

**Materiais carbonatados de Magnésia reativa
incorporando resíduos de centrais de
biomassa**
(Versão final após defesa)

Erick Grünhäuser Soares

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Civil: Geotecnia e Ambiente

2^o ciclo de estudos

Orientador: Prof. Doutor João Paulo de Castro Gomes

Janeiro de 2022

Folha em branco

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Arlei Delfini Soares e Vera Maria Grünhäuser, pela transmissão do gosto pela aprendizagem.

Folha em branco

Agradecimentos

Ao Orientador Professor Doutor João Paulo de Castro Gomes por todo apoio dispensado no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Arlei Delfini Soares e Vera Maria Grünhäuser, pela formação de caráter, dedicação, orientação, constante apoio e amor.

À minha namorada, Jaqueline Maria Boeni, pelo ininterrupto apoio ao longo desta caminhada.

Ao meu padrasto, Francisco Inácio Lütckmeier, pelo constante companheirismo e apoio.

Aos meus amigos e demais familiares pelos momentos de distração e pela compreensão dos incontáveis momentos em que estive ausente.

Ao Engenheiro Carlos Alegria e ao Engenheiro Paulo Miguel Carvalho Godinho, gestores na Magestop da Central de Biomassa do Fundão, pela disponibilização dos resíduos de biomassa utilizados nesta pesquisa.

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

Ao Luís Calado e à Roberta Panizio, do Instituto Politécnico de Portalegre (IPP), pela realização dos ensaios de FT-IR.

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.

Folha em branco

Resumo

A crescente preocupação global com as mudanças climáticas tem levado a um aumento no interesse de pesquisas relacionadas à mitigação de seus efeitos. Assim, tal tendência pode ser também observada na área de materiais e de tecnologias da construção, onde, dentre as várias possíveis alternativas, encontra-se o empenho na produção de compósitos cimentícios que possuem menor pegada de CO₂, que possam utilizar resíduos em sua composição e/ou possuam a capacidade de adsorver CO₂. Desse modo, este trabalho avalia a viabilidade de incorporação de resíduos de biomassa, nomeadamente areia de biomassa, em argamassas à base de Cimento de Magnésia Reativa Carbonatada (CRMC). Para esse propósito, foram projetadas quatro misturas para verificar a influência da adição de finos da areia de biomassa e/ou a substituição do agregado miúdo por este resíduo. 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 resíduos de biomassa atingiram de 9.9 a 24.5 MPa de resistência à compressão e tiveram diferentes graus de carbonatação. Portanto, esse estudo demonstrou que as argamassas à base de CRMC têm boas propriedades de ligação com esse tipo de resíduo, proporcionando-lhes uma segunda vida, evitando que tais recursos sejam enviados para aterros, colaborando assim, no desenvolvimento da economia circular, além de possuírem a capacidade de adsorver CO₂.

Palavras-chave

Cura por carbonatação; Magnésia; Cimento de Magnésia reativa carbonatada; Resíduos de biomassa; MgO; CRMC.

Folha em branco

Abstract

The growing global concerns on climate change has led to an increase in research interest focused on the mitigation of its effects. Thereby, this trend can also be noted in the materials and construction technologies area, where among the various possible alternatives is the effort to produce cementitious composites that have a lower CO₂ footprint, that can use waste in their composition and/or that have the capability of adsorbing CO₂. Thus, this work evaluates the feasibility of incorporating biomass residues, namely biomass sand, on Carbonated Reactive Magnesia Cement (CRMC) - based mortars. For this purpose, four mixtures were designed to verify the influence of the addition of biomass sand fines and/or the replacement of fine aggregate by such waste-based material. The specimens were moulded by static compaction pressure and exposed to a 24h accelerated carbonation cure period under controlled conditions. The engineered mortars were evaluated by mass, dimension and pH measurements, as well as compressive strength tests. Furthermore, TG-DTG, SEM, FT-IR, XRD, MIP analyzes were performed to investigate the microstructure of the materials developed in this study. The results showed that the projected mortars containing biomass waste reached from 9.9 to 24.5 MPa of compressive strength and presented their volumes carbonated in different degrees. Therefore, this study demonstrated that CRMC-based mortars have good binding properties with this waste-based material, providing a second life for them and preventing such resources from being sent to landfills, thus collaborating in the development of the circular economy, aside from holding the capability to adsorb CO₂.

Keywords

Carbonation curing; Magnesia; Carbonated reactive magnesia cement; Biomass-waste; MgO; CRMC.

Folha em branco

Índice

<i>Lista de Figuras</i>	<i>xiii</i>
<i>Lista de Tabelas</i>	<i>xv</i>
<i>Lista de Abreviaturas e Acrônimos</i>	<i>xvii</i>
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1. Enquadramento do tema	1
1.2. Objetivos	4
1.2.1. Objetivos gerais	4
1.2.2. Objetivos específicos	4
1.3. Organização do documento	4
Capítulo 2 – Cimentos de Magnésia Reativa Carbonatada	7
2.1. Surgimento dos materiais ativados por carbonatação acelerada	7
2.2. Introdução sobre os cimentos baseados em Magnésia	8
2.3. Os cimentos de Magnésia reativa carbonatada	9
2.4. Principal composto reativo: Magnésia (MgO)	15
2.4.1. Magnésio e Magnésia	15
2.4.2. Métodos de produção/obtenção da Magnésia	16
2.4.2.1. Magnésia de Magnesita	17
2.4.2.2. Processo Aman	17
2.4.2.3. Processo de Steetley	18
2.4.2.4. Magnésia de silicatos de magnésio	18
2.4.3. Reservas de Magnesita ao redor do mundo	18
2.4.4. Categorias da Magnésia obtida por calcinação da Magnesita	19
2.4.4.1. Magnésia calcinada cáustica	20
2.4.4.2. Magnésia queimada	21
2.4.4.3. Magnésia altamente queimada	21
2.4.4.4. Magnésia fundida.....	21
2.5. Cura por carbonatação acelerada	21
2.5.1. Processos de cura por carbonatação por acelerada	21
2.5.2. Mecanismo da cura por carbonatação acelerada	22
2.5.2.1. Dissolução do CO ₂	22
2.5.2.2. Hidratação dos óxidos de cálcio e de magnésio	23
2.5.2.3. Carbonatação dos hidróxidos de cálcio e de magnésio	24
2.5.3. Fatores que influenciam a cura por carbonatação acelerada	27
2.5.3.1. Condições de exposição à cura por carbonatação acelerada	27
2.5.3.2. Propriedades dos materiais e composição da mistura	29
2.5.3.3. Resumo das ações e efeitos dos fatores de influência da cura por carbonatação acelerada.....	34
2.6. Quantificação do CO₂ adsorvido	35
2.6.1. Métodos de quantificação do CO ₂ adsorvido.....	35
2.6.1.1. Alteração da massa	36
2.6.1.2. Densitometria gama	37
2.6.1.3. Teste de ignição	37
2.6.1.4. Difração de raios-X quantitativa	38
2.6.1.5. Titulação Coulométrica	39
2.6.2. Comparação entre os métodos	39
Capítulo 3 – Estudo experimental	41
3.1. Introdução	41
3.2. Biomassa	41

3.3. Materiais	42
3.3.1. Descrição dos materiais.....	42
3.3.1.1. Magnésia reativa.....	42
3.3.1.2. Resíduos de Biomassa.....	42
3.3.1.3. Areia amarela.....	42
3.3.2. Caracterização dos materiais.....	43
3.3.2.1. Análise de granulometria.....	43
3.3.2.2. Composição química elementar e estimativa de óxidos.....	44
3.3.2.3. Densidade.....	45
3.3.2.4. Superfície específica.....	46
3.3.2.5. Perda de massa por ignição.....	46
3.3.2.6. Forma das partículas.....	47
3.3.2.7. pH.....	49
3.3.2.8. Umidade higroscópica.....	49
3.3.2.9. Quantificação teórica de CO ₂ adsorvido.....	50
3.3.3. Resumo da caracterização dos materiais.....	51
3.4. Métodos	52
3.4.1. Composições das misturas.....	52
3.4.2. Preparação dos corpos de prova.....	52
3.4.2.1. Mistura dos materiais.....	52
3.4.2.2. Moldagem dos corpos de prova.....	53
3.4.2.3. Cura por carbonatação acelerada.....	56
3.4.2.4. Período de secagem pós-cura.....	57
3.4.3. Ensaio realizados.....	57
3.4.3.1. Dimensões e massa.....	57
3.4.3.2. Resistência à compressão.....	57
3.4.3.3. pH.....	58
3.4.3.4. TG-DTG.....	59
3.4.3.5. SEM.....	59
3.4.3.6. FT-IR.....	60
3.4.3.7. XRD.....	60
3.4.3.8. MIP.....	61
3.4.3.9. CO ₂ adsorvido.....	62
Capítulo 4 – Apresentação e Discussão dos Resultados	63
4.1. Dimensões e massa	63
4.2. Resistência à compressão	64
4.3. pH	66
4.4. TG-DTG	67
4.5. SEM	69
4.6. FT-IR	70
4.7. XRD	71
4.8. MIP	73
4.9. CO₂ adsorvido	76
Capítulo 5 – Conclusões e Recomendações de Estudos Futuros	79
Referências	83

Lista de Figuras

Figura 1-1 – Estimativa das emissões de CO ₂ nas etapas do processo de produção de cimento Portland [10 (Adaptado)].	2
Figura 2-1 – Cronologia da utilização de MgO em materiais cimentícios [34 (Adaptado)].	9
Figura 2-2 – Exemplo de um esquema de processo de cura por fluxo constante de CO ₂ [25 (Adaptado)].	22
Figura 2-3 – Exemplo de um esquema de processo de cura por CO ₂ pressurizado [24 (Adaptado)].	22
Figura 2-4 – Imagem SEM de partículas de (a) MgO [77] e de (b) CaO [78].	24
Figura 2-5 – Imagem SEM de (a) partícula de MgO envolvida por cristais de Brucita [69], (b) cristais de Nesqueonita [60], (c) cristais de Hidromagnesita [60], e (d) cristais de Dipingita [50].	25
Figura 2-6 – Imagem SEM de (a) Portlandita com alguns cristais de calcita precipitados [83], (b) cristais de aragonita [81], (c) cristais de vaterita [81] e (d) cristais de calcita [81].	26
Figura 2-7 – Ilustração esquemática do processo de carbonatação da Magnésia [17 (Adaptado)].	27
Figura 3-1 – r-MgO.	42
Figura 3-2 – (a) BSb, (b) BSs e (c) BSm.	42
Figura 3-3 – YS.	43
Figura 3-4 – Curva granulométrica de BSb, BSm e YS.	43
Figura 3-5 – Microscópio S-3400N (Hitachi) [101].	44
Figura 3-6 – Picnômetro para ensaio de densidade modelo AccuPyc 1340 (Micromeritics).	45
Figura 3-7 – Instrumento Semiautomático de Permeabilidade de Ar BSA1 (Acmel Labo).	46
Figura 3-8 – (a) Equipamento para ensaio de termogravimetria SDT Q-50 (TA Instrument).	47
Figura 3-9 – Imagens SEM das partículas: (a) r-MgO; (b) BSs; (c) BSb; (d) BSm; e (e) YS.	48
Figura 3-10 – a) HI 4221 (Hanna Instruments) e b) Agimatic-E (J.P. Selecta).	49
Figura 3-11 – Kern MLB N (KERN & Sohn GmbH).	50
Figura 3-12 – Misturador automático de argamassas (ELE International).	53
Figura 3-13 – Processo de moldagem dos CPs: (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; e (i) corpo de prova pronto para ser retirado da base do pistão.	54
Figura 3-14 – (a) Molde prismático, (b) pistão de para compactação, (c) base para extrusão e (d) Prensa hidráulica WP30Plus (Holzmann) equipada com leitor digital de carga.	55
Figura 3-15 – Esquema da partição dos CPs.	56
Figura 3-16 – (a) Câmara de carbonatação acelerada e (b) esquema da câmara de carbonatação.	56

Figura 3-17 – Superfície inferior de um CP das misturas M.YS, M.YS, M.BS, M.BSYS e M.BSBS, da esquerda para a direita, logo após a cura por carbonatação acelerada.....	57
Figura 3-18 – Equipamento para ensaio de resistência à compressão modelo ADR Touch 3000 BS EM (ELE International).....	58
Figura 3-19 – Fragmentos de (a) M.YS, (b) M.BS, (c) M.BSYS e (d) M.BSBS com diâmetro mínimo entre a faixa de 2 e 4 mm.	59
Figura 3-20 – Microscópio S-2700 (Hitachi) [103].	60
Figura 3-21 – Equipamento de difração de raios X modelo D-Max III/C (Rigaku).....	61
Figura 3-22 – Equipamento de porosimetria por intrusão de mercúrio modelo AutoPore IV 9500 V1.07 (Microporometrics).....	61
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 – CPs das composições (a) M.YS, (b) M.BS, (c) M.BSYS e (d) M.BSBS após ensaio de resistência à compressão.....	66
Figura 4-4 – Resultados observados no ensaio de resistência à compressão versus pH das misturas frescas.....	67
Figura 4-5 – Curva TG.	68
Figura 4-6 – Curva DTG.	68
Figura 4-7 – Imagens SEM das composições (a) M.YS, (b) M.BS, (c) M.BSYS e (d) M.BSBS com ampliação de 3500 vezes.....	69
Figura 4-8 – Imagens SEM das composições (a) M.YS; (b) M.BSYS com ampliação de 5000 vezes.	70
Figura 4-9 – Imagens de microfissuras nas composições (a) M.BS; (b) M.BSBS com ampliação de 1000 vezes.	70
Figura 4-10 – Transmitância dos espectros FT-IR das argamassas projetadas.	71
Figura 4-11 – Padrões de XRD das composições deste estudo.	72
Figura 4-12 – Intrusão cumulativa de mercúrio (mL/g).....	74
Figura 4-13 – Tipologia dos poros (%).	74
Figura 4-14 – Log de Intrusão diferencial de mercúrio (mL/g).	75
Figura 4-15 – Porosidade versus Resistência à compressão.	76
Figura 4-16 – CO ₂ adsorvido versus Resistência à compressão.....	77

