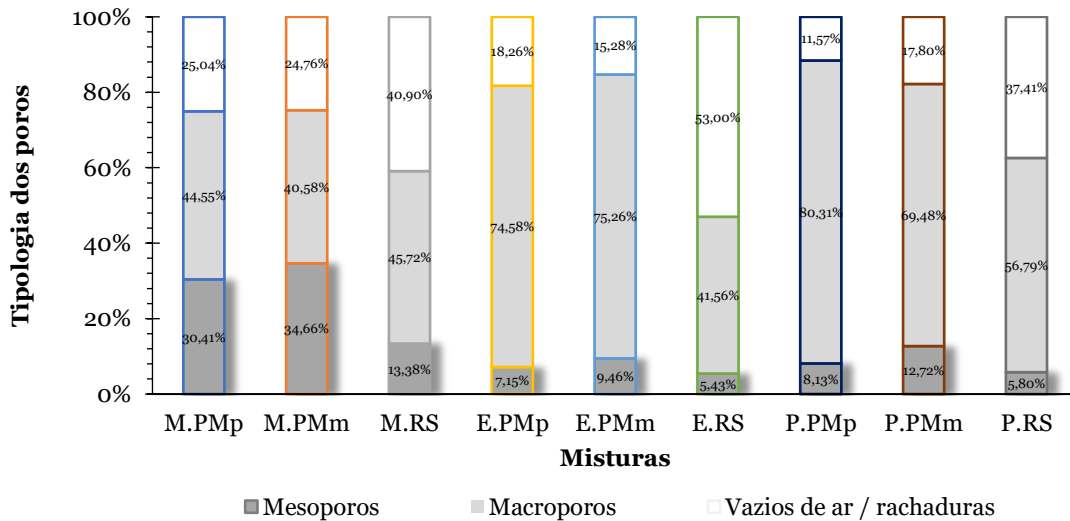


Figura 4-17 – Tipologia dos poros (%).

Assim, os resultados mostram um maior índice de mesoporos para as misturas que utilizaram PMp e PMm, quando comparadas com as misturas que não utilizaram. E estas por sua vez, mostram um maior índice de vazios de ar / rachaduras. As misturas E.PMp, E.PMm, P.PMp e P.PMm mostram um maior índice de macroporos.

Já em relação ao diâmetro crítico (Figura 4-18), os resultados mostram que as misturas M.RS, E.RS e P.RS possuem valores muito superiores às demais misturas (M.PMp = 0.03 μm ; M.PMm = 0.02 μm ; M.RS = 90.18 μm ; E.PMp = 0.68 μm ; E.PMm = 0.55 μm ; E.RS = 90.33 μm ; P.PMp = 0.68 μm ; P.PMm = 0.43 μm ; P.RS = 180.21 μm), onde tal comportamento se deve a não inclusão de finos contidos no PMp e PMm, os quais tendem a preencher os poros maiores e reduzir a dimensão média deles.