Lista de Tabelas

Tabela 2-1 - Minerais observados em CRMC [6]	10
Tabela 2-2 – Revisão de Estudos desenvolvidos sobre CRMC.....	11
Tabela 2-3 - Reservas de Magnesita ao redor do mundo [37].....	19
Tabela 2-4 - Temperatura de produção de óxido de magnésio (MgO)	20
Tabela 2-5 - Grau de reatividade da Magnésia [70]	20
Tabela 2-6 – Resumo da ação e dos efeitos dos principais fatores de influência na cura por carbonatação acelerada [17 (Adapatado)].....	34
Tabela 2-7 – Comparação entre os métodos utilizados para determinar a adsorção de CO ₂ [97 (Adaptado)].....	39
Tabela 3-1 – Diâmetros correspondentes.	44
Tabela 3-2 – Composição química elementar dos materiais.....	44
Tabela 3-3 – Composição estimada de óxidos dos materiais.	45
Tabela 3-4 –Densidade dos materiais.....	45
Tabela 3-5 – Superfície específica dos materiais.	46
Tabela 3-6 –pH e temperatura das soluções.	49
Tabela 3-7 – Umidade higroscópica dos materiais.....	50
Tabela 3-8 – TCO ₂ (% massa) nas matérias primas.	51
Tabela 3-9 – Copilado das informações dos materiais utilizados neste estudo.....	51
Tabela 3-10 – Composições das misturas.	52
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.....	63
Tabela 4-4 – Resultados observados no ensaio de resistência à compressão.	65
Tabela 4-5 –pH e temperatura observados.....	66
Tabela 4-6 –Parâmetros observados nos ensaios MIP.....	73
Tabela 4-7 – Quantificação teórica de adsorção de CO ₂ das misturas.	76
Tabela 4-8 – CO ₂ adsorvido e Grau de carbonatação nas misturas.	77

Folha em branco

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

BS	Areia de Biomassa
BSb	Areia de Biomassa com Diâmetro Mínimo Inferior a 10 mm
BSm	Areia de Biomassa com Diâmetro Mínimo entre 125 µm e 4 mm
BSs	Areia de Biomassa com Diâmetro Mínimo Inferior a 125 µm
CCM	Magnésia Calcificada Cáustica
CP	Corpo de Prova
CPs	Corpos de Prova
CRMC	Cimento de Magnésia Reativa Carbonatada
CO ₂	Dióxido de Carbono
CO ₂ ad	CO ₂ Adsorvido
DBM	Magnésia Sintetizada Ou Queimada
DCO ₂	Grau de Carbonatação
EAFS	Escória de Forno Elétrico a Arco
EDX	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia
FM	Magnésia Fundida
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GGBS	Escória de Alto-Forno Granulada Moída
HBM	Magnésia Queimada
HMC	Carbonato Hidratado de Magnésio
LBM	Magnésia Levemente Queimada
LOI	Perda de Massa por Ignição
MEA	Aditivos Expansivos de Magnésia
MIP	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio
MOC	Cimento de Oxidreto de Magnésio
MOS	Cimento de Oxissulfato de Magnésio
MPC	Cimento de Fosfato de Magnésio
MSH	Cimento Silicato de Magnésio Hidratado
PC	Cimento Portland
PFA	Cinzas Volantes Pulverizadas
QXRD	Difração Quantitativa de Raios-X
r-MgO	Magnésia Reativa
RH	Umidade Relativa
SCCO ₂	CO ₂ supercrítico
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
YS	Areia Amarela

Capítulo 1 – Introdução

1.1. Enquadramento do tema

O dióxido de carbono (CO_2) é considerado um dos principais gases responsáveis pelo efeito estufa (GEE), conjuntamente com o metano e o vapor de água. Os GEE resultam das atividades humanas, como é sabido, nomeadamente da queima de combustíveis fósseis e de processos industriais, assim como por processos naturais, como a respiração [1]. Nas últimas seis décadas, notou-se um crescimento de cerca de 30% na concentração desse gás na atmosfera, passando de 315,31 ppm (1958) para 409,98 ppm (2018) [2] e atingindo a marca de 416,34 ppm em março de 2021 [3]. Desse modo, as crescentes emissões de CO_2 têm contribuído para as mudanças climáticas, as quais referem-se a variados fenômenos globais, tais como o aquecimento global, o aumento do nível dos oceanos, a alteração na floração das plantas e também a eventos climáticos extremos [4]. Assim, trazendo à tona uma série de preocupações relacionadas ao nosso futuro, onde, se alternativas menos poluentes não forem desenvolvidas e adotadas com o objetivo de incentivar um crescimento “realmente verde” (como menores emissões de GEE), os fenômenos de alterações climáticas poderão agravar-se, causando efeitos globais catastróficos [5].

Nesse contexto, observa-se que, dentre todas as emissões antropogênicas de CO_2 , uma parte significativa tem a sua origem na indústria de materiais de construção, a qual, primordialmente, era baseada numa ampla gama de materiais de diferentes naturezas adequados às condições locais e/ou necessidades específicas. Referida atividade transformou-se, gradualmente, numa indústria de materiais essencialmente à base de Cimento Portland (PC) após a segunda metade do século 20 [6]. Assim, como consequência dessa transformação, o concreto à base de PC passou a ser o material manufaturado mais consumido mundialmente, em termos de volume, levando, assim, essa indústria a produzir atualmente cerca de 7% da cota, em termos globais, das emissões antropogênicas de CO_2 [7]. E, por esse motivo, a indústria do cimento passou a figurar como um dos setores críticos para as estratégias de mitigação de emissões de CO_2 [8]. Na indústria de cimento, as emissões de CO_2 estão ligadas à produção de PC, através das etapas de produção, e, indiretamente, através da queima de combustíveis fósseis, bem como pela transformação química do calcário (CaCO_3) em cal (CaO) (1-1), reação química que corresponde a aproximadamente 50% da pegada de carbono do produto final [9]. A Figura 1-1 exemplifica a pegada de carbono do processo de produção de cimento, indicando a contribuição nas emissões de CO_2 estimada em cada grande etapa desse processo.

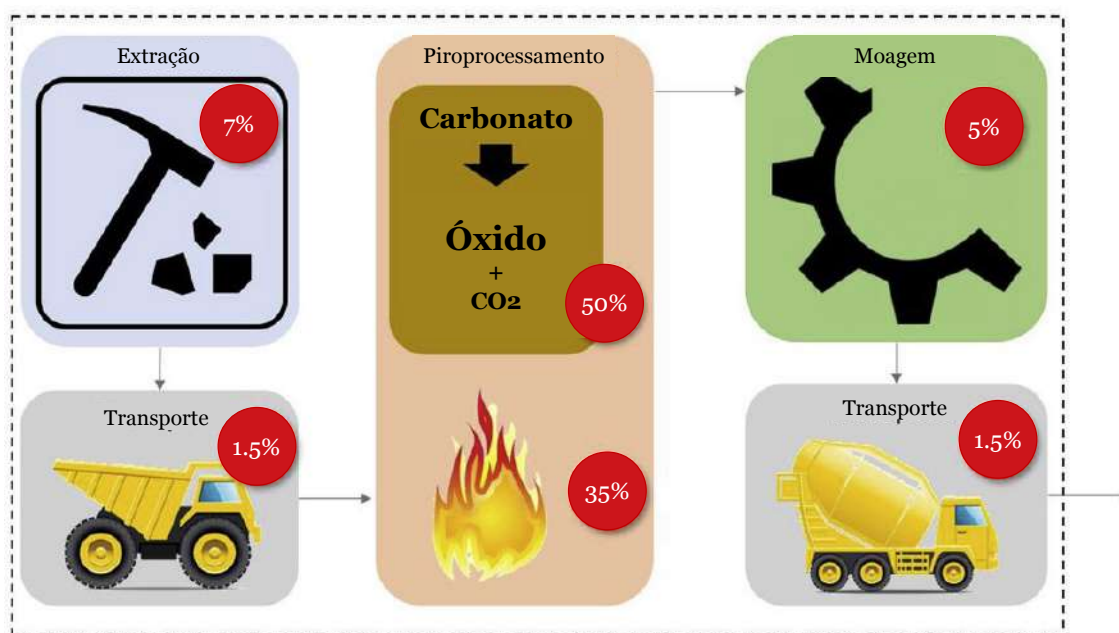
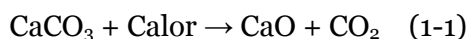


Figura 1-1 – Estimativa das emissões de CO₂ nas etapas do processo de produção de cimento Portland [10 (Adaptado)].

Paralelamente, devido às características do PC, tais como preço acessível, alta resistência, durabilidade, resistência ao fogo, a inundações e pragas, além de possibilitar a produção de estruturas complexas e maciças, bem como o fato da abundância de suas matérias-primas em quase todos os lugares do globo, este é atualmente considerado o único material capaz de fornecer as quantidades necessárias para suprir a demanda da construção de edifícios e de sistemas de infraestrutura [7]. Assim, a demanda por concreto baseado em PC deve continuar a crescer, especialmente na Ásia, pois, uma vez que a economia dessa região se encontra em crescimento, sua a demanda tende a continuar a aumentar [7]. Com isso, estima-se um acréscimo entre 12 e 23 % até o ano 2050, quando comparado ao ano de 2014 [7]. Além disso, o PC figura como o material com a maior pegada de carbono dentre todos os ingredientes do concreto, motivando investigadores a estudar alternativas que possam reduzir a sua utilização, ou então, substituí-lo por materiais mais “amigos do meio ambiente” [11].

Nesse sentido, no ano de 2018, a Agência Internacional de Energia sugeriu algumas medidas que podem contribuir para a redução das emissões de CO₂ relacionadas ao cimento tradicional e, conseqüentemente, ao concreto [12]. Dentre essas medidas, destacam-se as duas seguintes: (i) utilizar tecnologias emergentes e inovadoras que possam integrar a captura de carbono no processo de fabricação de cimento para armazenamento a longo prazo; e (ii) reduzir o clínquer na proporção de cimento [12].

Paralelamente, os altos níveis de emissões de CO₂ levaram a um recente aumento de interesse nos ligantes alternativos aos materiais baseados em PC [13,14], tais como geopolímeros (cimentos de ativação alcalina), *Belite-ye'elimate* e carbonatáveis [14], sendo o objetivo deste trabalho o estudo de cimentos de Magnésia reativa carbonatada (CRMC), pertencente a esta última categoria. Além disso, a carbonatação é apontada como a única solução para que ocorra uma redução significativa nas emissões de CO₂ ligadas à construção civil, o que poderia diminuir o impacto desse setor no aquecimento global e no meio ambiente em geral [10]. No entanto, as tecnologias de ligantes adsorventes de CO₂ ainda encontram-se em estágio de desenvolvimento [14]. Portanto, mais pesquisas são necessárias para superar as barreiras de implementação em larga escala [15], sendo esta tecnologia atualmente limitada a produtos pré-fabricados, como blocos de concreto [10].

Embora a literatura técnica descreva a classe CRMC como uma combinação de MgO reativo com cimento Portland [6], onde o ganho de resistência está baseado na cura por carbonatação [16], diversos estudos têm suprimido o uso do cimento Portland como um dos materiais constituintes da mistura [17]. Assim, por definição, enquanto as formulações de CRMC apresentam teores de MgO de pelo menos 5% [18], sendo este considerado como o principal composto reativo deste ligante [6], as formulações de PC apresentam um teor de CaO maior que 60% [6] e de MgO menor que 5% [19] (geralmente menor que 2% [20,21]), uma vez que teores de MgO mais altos tendem a elevar o risco relacionado a fissuração ocasionada pela expansibilidade retardada do magnésio hidratado [22]. Atualmente, o CRMC tem sido produzido como material pré-moldado, como bloco e ladrilho, demonstrando resistência suficiente para usos variados. Entretanto, a sua durabilidade a longo prazo ainda não é bem conhecida [6].

Em comparação com o sistema equivalente, à base de cálcio, os carbonatos à base de magnésio exibem maior resistência à compressão [23], capacidade de cimentação mais forte [24], resistência superior à ataques de ácidos e sulfatos [22] e, teoricamente, podem sequestrar até 92,8% em peso de CO₂ [25]. Paralelamente à capacidade de adsorção de CO₂ por parte dos CRMC, estudos tem demonstrado que tal tecnologia pode inclusive ser utilizada para incorporação de resíduos, tais como escória granulada de alto forno moída (GGBS) [26], cinzas volantes (PFA) [27,28], resíduos minerais [29] e resíduos de vidro [30].

Portanto, este trabalho visa desenvolver um estudo laboratorial de caracterização da carbonatação e resistência mecânica de argamassas de cimentos de Magnésia reativa carbonatada incorporando resíduos de biomassa, 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, evitando sua acumulação em aterros, além de contribuir para a economia circular.

1.2. Objetivos

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

1.2.1. Objetivos gerais

Desenvolver um estudo laboratorial de caracterização da carbonatação e resistência mecânica de argamassas de cimentos de Magnésia reativa carbonatada incorporando resíduos de biomassa, sendo essas argamassas moldadas por compactação e curadas com a tecnologia de cura por carbonatação acelerada pressurizada.