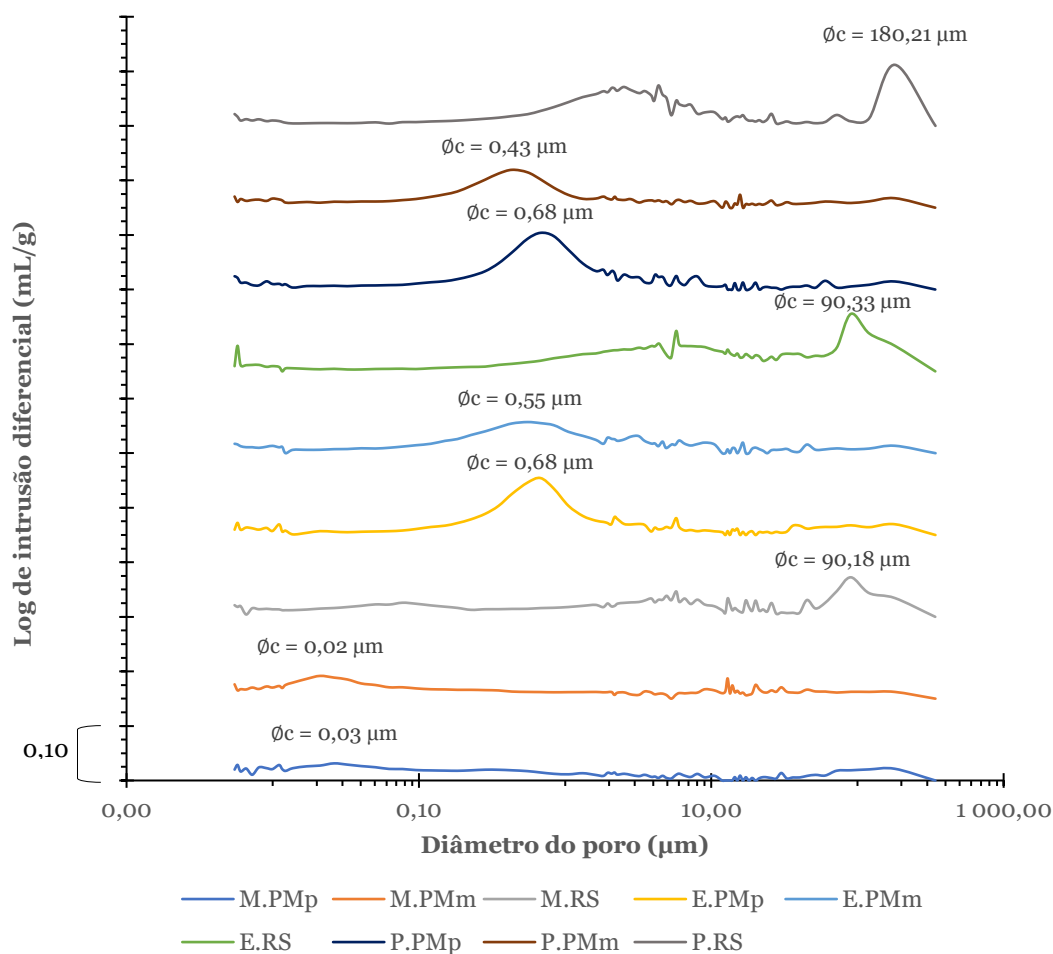


Figura 4-18 – Log de Intrusão diferencial de mercúrio (mL/g).

Quando comparada a porosidade das misturas com os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão (Figura 4-19), observa-se que as misturas com maior percentual de porosidade alcançaram menor valor de resistência à compressão, exceto as misturas E.PMp e E.PMm.

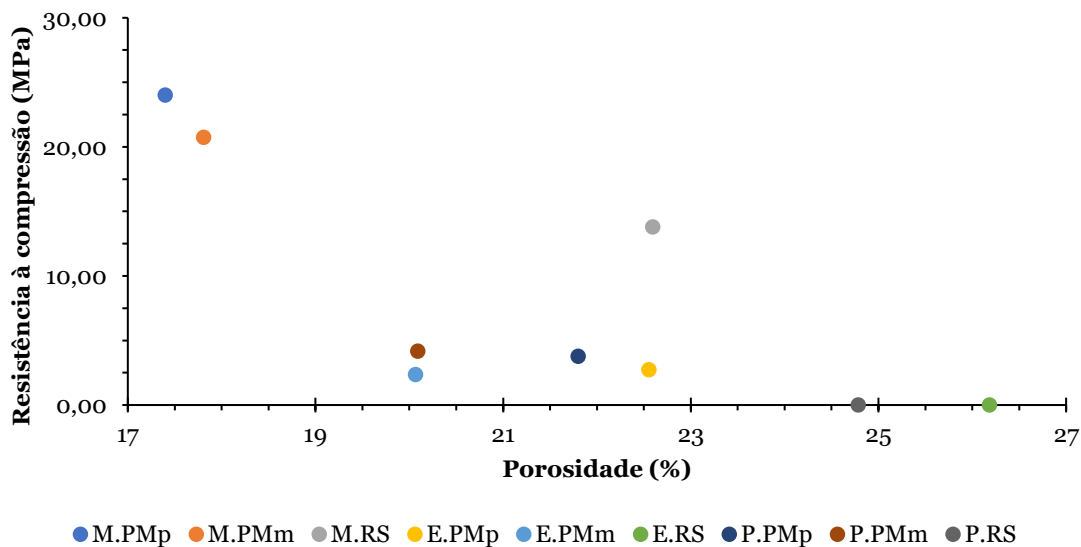


Figura 4-19 – Porosidade versus Resistência à compressão.

4.9 CO₂ adsorvido

A TCO₂ de cada composição de mistura foi calculada de acordo com a equação de Huntzinger (2-10) [30], onde foram utilizados os valores apresentados na Tabela 4-7.

Tabela 4-7 – Quantificação teórica de adsorção de CO₂ das misturas.

Mistura	M.PMp	M.PMm	M.RS	E.PMp	E.PMm	E.RS	P.PMp	P.PMm	P.RS
MgO	4,58	4,58	4,58	-	-	-	-	-	-
CaO	5,13	5,01	2,99	5,89	5,78	3,60	11,45	11,33	9,34
SO ₃	0,11	0,11	0,11	-	-	-	0,57	0,57	0,57
K ₂ O	11,59	11,41	12,94	11,49	11,28	12,94	11,72	11,54	13,06
CaCO ₃	0,50	0,60	0,60	0,36	0,46	0,46	1,69	1,79	1,79
TCO₂ (%)	14,15	13,93	13,06	9,85	9,61	8,68	13,33	13,11	12,26

De acordo com a TCO₂ de Huntzinger, as misturas com maior capacidade de adsorção de CO₂ passam a ser as que utilizam r-MgO como ligante, e quando comparada entre elas, as que utilizam os PMp como aditivo. Entretanto, o maior contributo, aparentemente, deve-se às partículas finas de magnésia reativa, Escória de Forno Elétrico a Arco e Cimento Portland uma vez que estas possuem o maior teor de MgO e CaO.

Neste estudo, utilizou-se o método de análise termogravimétrica para a quantificação de CO₂ adsorvido, o qual encontra-se detalhado na sequência. Assim, considerou-se as temperaturas de 415 - 615, 600 - 800 e 650 -800 °C como marcos entre o início e final da decomposição dos carbonatos para as misturas que possui magnésia reativa, Escória de Forno Elétrico a Arco e Cimento Portland como ligante, respetivamente. Desse modo, conforme considerações expostas, o grau de carbonatação (DCO₂) apresentado pelas composições M.PMp, M.PMm, M.RS, E.PMp, E.PMm, E.RS, P.PMp, P.PMm e P.RS foi respetivamente de 47.19, 40.04, 69.69, 15.04, 17.20, 43.20, 56.08, 55.65 e 100%, enquanto o CO₂ adsorvido foi de 6.68, 5.58, 9.10, 1.48, 1.65, 3.75, 7.48, 7.30 e 12.26% da massa dos CPs, respetivamente. Tais resultados são exibidos na Tabela 4-8.

Tabela 4-8 – CO₂ adsorvido e Grau de carbonatação nas misturas.

Mistura	M.PMp	M.PMm	M.RS	E.PMp	E.PMm	E.RS	P.PMp	P.PMm	P.RS
CO ₂ ad (%)	6,68	5,58	9,10	1,48	1,65	3,75	7,48	7,30	12,26
TCO ₂ (%)	14,15	13,93	13,06	9,85	9,61	8,68	13,33	13,11	12,26
DCO ₂ (%)	47,19	40,04	69,69	15,04	17,20	43,20	56,08	55,65	100,00

Embora as misturas com piroclastos apresentam maior quantidade teórica de adsorção de CO₂, nota-se que o grau de carbonatação destas foram inferiores ao das misturas sem os piroclastos (M.RS, E.RS e P.RS). Tal comportamento pode estar relacionado ao facto de que a fórmula teórica de Huntzinger considera que os óxidos observados na análise XRF serão carbonatados. Além disso, ressalta-se que o percentual de óxidos observados na análise XRF é uma estimativa. Desse modo, o conteúdo de CaO e de K₂O presente no piroclasto pode ter sido erroneamente estimado, uma vez que os elementos de Ca e K podem estar ligados à compostos não carbonatáveis ou, até mesmo, já carbonatados.