1.2.2. Objetivos específicos

- i. desenvolver um plano de ensaios laboratoriais visando obter argamassas de Magnésia reativa carbonatada incorporando resíduos de biomassa, produzidas por moldagem;
- ii. analisar as características físicas e químicas de resíduos de biomassa;
- 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 documento

O presente trabalho encontra-se organizado da seguinte forma:

- O **Capítulo 1 – Introdução** está dedicado ao enquadramento do tema, à descrição e apresentação dos objetivos, e à exposição da estrutura do respectivo trabalho;
- O **Capítulo 2 – Cimentos de Magnésia Reativa Carbonatada** refere-se à revisão de literatura sobre o tema desta dissertação, englobando: (i) o surgimento dos materiais ativados por carbonatação acelerada; (ii) a introdução sobre os cimentos baseados em Magnésia; (iii) os cimentos de Magnésia reativa carbonatada; (iv) o principal composto reativo: Magnésia (MgO); (v) a cura por carbonatação acelerada, e (vi) a quantificação do CO₂ adsorvido;
- O **Capítulo 3 – Estudo experimental** descreve o programa experimental desenvolvido, nomeadamente os materiais empregados nas misturas, bem como

a sua composição, além de detalhar os métodos utilizados para a fabricação e avaliação dos materiais desenvolvidos neste estudo;

- O **Capítulo 4 – Apresentação e Discussão dos Resultados** apresenta e discute os resultados obtidos com o estudo experimental;
- O **Capítulo 5 – Conclusões e Recomendações de Estudos Futuros** apresenta as conclusões obtidas com o desenvolvimento do presente trabalho, além de realizar recomendações de estudos futuros.

Folha em branco

Capítulo 2 – Cimentos de Magnésia Reativa Carbonatada

2.1. Surgimento dos materiais ativados por carbonatação acelerada

O papel do CO_2 nos materiais de construção remonta à época da Roma Antiga, onde as argamassas preparadas com cal, areia e água, ao reagirem lentamente com o CO_2 atmosférico, passavam a exibir resistências aprimoradas, sendo tal efeito também observado nas argamassas utilizadas na construção da Grande Muralha da China [31].

Entretanto, com o avanço da tecnologia dos materiais da construção, surge no início do século 19 o PC, o qual estabeleceu um novo padrão para ligantes hidráulicos, proporcionando as bases para o início da indústria do concreto, generalizada à escala global [31]. Porém, ao contrário de seu papel benéfico na argamassa de cal antiga, o CO_2 atualmente passou a ser desfavorável para o desenvolvimento das propriedades de materiais baseados em PC tradicional, uma vez que, com o tempo, este decompõe gradualmente os produtos de hidratação, como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o qual tende a descalcificar após ser submetido à exposições prolongadas de CO_2 , transformando-se, eventualmente, em um gel de sílica e, conseqüentemente, perdendo parte da sua capacidade de ligação [31]. Além disso, a carbonatação também reduz o pH do PC, tornando mais vulnerável à corrosão o aço embutido no concreto tradicional [31].

A ideia de utilizar o CO_2 na cura de materiais foi inicialmente proposta na década de 1970. Todavia, praticamente não foi adotada, principalmente devido ao custo de produção de CO_2 puro e aos aparentes efeitos negativos da carbonatação [31]. No entanto, recentemente, especialmente após os anos 2000, a necessidade de mitigação das emissões de gases de efeito estufa, entre eles o CO_2 , fez ressurgir o interesse na cura por carbonatação [31]. Em decorrência, pesquisas voltadas a materiais a base de PC curados por carbonatação demonstraram ganho de resistência drasticamente mais rápido [31]. Além disso, estudos mais amplos demonstraram ser possível a consolidação de aglutinantes baseados em minerais ativados por carbonatação acelerada, os quais eram anteriormente conhecidos por exibirem pouca ou nenhuma reatividade hidráulica, bem como a carbonatação de resíduos industriais, levando a exploração desses produtos como matérias-primas alternativas ao PC, pois podem apresentar uma pegada menor de carbono, ou, até mesmo, negativa [31].

Assim, os materiais obtidos por cura por carbonatação acelerada podem ser baseados em diversos compostos e estruturas químicas, tais como hidróxidos [32], silicatos [13,14,31–33], aluminatos [31], e sulfoaluminato [31,32] de cálcio, bem como Magnésia [6,13,31–35] e resíduos ricos em CaO e MgO, como as escórias da indústria siderúrgica [14,33,36]. Tais materiais reagem quer com a água da mistura quer com o CO₂ da atmosfera em que são submetidos, produzindo, dessa forma, materiais com fortes propriedades de cimentação [14].

2.2. Introdução sobre os cimentos baseados em Magnésia

Os cimentos baseados em óxido de magnésio (MgO), também conhecido como Magnésia [37], têm alcançado expressiva popularidade, sobretudo na última década, principalmente devido às preocupações com as mudanças climáticas e à necessidade de mitigar as emissões de CO₂ ligadas à fabricação do PC, sendo a principal motivação para o seu desenvolvimento e utilização impulsionada pelo ponto de vista ambiental [6]. Parte dos argumentos para a exploração dessa tecnologia faz referência à economia de energia associada à calcinação da principal matéria prima (Magnesita), pois são necessárias temperaturas mais baixas para a produção de MgO quando comparadas com a conversão de CaCO₃ em CaO. Em razão disso, muitos pesquisadores passaram a olhar para essa classe de cimentos como uma das possíveis soluções para o futuro da produção de cimentos ecologicamente corretos [6]. Outro importante argumento faz referência à teórica possibilidade de produzir cimentos neutros em carbono, os quais poderiam adsorver quase tanto CO₂ durante sua vida útil quanto o emitido durante sua fabricação, sendo tal habilidade associada à capacidade considerável da Magnésia em adsorver CO₂ para formar variados carbonatos e carbonatos hidratados de magnésio (HMC) [6]. Assim, esses dois aspectos interconectados levaram à recente explosão de interesse acadêmico e comercial na área de cimentos baseados em Magnésia, cuja classe é conhecida há mais de 150 anos [6].

Tal classe de cimento tem sua descoberta/invenção creditada a Stanislas Sorel, o qual, no ano de 1867, desenvolveu o cimento de oxiclreto de magnésio (MOC), ou, como também é conhecido, cimento Sorel [37], referindo-se a uma combinação de certas composições, cujos principais ingredientes são MgO e cloreto de magnésio (MgCl₂) [38]. Além desse, também fazem parte dessa classe, o cimento de oxissulfato de magnésio (MOS) [39], o cimento de fosfato de magnésio (MPC) [37], o cimento de Magnésia reativa carbonatada (CRMC) [18] e o cimento silicato de magnésio hidratado (MSH) [40]. A cronologia desses cimentos pode ser visualizada na Figura 2-1.

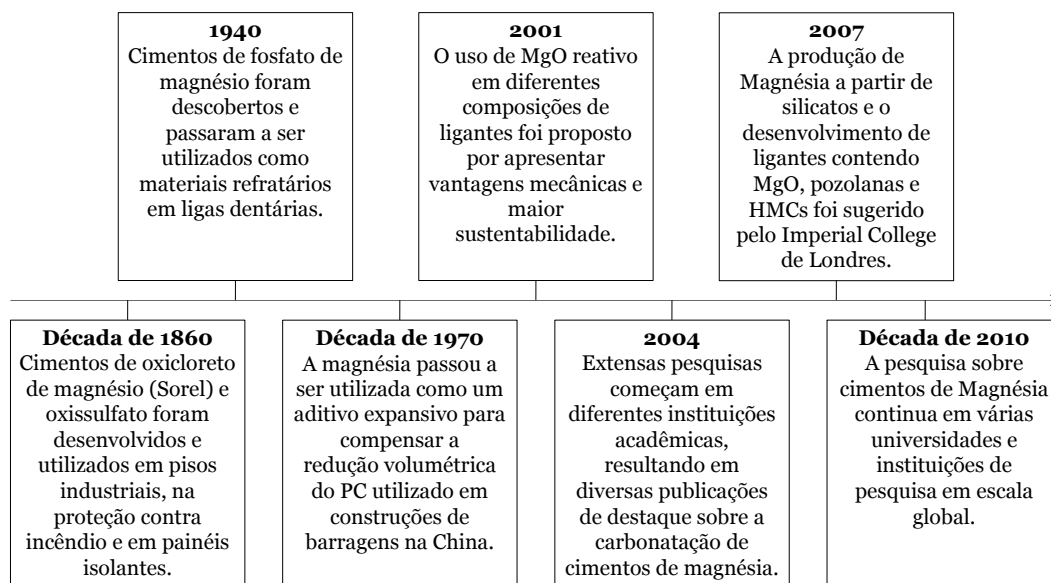


Figura 2-1 – Cronologia da utilização de MgO em materiais cimentícios [34 (Adaptado)].

Esses cinco tipos de cimentos baseados em Magnésia são considerados os principais cimentos desta classe, podendo ser divididos em três grandes grupos, de acordo com a sua atual situação: (i) escala comercial, (ii) planta piloto e (iii) escala experimental [34]. O grupo em escala comercial inclui MOC, MOS e MPC, o grupo da planta piloto é representado pelo MSH e o grupo da escala experimental compreende o CRMC [34]. Além disso, referida classe pode apresentar propriedades superiores ao PC, tais como boa resistência ao fogo; alta resistência inicial; e boa capacidade de se combinar com uma ampla variedade de agregados orgânicos e inorgânicos, como cascalho, areia, serragem, pó de mármore [37], amianto, partículas de madeira, argila expandida [41], sílica ativa [42], cinzas volantes [43], cinzas de lodo de esgoto incinerado [44] e cinzas de casca de arroz [45]. Além disso, recentemente foi verificado que pode ser possível reciclar CRMC sem a adição de materiais extras, atendendo aos objetivos da economia circular [16]. Alguns estudos ainda mencionam a grande capacidade de absorção de CO₂ por parte dos cimentos à base de MgO, atingindo 32% do peso em CO₂ [35], enquanto outros mencionam que tal classe de cimento pode ser, inclusive, carbono negativo; dependendo do método de fabricação do MgO, pode, teoricamente, adsorver até 1,09 tonelada de CO₂ para cada tonelada de MgO em sua composição [46].

2.3. Os cimentos de Magnésia reativa carbonatada

Os CRMCs são confeccionados por meio de uma mistura rica em MgO, a qual é submetida, em estado fresco, à cura por carbonatação acelerada, onde, em condições

ótimas, ocorrem reações químicas entre os materiais constituintes, a água e o CO₂, ocorrendo, por consequência, a adsorção de CO₂ pelo material de CRMC [32].

De modo geral, a carbonatação da Magnésia é descrita como a formação de Magnesita (2-1) com a captura de dióxido de carbono ou como a formação de Nesquehonita (2-2) com a incorporação de água [6], sendo que os principais minerais carbonatados observados nessa tecnologia, são a Dipingita, a Artinita, a Hidromagnesita e a Nesquehonita [17]. Entretanto, muitos outros minerais também podem ser observados (Tabela 2-1).

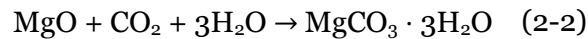
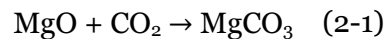


Tabela 2-1 - Minerais observados em CRMC [6]

Mineral	Composição
Brucita	Mg(OH) ₂
Magnesita	MgCO ₃
Nesquehonita	MgCO ₃ · 3H ₂ O
Lansfordita	MgCO ₃ · 5H ₂ O
Artinita	Mg ₂ (CO ₃)(OH) · 3H ₂ O
Hidromagnesita	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ · 4H ₂ O
Dipingita	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ · 5H ₂ O
Huntita	CaMg ₃ (CO ₃) ₄

Devido às preocupações com as mudanças climáticas e à necessidade de mitigar as emissões de CO₂ associadas aos materiais à base de cimento Portland, a Tabela 2-2 apresenta um resumo dos estudos que produziram materiais baseados na tecnologia do CRMC. Tais estudos não utilizam o PC ou proporcionam comparações com composições que utilizam o PC, seguindo uma tendência global, a qual tem sido observada principalmente nas últimas três décadas, onde a utilização de cimento com baixa proporção de clínquer é preferida [47].

Assim, este resumo reúne informações sobre o objetivo de cada estudo e seus principais contributos para o avanço do conhecimento. É importante salientar que muitos desses trabalhos apresentam diferentes métodos de produção de CRMC, onde as composições das misturas, bem como as condições de cura por carbonatação acelerada são amplamente variadas. Desse modo, é altamente recomendado que toda publicação seja

avaliada individualmente, uma vez que a Tabela 2-2 apresenta apenas os principais contributos para o avanço do conhecimento de cada estudo.

Tabela 2-2 – Revisão de Estudos desenvolvidos sobre CRMC

Ano	Objetivo do estudo	Principais contributos para o avanço do conhecimento	Ref.
1999	Determinar a influência da Brucita na formação de novas fases e nas resistências mecânicas das argamassas de cal.	<ul style="list-style-type: none"> • A presença de Brucita e/ou MgO pode colaborar com o aumento da resistência; • A Hidromagnesita melhora o desenvolvimento do aglutinante; • A cura por carbonatação acelerada em atmosfera úmida favorece a precipitação de Hidromagnesita. 	[48]
2008	Investigar o efeito da carbonatação natural e acelerada nas propriedades mecânicas de blocos de alvenaria de CRMC contendo agregados naturais ou <i>Lytag</i> , bem como investigar as condições que dão origem ao nível máximo de carbonatação.	<ul style="list-style-type: none"> • A carbonatação natural foi muito limitada; • A carbonatação acelerada melhorou significativamente o desempenho mecânico; • O nível de saturação intermediário apresentou melhor desempenho na reação de carbonatação; • Os sistemas com agregados naturais exibiram maior resistência do que aqueles com <i>Lytag</i>; 	[49]
2009	Verificar a influência do teor de magnésio na formação de carbonatos de cálcio em diferentes ambientes e períodos de cura por carbonatação acelerada.	<ul style="list-style-type: none"> • A razão molar Ca/Mg tende a definir o tipo de carbonato formado; • Nesquehonita e outros HMCs melhoram a resistência mecânica; • A relação Ca/Mg afeta outros parâmetros de cura; • Pressões mais altas de CO₂ e períodos prolongados de cura favorecem a formação de HMCs. 	[23]
2009	Avaliar o desempenho de blocos de alvenaria de CRMC em comparação com os blocos de PC e cal correspondentes.	<ul style="list-style-type: none"> • Os blocos de CRMC podem atingir resistências que excedem as dos blocos de PC; • Os produtos da carbonatação e sua intensidade dependem da reatividade e do grau de impurezas da Magnésia, bem como das condições de cura impostas; • Os blocos de CRMC podem resultar em emissões de CO₂ muito mais baixas do que as dos blocos de PC; 	[50]
2012	investigar a resistência de diferentes blocos de CRMC a soluções de ácido clorídrico e sulfato de magnésio.	<ul style="list-style-type: none"> • Elevadas concentrações de CO₂ mostraram boa resistência em soluções de ácido e sulfato; • Condições naturais, também apresentaram alta resistência aos ataques de ácido e sulfato; • Blocos de CRMC demonstraram potencial superior em termos de ataques de ácido e sulfato em comparação com blocos de PC. 	[51]

Ano	Objetivo do estudo	Principais contributos para o avanço do conhecimento	Ref.
2013	Verificar a influência de uma serie de variáveis no grau de carbonatação e na resistência final, bem como verificar a influência da substituição da Magnésia por HMCs.	<ul style="list-style-type: none"> • A utilização de HMCs aumentou a resistência mecânica e o grau de carbonatação; • A utilização de HMCs pode permitir reduzir a quantidade de MgO inicial necessária para obter um determinado valor de resistência. 	[8]
2014	Investigar a influência de diferentes condições de cura por carbonatação acelerada no processo de carbonatação, a fim de melhorar o potencial de carbonatação, adsorver maiores quantidades e melhorar o desempenho mecânico dos produtos formados.	<ul style="list-style-type: none"> • Nenhuma das condições de cura estudada é o único determinante para o progresso da carbonatação; • Pequenas adições de PFA levaram ao aumento da taxa e da quantidade de carbonatação; • Baixas razões água/cimento tiveram melhor desempenho em períodos de cura mais curtos; • Altas razões de água/cimento foram necessárias para períodos de cura prolongados; • A concentração de CO₂ passa a não ser um fator limitante após um determinado período de cura; • Ambientes com RU de 78% foram os mais favoráveis; 	[27]
2015	Verificar o aprimoramento do desempenho de blocos de CRMC por meio da inclusão de Brucita, GGBS, talco e serpentina como substitutos parciais da Magnésia.	<ul style="list-style-type: none"> • A Brucita acelera o processo de carbonatação, fornecendo locais de nucleação para uma hidratação aprimorada; • A GGBS tende a melhorar a microestrutura geral. Adicionalmente, possui custos mais baixos e menor pegada de carbono do que o MgO; • O Talco apresenta potencial de aumentar as reações de hidratação e de carbonatação. Adicionalmente, possui ocorrência comum e menor custo de produção. • A Serpentina sob altas pressões de CO₂ pode aprisionar o CO₂ na forma de carbonatos sólidos ambientalmente estáveis, como a Magnesita. Adicionalmente é considerada como um dos substitutos mais viáveis da Magnésia. 	[26]
2016	Avaliar a influência da introdução de agentes de hidratação e dispersão na microestrutura e no desempenho das misturas de CRMC.	<ul style="list-style-type: none"> • O agente de hidratação resultou em níveis maiores de precipitação da Brucita; • O agente dispersante possibilitou a redução do conteúdo de água na mistura, resultando no aprimoramento da difusão de CO₂ e em microestruturas mais densas. 	[52]

Ano	Objetivo do estudo	Principais contributos para o avanço do conhecimento	Ref.
2016	Investigar a resistência e o desenvolvimento microestrutural de uma variedade de formulações de CRMC, fornecendo informações detalhadas sobre a extensão da carbonatação na seção transversal.	<ul style="list-style-type: none"> • O progresso da carbonatação depende da relação água/cimento, onde a maior presença de água retarda a carbonatação inicial, porém possibilita a continuação da carbonatação a longo prazo; • A carbonatação ocorre inicialmente nas superfícies externas e gradualmente prossegue em direção ao núcleo; • O grau de carbonatação diminui com a profundidade e aumenta com o prolongamento do período de cura. 	[53]
2017	Investigar o potencial e viabilidade da reciclagem de sistemas de concreto à base de CRMC.	<ul style="list-style-type: none"> • As condições de calcinação controlaram o desempenho das amostras recicladas; • As amostras recicladas demonstraram resistências mais baixas devido à alteração da reatividade da Magnésia, às propriedades dos agregados e à interação entre agregados-pasta de cimento; • O processo de reciclagem demonstrou-se viável. Porém, melhorias no processo podem solucionar problemas associados ao desempenho e reduzir a energia utilizada. 	[16]
2017	Investigar a influência de um agente de hidratação e da pré-cura em alta temperatura na hidratação, carbonatação e no desenvolvimento microestrutural em CRMC.	<ul style="list-style-type: none"> • A implementação de agente de hidratação e da pré-cura em alta temperatura proporcionou um aumento da taxa e do grau de hidratação; • O aumento do teor de Brucita levou a maiores graus de carbonatação, acompanhados por menor absorção de água e maiores valores de densidade e resistência. 	[54]
2017	Avaliar a influência do design da mistura de CRMC na hidratação e carbonatação, variando os teores de água e cimento.	<ul style="list-style-type: none"> • O ganho de resistência das amostras de CRMC foi acompanhado por uma diminuição substancial da porosidade; • O teor inicial de água exerceu mais influência no desempenho final e na condutividade térmica do que o teor de cimento; • Teores de água mais baixos levaram a propriedades mecânicas mais elevadas devido a porosidades mais baixas e a difusão mais rápida de CO₂ em meios secos. 	[55]
2018	Verificar a melhoria da carbonatação por meio da utilização de bicarbonato de sódio e cloreto de sódio como aditivos em amostras CRMC.	<ul style="list-style-type: none"> • A adição dos aditivos elevou o pH inicial, acelerando a dissolução do CO₂; • A presença de bicarbonato de sódio e de cloreto de sódio tende a precipitar cristais maiores e interconectados de HMCs. 	[56]

Ano	Objetivo do estudo	Principais contributos para o avanço do conhecimento	Ref.
2019	Avaliar a resistência à compressão em pastas de CRMC com diferentes concentrações de resíduo de vidro.	<ul style="list-style-type: none"> • A cura por carbonatação acelerada de apenas duas horas revelou-se benéfica para as propriedades das pastas; • Parece existir uma relação ótima de conteúdo de MgO; 	[57]
2019	Investigar a formação e a influência de diferentes fases de HMCs no desenvolvimento da microestrutura de diferentes formulações de CRMC.	<ul style="list-style-type: none"> • A formação expansiva de HMCs levou a microestruturas mais densas; • A transição de Artinita para Hidromagnesita/Nesqueonita foi observada ao longo do tempo; • A formação inicial de uma densa camada de carbonato na superfície da amostra inibiu a difusão contínua de CO₂, dificultando o desenvolvimento de resistência. 	[58]
2020	Verificar o comportamento da carbonatação do CRMC e do cimento binário (MgO + cimento Portland) em uma simulação de exaustão industrial rica em CO ₂ .	<ul style="list-style-type: none"> • A Nesqueonita foi o principal produto formado nas pastas de CRMC; • A carbonatação do CRMC melhorou para RH de 98%; • A concentração de CO₂ determina a taxa de carbonatação; • Gases ácidos inibem os processos de carbonatação e hidratação do CRMC. 	[25]
2020	Verificar a influência de diferentes processos de cura de carbonatação acelerada em pastas de CRMC e em pastas binárias (MgO + resíduos da indústria da mineração).	<ul style="list-style-type: none"> • O teor de água desempenha um papel importante na cura por carbonatação acelerada; • As condições de cura exercem maior influência do que a substituição da Magnésia; • A resistência à compressão está relacionada ao processo de cura por carbonatação acelerada; 	[29]
2020	Avaliar o efeito da substituição do MgO por resíduo de vidro na resistência à compressão e no coeficiente de retenção de resistência durante a imersão em água de pastas de CRMC	<ul style="list-style-type: none"> • Parece existir uma relação ótima de conteúdo de MgO; • Períodos de imersão em água podem representar inicialmente perda de resistência, a qual pode ser recuperada ao longo do tempo de imersão. 	[30]
2020	Avaliar as propriedades de hidratação e carbonatação, bem como mecânicas e a durabilidade de compostos à base de CRMC.	<ul style="list-style-type: none"> • Ambiente com 20% de concentração de CO₂ são capazes de induzir a carbonatação rápida do MgO; • A taxa de carbonatação diminui para períodos de cura prolongados, podendo inclusive causar perda de resistência; • A cura por carbonatação acelerada auxiliou a reduzir consideravelmente a atividade corrosiva em vergalhões; 	[59]

Ano	Objetivo do estudo	Principais contributos para o avanço do conhecimento	Ref.
2020	Investigar a utilização de CO ₂ supercrítico (SCCO ₂) para acelerar a carbonatação de um composto à base de CRMC	<ul style="list-style-type: none"> • Verificou-se que o scCO₂ levou a um ganho de resistência extremamente rápido do composto; • O sequestro de CO₂ por scCO₂ foi três vezes maior do que em ambientes com 20% de CO₂; • As fases de carbonatação sob scCO₂ predominantes foram a Nesquehonita e a Hidromagnesita. 	[60]
2020	Investigar a resistência e o desenvolvimento microestrutural de sistemas de MgO e híbridos (MgO + micro sílica) em condições seladas e carbonatadas, com e sem inclusão de Hidromagnesita como sementes de nucleação	<ul style="list-style-type: none"> • Os sistemas de MgO dependem principalmente da conversão da Brucita em HMCs para o desenvolvimento de sua resistência, enquanto nos sistemas híbridos o gel M-S-H é a principal fonte de resistência; • A inclusão de Hidromagnesita proporcionou aumento na taxa e no grau de hidratação, principalmente nos sistemas híbridos, possibilitando a formação de microestruturas mais densas. 	[61]
2021	investigar a influência de diferentes concentrações de CO ₂ no desenvolvimento microestrutural e mecânico do CRMC.	<ul style="list-style-type: none"> • O aumento da concentração refletiu no aumento da precipitação de HMCs; • Maiores teores de CO₂ revelaram altas resistências iniciais e a formação de uma camada densa de HMC no exterior da amostra, ocasionando a limitações na difusão adicional de CO₂. • Menores concentrações de CO₂ exibiram resistências comparáveis com teores mais altos, destacando o potencial do uso de concentrações mais baixas; • A concentração de 10% de CO₂ proporciona melhor desempenho em períodos de 28 dias de cura. 	[62]

2.4. Principal composto reativo: Magnésia (MgO)

Pelo fato do CRMC depender do seu principal composto reativo, a Magnésia, este item da dissertação possui como objetivo o de apresentar informações básicas sobre o elemento Magnésio e seu óxido, bem como os principais métodos de produção e/ou obtenção da Magnésia, além de destacar as principais reservas de matérias-primas para obtenção da Magnésia e de apresentar as categorias da Magnésia.

2.4.1. Magnésio e Magnésia

A crosta terrestre é composta por aproximadamente 2% de magnésio (Mg), sendo esse o oitavo elemento mais abundante no globo e o terceiro em solução na água do mar [37]. O magnésio está também presente em mais de 60 minerais conhecidos, tanto em carbonatos, como a Magnesita (MgCO₃), em hidróxidos, como a Brucita [Mg(OH)₂],

como também em carbonatos hidratados, como a Nesquehonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [37], assim como em sulfatos e menos comumente em silicatos, como a Olivina [$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$] [63].

O elemento químico magnésio, de número atômico 12 e com três isótopos naturais, pertence ao grupo dos metais alcalino terrosos, grupo formado por berílio (Be), magnésio (Mg), cálcio (Ca), estrôncio (Sr), bário (Ba) e rádio (Ra), os quais são normalmente encontrados na natureza sob a forma de óxidos, como óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) [63].

Já o óxido de magnésio (MgO), amplamente conhecido como Magnésia, é formado a partir de um cátion de magnésio e um ânion de oxigênio, mantidos juntos por uma ligação iônica [37]. Seguidamente estão descritas algumas das propriedades da Magnésia [37]:

- Densidade: 3,58 g/ml
- Solubilidade em temperatura ambiente: $6,2 \text{ g} \times 10^{-6} \text{ g} / \text{H}_2\text{O g}$
- Ponto de fusão: $2827 \pm 30 \text{ }^\circ\text{C}$
- Estrutura: cristalina cúbica
- Massa molecular: 40,3 g/mol

A utilização do MgO é amplamente difundida ao redor do globo, principalmente em aplicações refratárias (87%), e o restante (13%) em diversas outras aplicações, como a agricultura e a construção civil [64]. O uso de MgO em aplicações refratárias consiste maioritariamente em aplicações na indústria siderúrgica (75%), bem como em aplicações na indústria do cimento (17%), sendo o restante (8%) utilizado em campos variados [64]. Embora seja possível produzir MgO de altíssima pureza (>99%), normalmente o pó de MgO disponível no mercado contém impurezas, tais como o óxido de cálcio (CaO) e a sílica (SiO_2) [65].