Quando comparada a adsorção de CO₂ de cada mistura com os resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão (Figura 4-20) não fica clara a relação entre eles, desse modo salientando que nenhum parâmetro é totalmente independente dos demais. Assim, mesmo com uma maior adsorção de CO₂, uma determinada mistura pode não fornecer maiores resistências mecânicas.

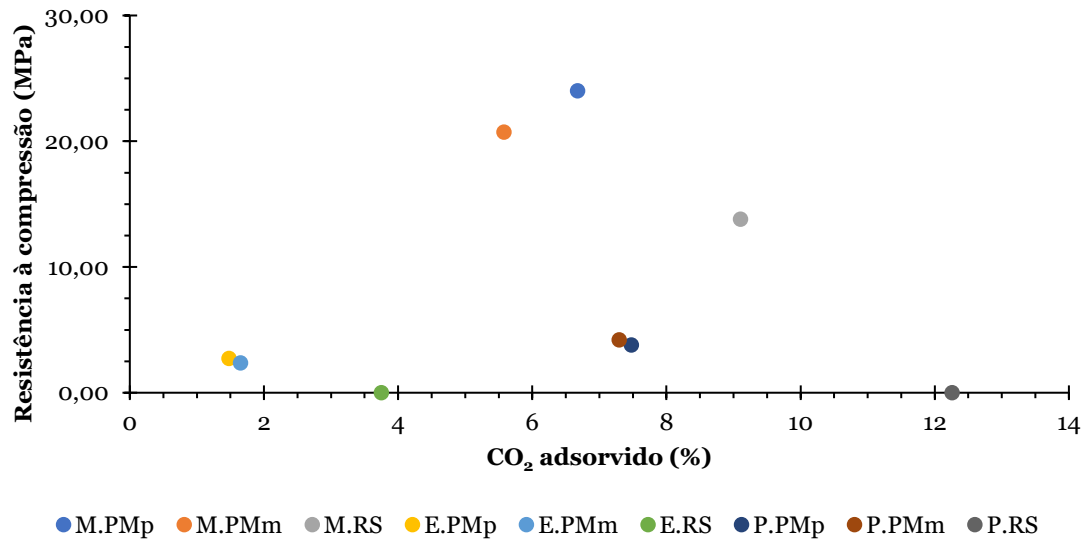


Figura 4-20 – CO₂ adsorvido versus Resistência à compressão.

Capítulo 5

5 Conclusões e Recomendações de estudos futuros

Este trabalho apresentou a viabilidade da utilização de piroclastos, como filler em argamassas à base de Cimento de Magnésia Reativa Carbonatada, Escória de forno de arco elétrico (EAFS) e Cimento Portland (PC), cujo objetivo era produzir argamassas mais ecológicas, com menor custo e menor pegada de carbono. As argamassas projetadas foram avaliadas por medições de massa, dimensões e pH, bem como por ensaios de resistência à compressão. Além disso, a microestrutura destas foi investigada por análises de TG-DTG, SEM, FT-IR, XRD, MIP. Portanto, os principais contributos deste estudo estão descritos abaixo:

- A utilização de piroclasto moído em conjunto com a areia do rio, representou um melhor preenchimento da matriz cimentícia, levando a resultados de resistência à compressão mais elevados, em todas as misturas. As misturas que contém r-MgO como ligante atingiu maior resistência à compressão do que as misturas que contém PC como ligante e esta por sua vez obteve maior resistência à compressão quando comparada com as misturas que contém EAFS como ligante.
- A experiência demonstrou que as misturas que utilizaram r-MgO e PC apresentaram maior resistência à compressão para valores iniciais mais baixos de pH da mistura fresca, enquanto as misturas que utilizaram EAFS apresentaram maior resistência à compressão para valores iniciais mais altos de pH da mistura fresca.
- Os ensaios de TG-DTG indicam que os grupos de misturas com maior perda de massa obtiveram maior resistência à compressão, com a exceção da mistura P.RS.
- As imagens por SEM revelaram a formação de HMCs nas misturas M.PMp e M.PMm, nomeadamente Dipingita e Hidromagnesita.
- Os ensaios de FT-IR convergem com o que foi observado nos ensaios de TG-DTG e SEM, uma vez que estes indicam a presença de carbonatos nas quatro composições. Além disso, os resultados não exibem o produto da hidratação da Magnésia (Brucita), indicando que este foi convertido em HMCs e/ou carbonatos de magnésio.