2.4.2. Métodos de produção/obtenção da Magnésia

Embora a Magnésia não seja encontrada naturalmente em grande escala, ela pode ser obtida em escala industrial 'sinteticamente' pela calcinação de minerais à base de magnésio, como a Magnesita (MgCO_3) (2-3), Brucita [$\text{Mg}(\text{OH})_2$], Bischofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e Dolomita [$\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$] com a ajuda de combustível fóssil ou 'naturalmente' por precipitação química da água do mar e salmouras [37,64,66] exigindo cal ou Dolima (CaO MgO) para produzir MgO; os quais também são produzidos com a ajuda de combustíveis fósseis [37]. Esses métodos de produção de Magnésia possuem uma grande

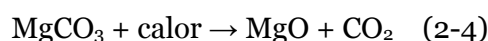
pegada de carbono, sendo cerca de duas vezes maior as emissões de CO₂ na fabricação de Magnésia reativa do que na fabricação de cimento Portland [14]. Por outro lado, menos tradicional, a Magnésia pode ser fabricada também a partir de silicatos de magnésio. Nesse aspecto, não há emissões de CO₂ em relação às matérias-primas, pois os silicatos de magnésio não contêm carbono aprisionado, como no caso da Magnesita (MgCO₃) [13]. Assim, essa tecnologia tem ganho cada vez mais a atenção da comunidade científica, uma vez que, teoricamente, seria possível manufaturar cimento carbono negativo à base de MgO (dado que a obtenção de MgO derivado desse tipo de rocha não emite CO₂, anteriormente mineralizado); embora essa tecnologia encontre-se ainda pouco desenvolvida [67], pois não existe, até o momento, um processo industrial que possa produzir Magnésia a partir de silicatos de magnésio de maneira energeticamente eficiente [13].



Com isso, para melhor compreender as diferenças dos processos de produção/obtenção da Magnésia, são descritos a seguir, resumidamente, alguns dos principais métodos.

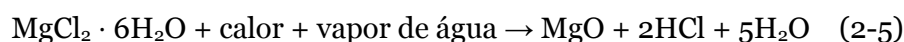
2.4.2.1. Magnésia de Magnesita

A produção de MgO derivado da Magnesita (MgCO₃) é realizada pela queima da matéria-prima (Magnesita) em um forno de elevada temperatura (>600 °C [34,37,64]), onde ocorre a separação do óxido de magnésio do dióxido de carbono. Essa reação química pode ser expressa da seguinte forma (2-4) [64].



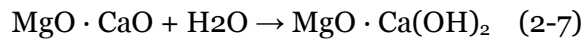
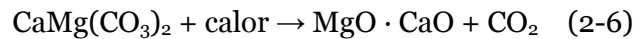
2.4.2.2. Processo Aman

O Processo Aman, desenvolvido por Joseph Aman, envolve a decomposição de cloretos de magnésio hidratado obtidos em salmouras, como a Bischofita (MgCl₂ · 6H₂O), em um forno, no qual é injetado vapor de água aquecido na faixa de temperatura de 95 a 900 °C. Esse processo é capaz de produzir, tanto MgO, como também Brucita [Mg(OH)₂], de altíssima pureza (> 99,0%). A reação química do Processo Aman pode ser expressa conforme a equação (2-5) [37].



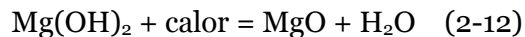
2.4.2.3. Processo de Steetley

O Processo de Steetley é capaz de obter MgO a partir da água do mar, assim como da dolomita [CaMg(CO₃)₂]. Desenvolvido pela Steetley Company, agora extinta, tal processo é relativamente simples e pode ser descrito como: (i) decomposição térmica da dolomita em um forno rotativo à temperaturas na faixa de 1350-1400 °C (2-6); (ii) hidratação da Dolima (2-7); (iii) reação química da MgO · Ca(OH)₂ com a água do mar (2-8); (iv) precipitação de MgO e Mg(OH)₂, onde SS significa a água do mar gasta no processo; (v) tratamento térmico do restante da Brucita com o intuito de obter MgO de alta pureza [66].



2.4.2.4. Magnésia de silicatos de magnésio

O processo de obtenção de Magnésia de silicatos de magnésio é um processo aquoso, o qual consiste na adição de ácido clorídrico (HCl) em uma fonte de silicato de magnésio, como serpentina (Mg₃Si₂O₅(OH)₄), dando origem ao cloreto de magnésio (2-9) [68]. A solução resultante é aquecida a 150 °C e o HCl é recuperado (2-10), sendo então adicionada água ao processo para que o MgCl₂ seja recuperado (2-11) e, por fim, o Mg(OH)₂ é tratado termicamente para obter-se o MgO (2-12) [68].



2.4.3. Reservas de Magnesita ao redor do mundo

Os depósitos de Magnesita são ocorrências naturais de concentrações de carbonato de magnésio com níveis de pureza de cerca de 90 a 95%, geralmente possuindo reservas superiores a vários milhões de toneladas de material explorável [37]. A estimativa global de reservas é de cerca de 13 bilhões de toneladas [37], sendo os países com as maiores reservas mundiais exibidos na Tabela 2-3.

Tabela 2-3 - Reservas de Magnesita ao redor do mundo [37]

País	Reservas (10 ⁶ Ton.)	
	Conhecidas	Estimadas
Austrália	91	109
Áustria	14	14
Brasil	41	59
China	345	780
Coreia do Norte	408	680
Espanha	9	27
Estados Unidos da América	9	13.6
Grécia	27	27
Índia	13	50
Outros	354	399
Rússia	589	622
Eslováquia	37	289
Turquia	59	145

Além dos depósitos listados na Tabela 2-3, a Magnesita também é encontrada no Paquistão e Sudão, em depósitos com reservas de menos de um milhão de toneladas (México, Irã, Filipinas, Austrália, Egito e na República da África do Sul) e em pequenos depósitos (Cuba, Noruega, Suécia, Polônia, Escócia, França, Itália, Quênia e Tanzânia) [37]. Os produtores dominantes de Magnesita são Coreia do Norte, China, Eslováquia, Turquia, Rússia, Áustria e Índia, que juntos representam 75% da produção mundial [37].

2.4.4. Categorias da Magnésia obtida por calcinação da Magnesita

Conforme definido pela Comissão Europeia, a Magnésia produzida pela Magnesita ($MgCO_3$) pode ser classificada em três categorias: (i) Magnésia sintetizada ou queimada (DBM); (ii) Magnésia calcinada cáustica (CCM); (iii) Magnésia fundida (FM) [64]. Por outro lado, alguns pesquisadores classificam o MgO em quatro categorias; são elas: (i) Magnésia levemente queimada (LBM); (ii) Magnésia queimada (HBM); (iii) Magnésia altamente queimada (DBM); e (iv) FM [37]. Nos dois casos, as diferenças entre os tipos de produtos de Magnésia são as características físico-químicas, os diferentes graus de pureza química e, principalmente, a temperatura de calcinação, sendo o MgO mais reativo quando produzido em baixas temperaturas [34,37,64]. Porém, quanto maior for a temperatura de calcinação, maior será a velocidade de decomposição da Magnesita [69]. A Tabela 2-4 resume as diferentes categorias de MgO em relação à temperatura de produção.

Tabela 2-4 - Temperatura de produção de óxido de magnésio (MgO)

Categoria	Temperatura de produção (°C)		Fonte
Levemente queimada, calcinada cáustica ou reativa	600	- 1300	[64]
	700	- 1000	[34]
	815.6	- 926.7	[37]
Queimada	1000	- 1400	[34]
	1315.6	- 1537.8	[37]
	1400	- 2000	[34]
Altamente queimada, sinterizada	1600	- 2200	[64]
		> 2800	[37]
Fundida		> 2800	[34,37,64]

Além disso, a Magnésia também pode ser classificada em três categorias devido ao seu grau de reatividade (Tabela 2-5) [70], podendo essa reatividade ser avaliada pelo Teste de Ácido Acético, o qual determina a reatividade da Magnésia por neutralização do ácido, levando em conta o tempo decorrido, em segundos, após a adição do ácido até o desenvolvimento da cor vermelha como [37].

Tabela 2-5 - Grau de reatividade da Magnésia [70]

Categoria	Grau de Reatividade	Tempo de neutralização (s)	Superfície específica (m²/g)	Fator de Aglomeração
I	Altamente reativa	< 30	> 60	< 1.5
II	Reatividade média	< 300	> 10	< 3.5
III	Pouco reativa	> 300	< 10	> 3.5

Para melhor compreender os métodos de calcinação da Magnésia, bem como as características do produto final, são apresentados a seguir os processos de obtenção de CCM, HBM, DBM e FM.

2.4.4.1. Magnésia calcinada cáustica

A Magnésia calcinada cáustica, também conhecida como Magnésia levemente queimada ou reativa, é produzida em temperaturas que variam de 600 a 1300 °C [34,37,64]. A CCM possui uma elevada área superficial específica, oferecendo um comportamento altamente reativo comparado ao demais tipos de MgO [64]. A CCM é Magnesita parcialmente desacidificada ou Mg(OH)₂ calcinada e geralmente ocorre na forma livre, como pó ou em pequenos pedaços [64]. As aplicações da CCM são variadas, podendo ser utilizada em catalisadores, na produção de borracha e papel, na remoção de dióxido de enxofre, em fertilizantes, na suplementação de rações para animais, como absorvente de contaminantes inorgânicos e orgânicos, bem como em ligantes de cimento [34].

2.4.4.2. Magnésia queimada

A Magnésia queimada é produzida em faixas de temperatura entre 1000 e 1538 °C, possuindo menor reatividade e área de superfície específica que a CCM e maior que a DBM e a FM [34,37]. As aplicações da HBM são normalmente voltadas ao MOC, MOS, MPC e à aditivos expansivos de Magnésia (MEA) [34].

2.4.4.3. Magnésia altamente queimada

A Magnésia altamente queimada, também conhecida como periclase e Magnésia sinterizada, é produzida em faixas de temperatura entre 1400 e 2800 °C [34,37]. Na DBM, observa-se um teor de cal na matéria-prima entre 2 e 35% e geralmente baixa concentração de SiO₂ [64]. O uso da DBM é concentrado em aplicações refratárias e em MPC [34].

2.4.4.4. Magnésia fundida

A Magnésia fundida é produzida por um processo de fusão em um forno elétrico a temperaturas superiores a 2800 °C [34,37,64]. A FM tem uma densidade mais alta que DBM, assim como o tamanho do cristal também é maior que o da DBM [64]. As aplicações da FM estão concentradas nos mercados de refratários e de isolamento elétrico [34].

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 CO₂, formando carbonatos estáveis [71]. Por ser um processo que depende de inúmeros fatores, tais como ambiente de cura e composição da mistura [17,72], 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 2-2); que a existência de um fluxo constante de CO₂ sob concentração controlada, e a cura pressurizada (Figura 2-3); a qual permite fornecer altas concentrações de CO₂ sob uma pressão superior à atmosférica [17].

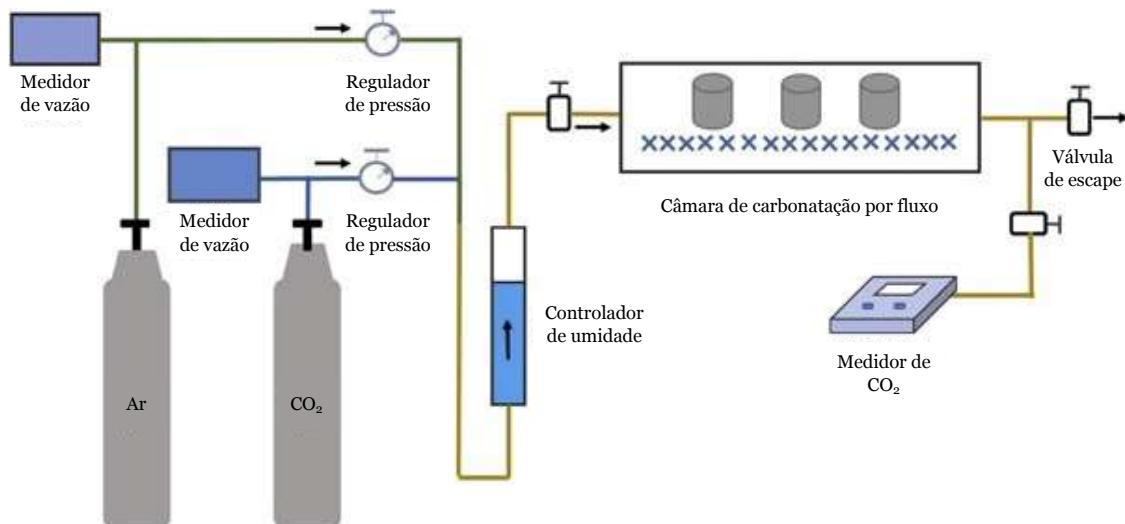


Figura 2-2 – Exemplo de um esquema de processo de cura por fluxo constante de CO₂ [25 (Adaptado)].

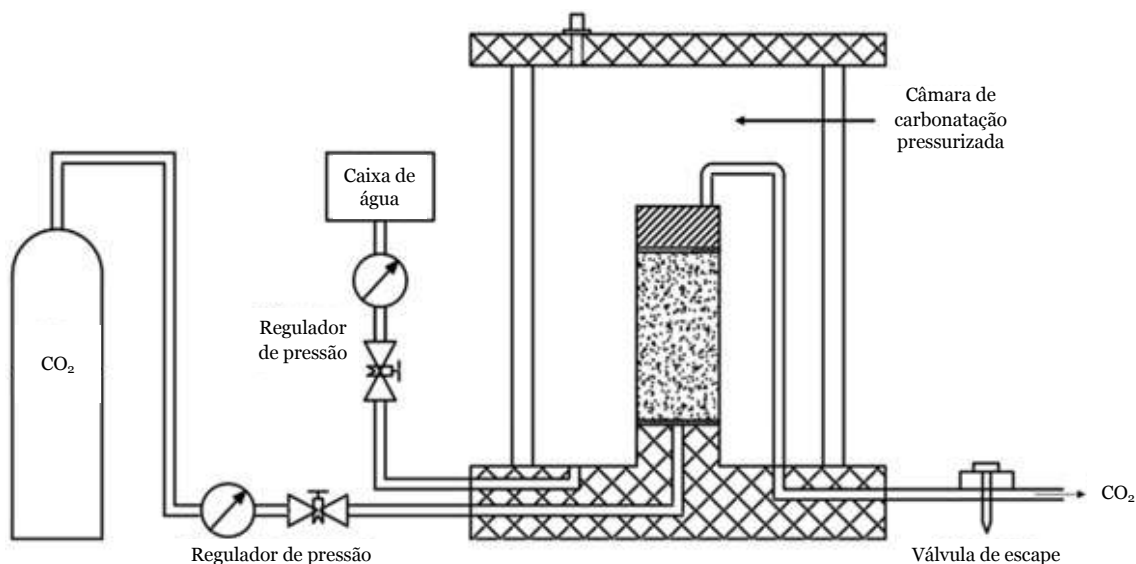


Figura 2-3 – Exemplo de um esquema de processo de cura por CO₂ pressurizado [24 (Adaptado)].