- Os ensaios de XRD não apontam a formação de HMCs, devido a baixa intensidade. Entretanto, observou-se que as composições não apresentam picos de Brucita, indicando que toda Magnésia hidratada foi carbonatada, convergindo com o observado nos ensaios de TG-DTG, SEM e FT-IR;

- Os ensaios de MIP indicam que as misturas que contém piroclastos possuem índices de porosidade inferior que as misturas que não contém. Assim, a utilização de PMp e PMm favoreceram a confecção de matrizes cimentícias menos porosas. As misturas com maior percentual de porosidade alcançaram menor valor de resistência à compressão, exceto as misturas E.PMp e E.PMm.

- As misturas com maior capacidade de adsorção de CO₂ passam a ser as que utilizam r-MgO como ligante, e quando comparada entre elas, as que utilizam os PMp como aditivo. Entretanto, o maior contributo, aparentemente, deve-se às partículas finas de magnésia reativa, Escória de Forno Elétrico a Arco e Cimento Portland uma vez que estas possuem o maior teor de MgO e CaO. Embora as misturas com piroclastos apresentem maior quantidade teórica de adsorção de CO₂, nota-se que o grau de carbonatação destas foram inferiores ao das misturas sem os piroclastos (M.RS, E.RS e P.RS).

Por fim, estudos mais focados à utilização de piroclastos quer em argamassa, betonilhas e betão leve, ainda necessitam ser realizados para compreender melhor o comportamento das argamassas desenvolvidas neste estudo. Adicionalmente, podem ser estudadas melhores condições de cura e/ou aprimorar as composições das misturas, visando obter maiores níveis de carbonatação e resultados de resistência à compressão mais elevados. Além disso, os materiais à base de Cimento de Magnésia Reativa Carbonatada, Escória de forno de arco elétrico (EAFS) e Cimento Portland (PC), incorporando diferentes materiais residuais, podem proporcionar uma segunda vida a eles, evitando que tais recursos sejam enviados para aterros, colaborando assim no desenvolvimento da economia circular e para o melhoramento do meio ambiente.