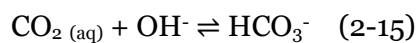
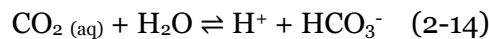
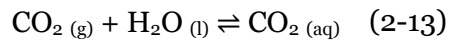
2.5.2. Mecanismo da cura por carbonatação acelerada

O processo de cura por carbonatação acelerada pode ser dividido em três etapas principais, as quais podem ocorrer simultaneamente: (i) a dissolução do CO₂; (ii) a hidratação; e (iii) a carbonatação [17]. Em vista disso, são apresentadas a seguir 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.

2.5.2.1. Dissolução do CO₂

A dissolução de CO₂ na água é um processo natural envolvendo uma reação heterogênea entre as fases gasosa e líquida [73]. Nesse processo, os carbonatos e bicarbonatos podem

formar complexos, bem como pares de íons com metais alcalino terrosos, tais como Ca^{2+} e Mg^{2+} [73]. Tal processo de dissolução do CO_2 inicia-se quando as moléculas de CO_2 entram em contato com a água (2-13); assim, as moléculas de CO_2 dissolvidas na água tendem a reagir com as moléculas de H_2O (2-14) e com os íons livres de OH^- (2-15)[73–75]. Posteriormente, ocorre a segunda fase de dissociação, a qual dá origem ao CO_3^{2-} (2-16) [76].

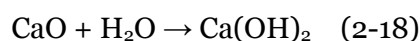
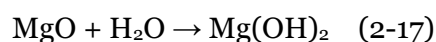


Além disso, observa-se que, em meios onde o valor de pH é mais elevado, a reação de solvatação (2-15) é predominante sobre a reação de hidratação (2-14) de CO_2 ; assim, à medida que o meio se torna mais ácido, passa a ocorrer um aumento na reação de hidratação, tornando-se a reação predominante quando o pH do meio atinge um valor menor ou igual a sete valores [74].

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 [17].

2.5.2.2. Hidratação dos óxidos de cálcio e de magnésio

O processo de hidratação do MgO inicia-se quando as partículas ricas em MgO (Figura 2-4a) 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 (2-17) [6,16,27,50,58]. Semelhantemente, o processo de hidratação do CaO inicia-se quando partículas ricas em CaO (Figura 2-4b) 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 (2-18)[73].



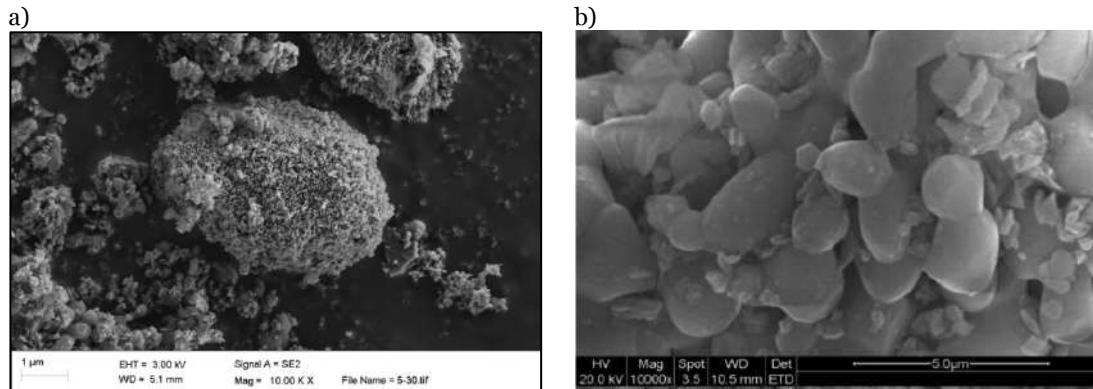
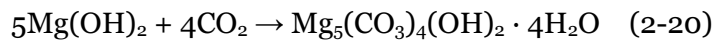
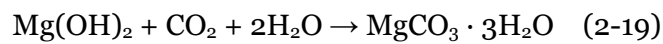


Figura 2-4 – Imagem SEM de partículas de (a) MgO [77] e de (b) CaO [78].

2.5.2.3. Carbonatação dos hidróxidos de cálcio e de magnésio

Quando submetida a condições ótimas de cura por carbonatação acelerada, a Brucita (Figura 2-5a) tende a ser convertida em HMCs, tais como a Nesqueonita (Figura 2-5b) (2-19), a Hidromagnesita (Figura 2-5c) (2-20), e a Dipingita (Figura 2-5d) (2-21) [6,16,27,50,58], sendo a formação deles igualmente influenciada por diversos fatores, tais como temperatura [79], umidade relativa [25,27] e grau de reatividade do óxido de magnésio [50].



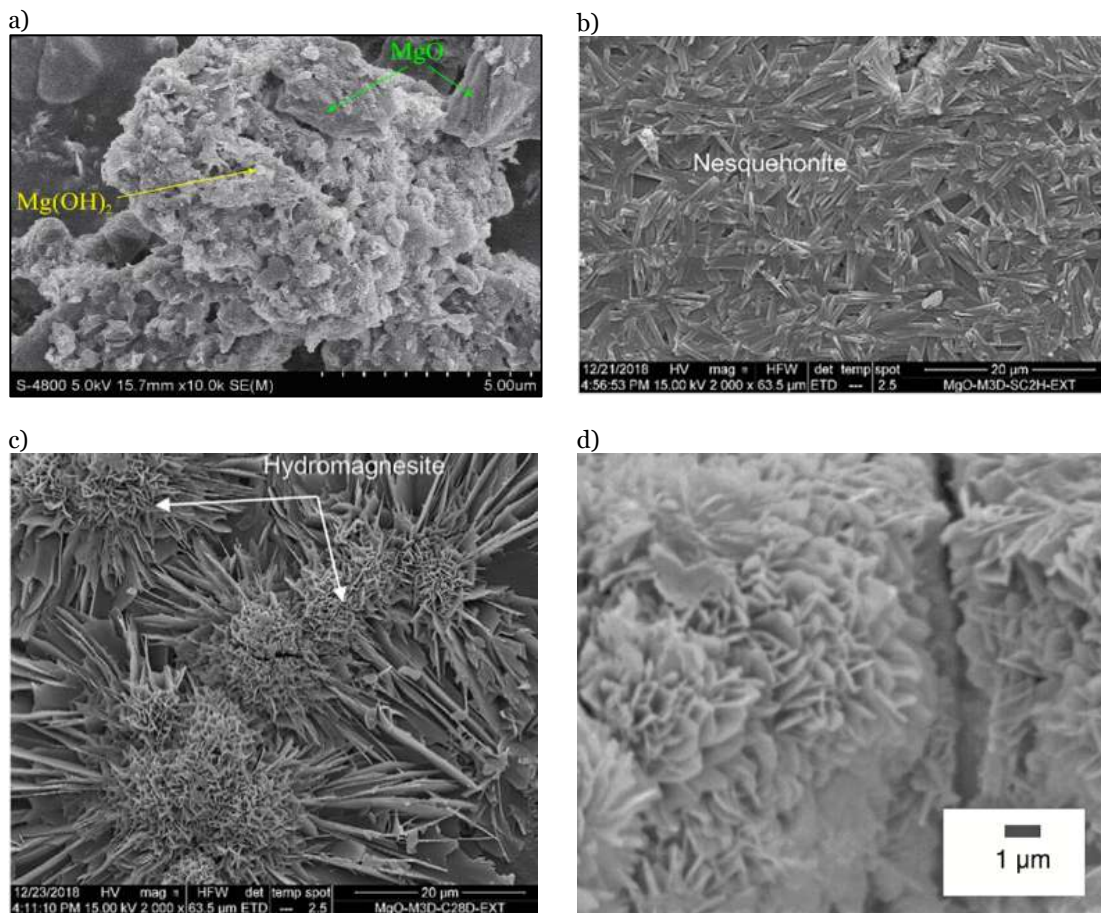
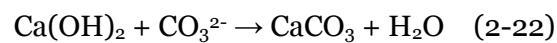


Figura 2-5 – Imagem SEM de (a) partícula de MgO envolvida por cristais de Brucita [69], (b) cristais de Nesqueonita [60], (c) cristais de Hidromagnesita [60], e (d) cristais de Dipingita [50].

Diferentemente da Brucita, a Portlandita (Figura 2-6a) pode ser convertida em polimorfos de carbonatos de cálcio (2-22) [71], como, por exemplo, aragonita (Figura 2-6b), vaterita (Figura 2-6c) e calcita (Figura 2-6d) [80–82], 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+} [80].



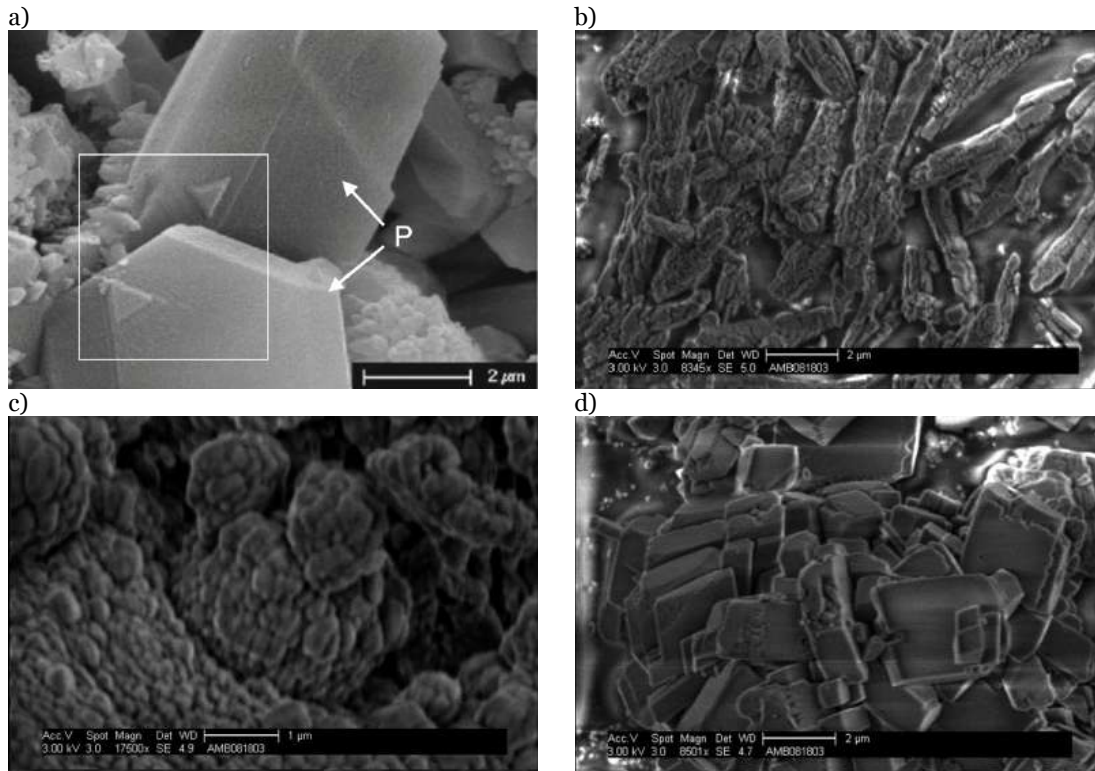


Figura 2-6 – Imagem SEM de (a) Portlandita com alguns cristais de calcita precipitados [83], (b) cristais de aragonita [81], (c) cristais de vaterita [81] e (d) cristais de calcita [81].

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 [17]. Assim sendo, o processo de hidratação deve buscar consumir o máximo possível de CaO e MgO para a formação de Portlandita e Brucita, respectivamente, os quais poderão, se expostos a condições ótimas de carbonatação, ser totalmente convertidos em carbonatos de cálcio e HMC [17]. Adicionalmente, o processo de carbonatação da Magnésia pode ser observado, de forma resumida, na Figura 2-7.

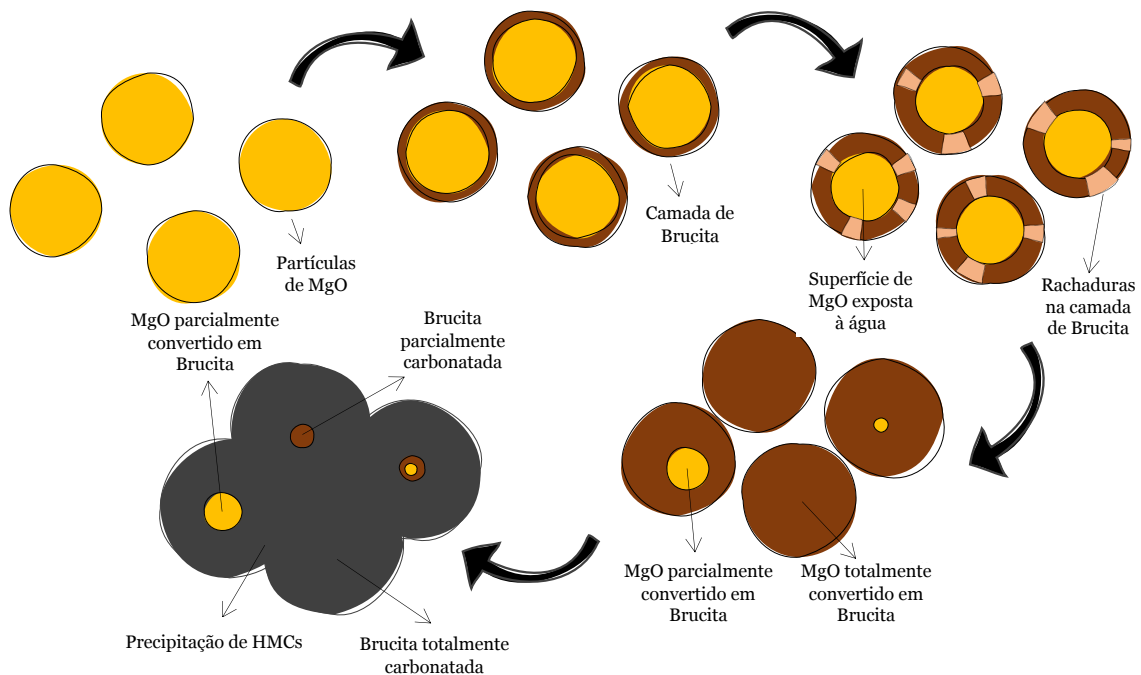


Figura 2-7 – Ilustração esquemática do processo de carbonatação da Magnésia [17 (Adaptado)].

2.5.3. Fatores que influenciam a cura por carbonatação acelerada

Existem diversos fatores que exercem influência na cura por carbonatação acelerada, os quais podem determinar tanto o sucesso como o fracasso desse tipo de tecnologia [17]. Assim, neste estudo são apresentados os fatores definidos em [17], os quais são divididos em dois grandes grupos: (i) Condições de exposição à cura por carbonatação acelerada; e (ii) Propriedades dos materiais e composição da mistura [17].

2.5.3.1. Condições de exposição à cura por carbonatação acelerada

2.5.3.1.1. Concentração de CO_2 e pressão parcial

A concentração de CO_2 desempenha um papel relevante na reação de carbonatação do CRMC, uma vez que maiores concentrações tendem a facilitar o processo de carbonatação, bem como altos níveis de CO_2 tendem a aumentar a taxa de carbonatação [32]. Porém, para períodos de cura mais longos, foram encontradas evidências de que a concentração de CO_2 passa a ser um fator não limitante na eficiência da carbonatação da Magnésia [27]. Nesse contexto, ambientes com baixa concentração de CO_2 (por exemplo, até 20%) exigem um tempo de exposição mais prolongado (por exemplo, pelo menos 7 dias) para atingir um alto grau de carbonatação [25].

Materiais à base de CRMC quando submetidos a cura por carbonatação acelerada com concentração de 20% podem demonstrar de seis a doze vezes mais resistência que aqueles submetidos a concentrações de nível de CO_2 ambiente pelo mesmo período de tempo [49,50]. Já quando comparado o tempo necessário para atingir a mesma resistência,

CRMC expostos à cura com concentração de 100% podem alcançar em 24 horas a mesma resistência do que aqueles curados sob 10% de concentração de CO₂ conseguem atingir em 7 dias [25]. Observou-se ainda que, quanto maior for a concentração de CO₂, maior será a precipitação de HMCs, os quais colaboram para a densificação da microestrutura [25,27,49,50].

Embora muitos estudos recentes estejam utilizando a cura de carbonatação por fluxo constante [16,25,61,52–56,58–60], a pressão parcial mais elevada tende favorecer o progresso da reação de carbonatação do CRMC e, com isso, proporcionar maiores resistências [23]. Tal fenômeno está relacionado à difusão, sob alta pressão, de CO₂ na matriz de cimentícia antes que os poros sejam fechados pela precipitação de carbonatos [84,85]. Porém, o aumento da pressão parcial pode causar fissuras devido à expansão volumétrica dos produtos formados durante a cura por carbonatação acelerada [86].

Por outro lado, a cura da carbonatação tem se mostrado viável em condições de fluxo constante, onde uma gama abundante de HMCs pode ser obtida, tornando o CRMC um material promissor para captura e armazenamento de CO₂ diretamente de exaustores industriais [25].

2.5.3.1.2. Temperatura de cura

A temperatura do ambiente de cura por carbonatação acelerada exerce influência na solubilidade do CO₂ na água, a qual é reduzida conforme a temperatura aumenta [87]. Tem também influência na taxa de hidratação da Magnésia, a qual aumenta em temperaturas mais elevadas [37,78]; bem como na velocidade em que as reações químicas acontecem, sendo mais rápidas à medida que a temperatura aumenta também [79,88]. Além disso, a temperatura também influencia o tipo de carbonato de magnésio formado, favorecendo a formação de Nesquehonita para temperaturas de cura igual ou inferior a 20 °C e de outros HMCs além da Nesquehonita, como Giorgiosita e Hidromagnesita para temperaturas superiores a 40 °C [79].

2.5.3.1.3. Período de cura

O período de cura por carbonatação acelerada influencia significativamente o ganho de resistência em materiais à base de CRMC [23,58]; observando-se um ganho rápido de resistência inicial, seguido por uma diminuição nas taxas de reações de hidratação e carbonatação ao longo do período de cura [58,61]. Para períodos mais longos de cura, verifica-se uma taxa de acréscimo de resistência menor [58,61], provavelmente devido à redução da porosidade causada pelo preenchimento dos poros por carbonatos de

magnésio recém-formados, que, por sua vez, tendem a dificultar a difusão de CO_2 na matriz cimentícia [53].

Por outro lado, também se observa-se uma perda de resistência em períodos prolongados de cura [24,53,59,86]. Tal fenômeno pode estar relacionado com a expansão volumétrica da Magnésia durante processo de hidratação e carbonatação [24,53,86] e/ou com a distribuição irregular de HMCs [59].

2.5.3.1.4. Umidade relativa

Baixos níveis de umidade relativa (RH) (por exemplo, 30%) podem não apresentar alterações de massa em MgO e/ou Mg(OH)_2 , independentemente da temperatura e também da concentração de CO_2 sob a qual o material à base de CRMC é submetido [79], uma vez que a cura em ambientes secos não favorece a hidratação da Magnésia, inibindo a subsequente carbonatação [27].

Por outro lado, para níveis médios de RH (ou seja, 60%), a Magnésia tende a ser lentamente convertida em Brucita [79], enquanto que, em níveis de RH muito altos (ou seja, aproximadamente 100%), pode ser alcançada a conversão total de MgO em Mg(OH)_2 , em ambos os casos, independentemente da concentração de CO_2 [79]. Dessa forma, ambientes com níveis médios a muito altos de umidade relativa contribuem para o progresso da carbonatação [27].

Além disso, notou-se que a formação de Nesquehonita é favorecida em relação à Dipingita em um ambiente de cura de alto nível de umidade relativa, ao passo que a formação de Hidromagnesita e Dipingita tem melhor desempenho em relação à Nesquehonita em um ambiente de cura de baixo nível de umidade relativa, sendo tal comportamento relacionado com o teor de água na composição química da Nesquehonita (39,1%); a qual é cerca de duas vezes a da Hidromagnesita (19,3%) e da Dipingita (22,3%) [27].

2.5.3.2. Propriedades dos materiais e composição da mistura

2.5.3.2.1. Conteúdo de Magnésia e cal virgem

A resistência mecânica do CRMC está relacionada ao conteúdo de Magnésia na mistura [30,55,57,86], atingindo valores mais altos para teores mais elevados deste composto reativo devido à um nível maior de precipitação de HMCs [86]; os quais tornam a estrutura mais densa [55]. No entanto, parece existir um teor ideal máximo de Magnésia, fazendo com que os CRMC experimentem perda de resistência mecânica após atingir certo nível de Magnésia na mistura [30,57,86]. Sendo esse comportamento normalmente

atribuído ao surgimento de microfissuras ocasionadas pela excessiva expansão de volumétrica no processo de formação da Brucita [86] ou ao efeito de empacotamento de partículas entre os materiais utilizados [30,57].

A presença de cal virgem e Portlandita, pode induzir a formação de calcita magnésiana [(Ca, Mg) CO₃], bem como de calcita, sendo sua formação relacionada à razão Mg/Ca, onde, quanto menor for a razão, mais calcita magnésiana e calcita podem ser precipitadas na matriz cimentícia [23], influenciando os produtos de carbonatação formados [50]. Dessa forma, quanto maior razão entre os produtos hidratados [Mg(OH)₂/Ca(OH)₂], melhor o desenvolvimento de propriedades mecânicas, uma vez que os espaços são melhor preenchidos por HMCs [48]. Assim, quanto maior a razão molar Mg/Ca, maior a resistência à compressão esperada [23].

2.5.3.2.2. Conteúdo de água na mistura

O teor de água na mistura representa um fator chave na formação de HMCs, uma vez que a água compreende parte da estrutura molecular destes [23], sendo o controle deste fator muito importante, pois tanto baixos como altos teores de água na mistura não favorecem o processo de carbonatação da Magnésia [49].

Um baixo teor de água torna ineficiente o fornecimento de CO₂ dissolvido para o processo de carbonatação da Brucita [24,28] e dificulta a lixiviação do Mg²⁺ [24], não colaborando para uma carbonatação contínua [27]. No entanto, as misturas com baixo teor de água tendem a ter um melhor desempenho mecânico quando submetidas a curas por carbonatação acelerada em períodos mais curtos [27].

Por outro lado, o teor excessivo de água combinado com um ambiente de umidade elevada tende a diminuir a eficiência da carbonatação, pois dificulta a difusão e infiltração de CO₂ na matriz cimentícia [24,26]. O teor excessivo de água diminui a taxa de precipitação de HMCs [27] e, conseqüentemente, resulta no desenvolvimento de resistência mais lento [26], exigindo períodos mais longos de cura por carbonatação acelerada [27]. No entanto, o conteúdo extra de água útil promove a continuação dos processos de hidratação e carbonatação ao longo do tempo, podendo assim resultar em resistências finais mais elevadas [53].

2.5.3.2.3. pH da mistura

O pH da mistura tende a afetar o desenvolvimento de materiais à base de CRMC de diferentes formas. Para pH superior a 7 a taxa de dissolução do MgO aumenta significativamente [89], bem como a taxa de carbonatação é radicalmente melhorada,

uma vez que a dissociação do bicarbonato é favorecidos em meios de pH mais elevado [90]. Entretanto, o pH elevado reduz o grau de hidratação das partículas de MgO [56], inibindo a formação de HMC. Assim, misturas com pH inicial mais alto tendem a apresentar mais Magnésia não hidratada e menos Brucita não carbonatada [56].

Por outro lado, o pH baixo, embora aumente a taxa de hidratação do CO₂ [74], passa a limitar a sua dissolução na solução, inibindo ou limitando a continuação da carbonatação [56,90]. Além disso, em ambientes de pH mais baixos, mais íons de Mg²⁺ tendem a estar disponíveis, ocasionando um aumento nas reações de carbonatação da mistura [23]. Assim, misturas de pH inicial mais baixo tendem a apresentar menos Magnésia não hidratada e mais Brucita não carbonatada [56].

2.5.3.2.4. Tipo de agregado utilizado na mistura

O tipo de agregado utilizado nas misturas de CRMC pode afetar o desenvolvimento mecânico delas, pois o agregado apresenta diferentes porosidades, o que pode levar a diferentes níveis de absorção de água, desta forma afetando a disponibilidade de água livre, necessária para a hidratação e carbonatação da mistura [49]. Além disso, a própria resistência natural dos agregados utilizados na mistura pode influenciar na resistência à compressão final dos materiais projetados [49].

2.5.3.2.5. Aditivos

O uso de alguns aditivos, como bicarbonato de sódio [56,91], cloreto de sódio [56], acetato de magnésio [54,59,92], ácido clorídrico e hexametáfosfato de sódio [52] foram relatados como afetando positivamente as reações em materiais à base de CRMC.

O bicarbonato de sódio (NaHCO₃) age como um agente elevador de pH, assim tende a potencializar as concentrações de Mg²⁺ e CO₃²⁻, o que aumenta a taxa de dissolução de CO₂, fornecendo mais CO₃²⁻ - dissolvido nos poros da matriz cimentícia, levando a uma taxa mais elevada de precipitação de HMCs em idades precoces [91].

O uso de bicarbonato de sódio e de cloreto de sódio pode acelerar a dissolução do CO₂ devido ao incremento do pH inicial, conferindo um alto grau de carbonatação e colaborando no desenvolvimento das propriedades mecânicas [56], pois tendem a aprimorar a morfologia dos HMCs formados, os quais exibem notável aprimoramento nas dimensões dos cristais, tornando a matriz mais densa [91].

O acetato de magnésio [Mg(CH₃COO)₂] age como um agente de hidratação, podendo aumentar significativamente a taxa de hidratação inicial do MgO, o que tende a colaborar também com o aumento da taxa de carbonatação [92], resultando em materiais com

melhores propriedades mecânicas devido à presença de cristais maiores e bem conectados, tornando mais densa a matriz de HMCs formada [54].

A adição de ácido clorídrico (HCl) como agente de hidratação e/ou de hexametáfosfato de sódio (NaHMP) como agente dispersante tende a representar melhorias nas propriedades mecânicas [52]. O agente de hidratação favorece a precipitação da Brucita, por sua vez potencializando a taxa de carbonatação [52]. O agente dispersante atua como agente redutor do teor de água na mistura, resultando em uma microestrutura cuja difusão de CO₂ ocorre mais rapidamente, proporcionando, assim, a formação de uma matriz mais densa, ocorrendo uma maior precipitação de HMCs de dimensões maiores [52].

2.5.3.2.6. Substituição parcial de Magnésia nas formulações

A substituição parcial de Magnésia por outros materiais ricos em magnésio, como Brucita [26], Dipingita [8], Hidromagnesita [61], Serpentina e talco [26], tem sido avaliada, bem como por resíduos, tais como escória de alto-forno granulada moída (GGBS) [26], cinzas volantes pulverizadas (PFA) [27,28], resíduo da mineração [29], e resíduos residenciais [30].