Referencias Bibliográficas

- [1] Cabo Verde - País da África - InfoEscola, (n.d.).
- [2] cape_verde_rel_2004.jpg (1317×1017), (n.d.).
- [3] Pico de Fogo - Camptocamp.org, (n.d.).
- [4] Erupção do vulcão da Ilha cabo-verdiana do Fogo chega ao fim, (n.d.).
- [5] D.A.S. Inocêncio, Construção e Arquitectura Sustentáveis em Cabo Verde Estudo de Estratégias de Projecto Sustentável, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2012.
http://www.portaldoconhecimento.gov.cv/bitstream/10961/2015/1/tese_2012,06,27_%5Bdr%5D.pdf.
- [6] Fogo, Chã das Caldeiras, fábrica de blocos de concreto - Cabo Verde, (n.d.).
- [7] S.A. Walling, J.L. Provis, Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future?, *Chem. Rev.* 116 (2016) 4170–4204.
doi:10.1021/acs.chemrev.5b00463.
- [8] F.Birol., Technology Roadmap Low-Carbon Transition in the Cement Industry, Int. Energy Agency,. (2018) 66.
- [9] Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases, (n.d.).
<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/> (accessed June 1, 2022).
- [10] C. Unluer, A. Al-Tabbaa, Impact of hydrated magnesium carbonate additives on the carbonation of reactive MgO cements, *Cem. Concr. Res.* 54 (2013) 87–97.
doi:10.1016/j.cemconres.2013.08.009.
- [11] E. Grünhäuser Soares, J. Castro-Gomes, Early Age Compressive Strength of Waste-based-glass-powder Magnesium Silicate Binders on Initial Carbonation Curing, *KnE Eng.* 2020 (2020) 61–73. doi:10.18502/keg.v5i5.6919.
- [12] The concrete set. The University of Leeds is known for... | by University of Leeds | University of Leeds | Medium, (n.d.).
- [13] I. Stokes, Technology Roadmap, *Train. Proj. Manag.* (2020) 241–246.
doi:10.4324/9781315264783-86.
- [14] E. Gartner, T. Sui, Alternative cement clinkers, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 27–39.
doi:10.1016/j.cemconres.2017.02.002.
- [15] S0008884619301838 @ doi.org, (n.d.).
- [16] N. Lippiatt, T.C. Ling, S.Y. Pan, Towards carbon-neutral construction materials: Carbonation of cement-based materials and the future perspective, *J. Build. Eng.* 28 (2020) 101062. doi:10.1016/j.jobbe.2019.101062.
- [17] C.M. Woodall, N. McQueen, H. Pilorgé, J. Wilcox, Utilization of mineral

- carbonation products: current state and potential, *Greenh. Gases Sci. Technol.* 9 (2019) 1096–1113. doi:10.1002/ghg.1940.
- [18] P. De Silva, L. Bucea, V. Sirivivatnanon, Chemical, microstructural and strength development of calcium and magnesium carbonate binders, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 460–465. doi:10.1016/j.cemconres.2009.02.003.
- [19] D. Wang, J. Zhu, F. He, CO₂ carbonation-induced improvement in strength and microstructure of reactive MgO-CaO-fly ash-solidified soils, *Constr. Build. Mater.* 229 (2019) 116914. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.116914.
- [20] L. Zheng, C. Xuehua, T. Mingshu, MgO-type delayed expansive cement, *Cem. Concr. Res.* 21 (1991) 1049–1057. doi:10.1016/0008-8846(91)90065-P.
- [21] L. Wang, L. Chen, J.L. Provis, D.C.W. Tsang, C.S. Poon, Accelerated carbonation of reactive MgO and Portland cement blends under flowing CO₂ gas, *Cem. Concr. Compos.* 106 (2020) 103489. doi:10.1016/j.cemconcomp.2019.103489.
- [22] C. Unluer, A. Al-Tabbaa, The role of brucite, ground granulated blastfurnace slag, and magnesium silicates in the carbonation and performance of MgO cements, *Constr. Build. Mater.* 94 (2015) 629–643. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.07.105.
- [23] C. Unluer, A. Al-Tabbaa, Enhancing the carbonation of MgO cement porous blocks through improved curing conditions, *Cem. Concr. Res.* 59 (2014) 55–65. doi:10.1016/j.cemconres.2014.02.005.
- [24] L.J. Vandeperre, A. Al-Tabbaa, Accelerated carbonation of reactive MgO cements, *Adv. Cem. Res.* 19 (2007) 67–79. doi:10.1680/adcr.2007.19.2.67.
- [25] E. Grünhäuser Soares, J. Castro-Gomes, Preliminary Study on the Influence of Different Carbonation Curing Processes on Binders Based on Magnesium Oxide-Rich Powder Blended with Tungsten Mining Waste Mud, *KnE Eng.* (2020) 215–227–215–227. doi:10.18502/keg.v5i4.6812.
- [26] D.J. Lowe, Tephrochronology and its application: A review, *Quat. Geochronol.* 6 (2011) 107–153. doi:10.1016/J.QUAGEO.2010.08.003.
- [27] C.M. Riley, Tephra, (n.d.).
- [28] J.G. Jang, G.M. Kim, H.J. Kim, H.K. Lee, Review on recent advances in CO₂ utilization and sequestration technologies in cement-based materials, *Constr. Build. Mater.* 127 (2016) 762–773. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.10.017.
- [29] E. Grünhäuser Soares, J. Castro-Gomes, Carbonation curing influencing factors of Carbonated Reactive Magnesia Cements (CRMC) – A review, *J. Clean. Prod.* 305 (2021). doi:10.1016/j.jclepro.2021.127210.
- [30] D.N. Huntzinger, J.S. Gierke, S.K. Kawatra, T.C. Eisele, L.L. Sutter, Carbon dioxide sequestration in cement kiln dust through mineral carbonation, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 1986–1992. doi:10.1021/es802910z.

- [31] P.S. Humbert, J.P. Castro-Gomes, H. Savastano, Clinker-free CO₂ cured steel slag based binder: Optimal conditions and potential applications, *Constr. Build. Mater.* 210 (2019) 413–421. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.03.169.
- [32] E. Grünhäuser Soares, Materiais carbonatados de Magnésia reativa incorporando resíduos de centrais de biomassa, (2022) 94.
- [33] V. Snoeyink, D. Jenkins, *Water Chemistry*, 1980.
- [34] G.L. Smithson, N.N. Bakhshi, Kinetics and Mechanism of Carbonation of Magnesium Oxide Slurries, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 12 (1973) 99–106. doi:10.1021/i260045a019.
- [35] N.L. Ukwattage, P.G. Ranjith, X. Li, Steel-making slag for mineral sequestration of carbon dioxide by accelerated carbonation, *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 97 (2017) 15–22. doi:10.1016/j.measurement.2016.10.057.
- [36] T.O.C. Qmol, Chemical Reactions of CO₂ in Water = $K_a \cdot K_b$, *Biophys. Physiol. Carbon Dioxide.* (1980) 3–11.
- [37] C. Sonat, C.H. Lim, M. Liska, C. Unluer, Recycling and reuse of reactive MgO cements – A feasibility study, *Constr. Build. Mater.* 157 (2017) 172–181. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.09.068.
- [38] M. Liska, A. Al-Tabbaa, Ultra-green construction: Reactive MgO masonry products, *Proc. Inst. Civ. Eng. Waste Resour. Manag.* 162 (2009) 185–196. doi:10.1680/warm.2009.162.4.185.
- [39] N.T. Dung, A. Lesimple, R. Hay, K. Celik, C. Unluer, Formation of carbonate phases and their effect on the performance of reactive MgO cement formulations, *Cem. Concr. Res.* 125 (2019) 105894. doi:10.1016/j.cemconres.2019.105894.
- [40] R.M. Dheilily, Y. Sebaibi, J. Tudo, M. Queneudec, Importance de la presence de magnesie dans le stockage de la chaux: Carbonatation de l'oxyde et de l'hydroxyde de magnesium, *Can. J. Chem.* 76 (1998) 1188–1196. doi:10.1139/cjc-76-8-1188.
- [41] D.H. Chu, M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, I. Hyun Baek, S.C. Nam, Y. Yoon, S.H. Kim, S.K. Jeong, CO₂ mineralization into different polymorphs of CaCO₃ using an aqueous-CO₂ system, *RSC Adv.* 3 (2013) 21722–21729. doi:10.1039/c3ra44007a.
- [42] M. Ni, B.D. Ratner, Differentiating calcium carbonate polymorphs by surface analysis techniques - An XPS and TOF-SIMS study, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 1356–1361. doi:10.1002/sia.2904.
- [43] A.J. Xie, Y.H. Shen, C.Y. Zhang, Z.W. Yuan, X.M. Zhu, Y.M. Yang, Crystal growth of calcium carbonate with various morphologies in different amino acid systems, *J. Cryst. Growth.* 285 (2005) 436–443. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.08.039.
- [44] X.G. Li, Y. Lv, B.G. Ma, W.Q. Wang, S.W. Jian, Decomposition kinetic characteristics of calcium carbonate containing organic acids by TGA, *Arab. J.*

- Chem. 10 (2017) S2534–S2538. doi:10.1016/j.arabjc.2013.09.026.
- [45] C. Shi, M. Liu, P. He, Z. Ou, Factors affecting kinetics of CO₂ curing of concrete, *J. Sustain. Cem. Mater.* 1 (2012) 24–33. doi:10.1080/21650373.2012.727321.
- [46] P. He, C. Shi, C.S. Poon, Methods for the assessment of carbon dioxide absorbed by cementitious materials, *Carbon Dioxide Sequestration Cem. Constr. Mater.* 2 (2018) 103–126. doi:10.1016/B978-0-08-102444-7.00006-X.
- [47] N. Xi, User's Guide, (n.d.).
- [48] J. Dweck, P.M. Buchler, A.C.V. Coelho, F.K. Cartledge, Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate, *Thermochim. Acta.* 346 (2000) 105–113. doi:10.1016/S0040-6031(99)00369-x.
- [49] Microscópios Eletrônicos de Varrimento @ UBI, (n.d.).
- [50] Difratômetro de Raios X @ UBI, (n.d.).
- [51] N.T. Dung, C. Unluer, Improving the Carbonation of Reactive MgO Cement Concrete via the Use of NaHCO₃ and NaCl, *J. Mater. Civ. Eng.* 30 (2018) 04018320. doi:10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002509.
- [52] N.T. Dung, C. Unluer, Carbonated MgO concrete with improved performance: The influence of temperature and hydration agent on hydration, carbonation and strength gain, *Cem. Concr. Compos.* 82 (2017) 152–164. doi:10.1016/j.cemconcomp.2017.06.006.
- [53] N.T. Dung, C. Unluer, Improving the performance of reactive MgO cement-based concrete mixes, *Constr. Build. Mater.* 126 (2016) 747–758. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.09.090.
- [54] D. Bhattacharjya, T. Selvamani, I. Mukhopadhyay, Thermal decomposition of hydromagnesite effect of morphology on the kinetic parameters, *J. Therm. Anal. Calorim.* 107 (2012) 439–445. doi:10.1007/s10973-011-1656-9.
- [55] G. Jauffret, J. Morrison, F.P. Glasser, On the thermal decomposition of nesquehonite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 122 (2015) 601–609. doi:10.1007/s10973-015-4756-0.
- [56] C. Strength, M. Magrinho, A. Total, C. Unluer, N. Tien-dung, Construction and Building Materials Enhancing the compressive strength steel-slag-based and r-MgO-based mortars obtained by a drying stage after the accelerated carbonation, (n.d.).
- [57] M. Thiery, G. Villain, P. Dangla, G. Platret, Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1047–1058. doi:10.1016/j.cemconres.2007.04.002.
- [58] L.S. Cristino, E. Civil, Materiais produzidos com cimento reciclado e RCD por carbonatação acelerada, (2021).

- [59] G.V.P. Bhagath Singh, C. Sonat, E.H. Yang, C. Unluer, Performance of MgO and MgO–SiO₂ systems containing seeds under different curing conditions, *Cem. Concr. Compos.* 108 (2020). doi:10.1016/j.cemconcomp.2020.103543.
- [60] H.A. Abdel-Gawwad, H.S. Hassan, S.R. Vásquez-García, I. Israde-Alcántara, Y.C. Ding, M.A. Martínez-Cinco, S. Abd El-Aleem, H.M. Khater, T.A. Tawfik, I.M. El-Kattan, Towards a clean environment: The potential application of eco-friendly magnesia-silicate cement in CO₂ sequestration, *J. Clean. Prod.* 252 (2020) 1–9. doi:10.1016/j.jclepro.2019.119875.
- [61] A. Botha, C.A. Strydom, DTA and FT-IR analysis of the rehydration of basic magnesium carbonate, *J. Therm. Anal. Calorim.* 71 (2003) 987–996. doi:10.1023/a:1023355016208.
- [62] V. Ferrini, C. De Vito, S. Mignardi, Synthesis of nesquehonite by reaction of gaseous CO₂ with Mg chloride solution: Its potential role in the sequestration of carbon dioxide, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 832–837. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.02.103.
- [63] . Everett, D. H., ref22Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.* 31 (2009) 577–638.