Nesse contexto, a utilização de Brucita levou à formação de matrizes mais densas de Hidromagnesita/Dipingita, proporcionando ganho de resistência à compressão [26]. Já o uso de Dipingita revelou-se benéfico na redução da porosidade do material, resultando na formação de densas camadas de Nesquehonita, as quais proporcionaram um acréscimo na resistência final à compressão [8]. Enquanto que a utilização de Hidromagnesita como sementes de nucleação tende a favorecer a precipitação de HMCs, resultando em um ganho de resistência, o qual é principalmente observado em materiais que foram submetidos a períodos de cura por carbonatação acelerada por períodos de até 3 dias [61]. O uso de Serpentina mostrou-se promissor e pode vir a ser um dos substitutos mais viáveis ao MgO nos materiais baseados em CRMC [26]. Por sua vez, o talco demonstrou capacidade de potencializar as reações de hidratação e carbonatação devido a sua estrutura cristalina, que contém folhas de Brucita entre as folhas de sílica, promovendo a formação de uma densa rede de Nesquehonita [26]. Além disso, o talco pode trazer benefícios econômicos e ambientais devido ao seu menor valor comercial e à ocorrência comum de silicatos de magnésio em todo o mundo [26].

O uso de resíduos, como a GGBS, utilizado como substituto de Magnésia, pode representar uma economia substancial de custos e reduzir a pegada de carbono dos materiais formados [26]. Porém, tal substituição deve ser cuidadosamente estudada,

uma vez que foi observado que a medida que a concentração de GGBS aumenta, os produtos finais tendem a apresentar resultados de resistência inferiores, uma vez que a carbonatação do MgO tende a ser mais rápida que a da GGBS [26]. Em outro estudo, utilizando PFA, notou-se que o nível de substituição de Magnésia pode influenciar em outros parâmetros, como o teor de água. Nesse caso, a PFA reduz a quantidade de água necessária na mistura, além de diminuir o teor final de Magnésia hidratada devido à presença de CaO no PFA, o que resulta em uma redução na solubilidade de Magnésia pela formação e coexistência de Portlandita e Brucita [27]. Por outro lado, a PFA tende a aumentar a taxa de carbonatação da Magnésia, refletindo no ganho de resistência à compressão [27]. Além disso, pastas à base de CRMC contendo 50% em peso de resíduos minerais como substituição de Magnésia apresentaram resistências à compressão semelhantes a pastas contendo apenas Magnésia. [29]. Comportamento similar foi observado em pastas contendo até 50% em peso de MgO em substituição ao pó de vidro, as quais apresentaram resistências à compressão semelhantes às pastas contendo apenas Magnésia [30].

Assim, pastas contendo apenas Magnésia, ou mesmo alto teor, podem representar um desperdício de composto reativo, devido ao rápido desenvolvimento de uma densa matriz cimentícia carbonatada, a qual pode dificultar a difusão do CO₂ após o fechamento dos poros, desta forma inibindo o desenvolvimento de resistência e impossibilitando que parte da Magnésia possa ser convertida em HMCs [17].

2.5.3.2.7. Porosidade da mistura

Uma mistura ideal deve buscar um equilíbrio onde o material fresco, quando exposto à cura por carbonatação acelerada, possa ser permeável o suficiente para permitir uma alta difusão de CO₂ em seus poros e possa ser capaz de formar uma matriz cimentícia sólida [53].

Um material com alta porosidade tende a facilitar a intrusão de CO₂ dissolvido até seu núcleo, impactando positivamente na taxa de carbonatação [16,93] e no desenvolvimento e formação de HMCs [16,27], sendo a carbonatação da Brucita facilitada em materiais altamente porosos [28]. Por outro lado, devido à formação de uma microestrutura mais densa e expansível de HMCs, parece existir uma relação direta entre a resistência final do material à base de CRMC e o desenvolvimento de sua porosidade/densidade ao longo do período de cura por carbonatação acelerada [53].

2.5.3.2.8. Características geométricas do produto

As características geométricas do produto à base de CRMC tendem a definir o progresso da carbonatação da Magnésia, uma vez que, em materiais mais espessos, a carbonatação tende a proceder melhor em curtos períodos de cura, podendo alcançar níveis de carbonatação semelhantes, tanto em pontos profundos quanto em camadas superficiais [53]. Já em materiais mais finos tendem a apresentar níveis de carbonatação muito mais elevados, principalmente em períodos mais longos de cura [53]. Tal fenômeno pode estar relacionado à evolução da morfologia dos HMCs, de modo que, quando expostos à condições de cura por carbonatação acelerada por períodos prolongados, tendem a tornar a matriz mais densa, reduzindo os poros interconectados [53], podendo assim inibir a carbonatação em pontos mais profundos do material [58].

Além disso, o índice de adsorção de CO₂ é amplamente impactado pela área superficial do produto, o qual tende a adsorver mais CO₂ quanto maior for a área superficial do material [58].

2.5.3.3. Resumo das ações e efeitos dos fatores de influência da cura por carbonatação acelerada.

Como foi verificado, a carbonatação da Magnésia é controlada por diversos fatores, os quais exercem influências significativas e podem determinar o sucesso ou fracasso na confecção de materiais desta tecnologia. Assim, a Tabela 2-6 apresenta um resumo das ações/efeitos destes fatores, a qual consiste em uma adaptação de [17].

Tabela 2-6 – Resumo da ação e dos efeitos dos principais fatores de influência na cura por carbonatação acelerada [17 (Adaptado)]

Fator de influência	Ação/efeito
Concentração de CO ₂ e pressão parcial	<ul style="list-style-type: none">• Alta concentração de CO₂ e cura pressurizada requerem períodos de cura mais curtos;• Baixa concentração de CO₂ e cura por fluxo constante exigem períodos de cura prolongados.
Temperatura de cura	<ul style="list-style-type: none">• Influencia o tipo de HMCs formados;• Temperaturas mais altas são benéficas para a hidratação da Magnésia;• Temperaturas mais altas diminuem a solubilidade do CO₂ na água e afetam negativamente a precipitação dos HMCs.
Período de cura	<ul style="list-style-type: none">• Períodos de cura mais curtos podem causar um desenvolvimento ineficiente da resistência;• Períodos de cura mais longos podem levar à perda de resistência;• A taxa de ganho de resistência diminui ao longo do período de cura;• A formação de HMCs prossegue enquanto as condições favoráveis de carbonatação permanecerem.

Fator de influência	Ação/efeito
Umidade relativa	<ul style="list-style-type: none"> • Controla o tipo de HMCs formados; • Ambientes secos prejudicam a formação e a carbonatação da Brucita; • Ambientes úmidos exibem maiores níveis de formação de HMCs e menos Brucita não carbonatada.
Conteúdo de Magnésia e cal virgem	<ul style="list-style-type: none"> • O conteúdo de Magnésia e cal virgem mais elevado pode representar, até certo limite, resultados de resistência mais altos; • O aproveitamento total da Magnésia incluída nos materiais baseados em CRMC ainda precisa ser superado; • A reatividade de Magnésia e sua pureza estão diretamente ligadas à sua origem e ao histórico de calcinação.
Conteúdo de água na mistura	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo teor de água limita a hidratação da Magnésia; • Um alto conteúdo de água limita a difusão de CO₂; • Teores de água mais altos são indicados para períodos de cura prolongados
pH da mistura	<ul style="list-style-type: none"> • O pH elevado reduz a hidratação da Magnésia; • O pH baixo limita a difusão de CO₂.
Tipo de agregado utilizado na mistura	<ul style="list-style-type: none"> • Podem afetar outros fatores.
Aditivos	<ul style="list-style-type: none"> • Podem alterar o pH da mistura; • Podem melhorar a quantidade e morfologia dos HMCs formados.
Substituição parcial de Magnésia nas formulações	<ul style="list-style-type: none"> • Pode reduzir custos e impactos ambientais; • Pode impactar em outros fatores; • Pode afetar os produtos formados.
Porosidade da mistura	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa porosidade inibe a difusão de CO₂; • Alta porosidade pode levar a materiais menos resistentes.
Características geométricas	<ul style="list-style-type: none"> • Elevadas áreas de superfície tendem a adsorver mais CO₂; • Espessuras mais finas facilitam a difusão do CO₂ no núcleo dos materiais.

2.6. Quantificação do CO₂ adsorvido

2.6.1. Métodos de quantificação do CO₂ adsorvido

A quantificação teórica de CO₂ adsorvido em materiais cimentícios pode ser calculada com base na equação de Steinour (2-23) [94], a qual foi posteriormente modificada por Huntzinger (2-24) [71]. 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 [71]. Além disso, a fórmula também contempla o efeito negativo na carbonatação do carbonato de cálcio, do óxido sulfúrico e do cloreto de potássio [71]. 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 [95].

$$\text{TCO}_2 (\%) = 0.785(\text{CaO} - 0.7\text{SO}_3) + 1.09\text{Na}_2\text{O} + 0.93\text{K}_2\text{O} \quad (2-23)$$

$$\begin{aligned} \text{TCO}_2(\%) = & 0.785(\text{CaO} - 0.56\text{CaCO}_3) - 0.7\text{SO}_3 + \\ & + 1.091\text{MgO} + 0.71\text{Na}_2\text{O} + 0.468(\text{K}_2\text{O} - 0.632\text{KCl}) \end{aligned} \quad (2-24)$$

Já o grau de carbonatação (DCO_2) pode ser estimado pela fórmula de Shi (2-25), a qual consiste na razão do CO_2 adsorvido ($\text{CO}_{2\text{ad}}$), em um determinado material cimentício, pela quantificação teórica de adsorção de CO_2 por este mesmo material [96].

$$\text{DCO}_2 = \text{CO}_{2\text{ad}}(\%) / \text{TCO}_2(\%) \quad (2-25)$$

Desse modo, as principais técnicas de medição aplicadas atualmente para determinar a quantidade de CO_2 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 coulométrica [97].

2.6.1.1. Alteração da massa

2.6.1.1.1. Ganho de massa da amostra

Neste método, para a realização do cálculo da quantidade de CO_2 adsorvido (2-26) é necessário realizar a medição da massa do material antes e depois da cura de CO_2 , bem como a da água evaporada durante o processo de carbonatação acelerada, a qual é resultante do teor de umidade na amostra [97].

$$\text{CO}_{2\text{ad}}(\%) = [(M1 + M_{\text{H}_2\text{O}} - M2) / M_c] \cdot 100\% \quad (2-26)$$

Onde: M1 é a massa do material após a cura por carbonatação acelerada; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ é a massa de água; M2 é a massa do material antes da cura por carbonatação acelerada; e M_c é a massa do ligante do material.

2.6.1.1.2. Alteração da massa total

Este método consiste em medir a massa da câmara de carbonatação acelerada sob vácuo antes e após o processo de cura, contendo o material a ser carbonatado [97]. Entretanto, este método requer uma calibração, onde um material, de mesmo volume do material a ser utilizado na quantificação do CO_2 adsorvido e ao mesmo tempo inerte ao CO_2 , é utilizado para calcular a massa residual [97]. Desse modo, o CO_2 adsorvido pode ser estimado de acordo com (2-27) [97].

$$\text{CO}_2\text{ad}(\%) = [(M_1 - M_2) / M_c] \cdot 100\% \quad (2-27)$$

Onde: M1 é a massa do conjunto câmara de carbonatação mais o material após a cura por carbonatação acelerada; M2 é a massa residual; e Mc é a massa do ligante do material.

2.6.1.1.3. Alteração da massa de CO₂

Esta metodologia consiste em calcular a quantidade de CO₂ adsorvido por um determinado material, tendo como base as medições da massa de CO₂ introduzida no início da cura por carbonatação acelerada e da massa de CO₂ retirada da câmara de carbonatação após a cura [97]. Desse modo, o CO₂ adsorvido pode ser estimado de acordo com (2-28) [97].

$$\text{CO}_2\text{ad}(\%) = [(M_1 - M_2) / M_c] \cdot 100\% \quad (2-28)$$

Onde: M1 é a massa de CO₂ introduzido na câmara; M2 é a massa de CO₂ retirado da câmara; e Mc é a massa do ligante do material.

2.6.1.2. Densitometria gama

Este método permite registrar o processo de carbonatação de materiais, monitorando a evolução de sua densidade em função da profundidade e do tempo, uma vez que o aumento da densidade pode estar relacionado à adsorção de CO₂ [97]. Desse modo, a densidade é calculada de acordo com (2-29) [97]. Assim, a quantidade de CO₂ adsorvido pelo material corresponde à variação da sua densidade durante o processo de cura por carbonatação acelerada [97].

$$\rho = (-1)/(\mu \cdot l) \cdot \ln(N / N_0) \quad (2-29)$$

Onde: ρ é a densidade do material (kg/m³); μ é o coeficiente de adsorção do material, conforme o Escritório Nacional de Padrões dos EUA; l é a espessura do material; N₀ é o número de fótons incidentais no ar; N é o número de fótons incidentais através do material.

2.6.1.3. Teste de ignição

2.6.1.3.1. Ignição por forno

Em tal teste, o material, de massa conhecida é submetido à um processo de três etapas, as quais consistem em: (i) secagem do material a uma temperatura de 350 °C, com a remoção da água livre e da água combinada; (ii) aquecimento do material à temperatura

de 520 °C para remoção da água não evaporável de alguns produtos de hidratação; e (iii) aquecimento do material à temperatura de 1000 °C [97]. Em todas as etapas ocorre a medição da massa. Assim, é possível estimar a quantidade de CO₂ adsorvido pelo material conforme (2-30) [97].

$$\text{CO}_{2\text{ad}}(\%) = ((M_1 - M_2 - M_3) / M_c) \cdot 100\% \quad (2-30)$$

Onde: M₁ é a massa do material após ser submetido à etapa ii; M₂ é a massa do material após ser submetido à etapa iii; M₃ é a massa do conteúdo inicial de CO₂ no material não carbonatado; e M_c é a massa do ligante do material.

2.6.1.3.2. Análise Termogravimétrica

Neste teste é utilizada uma amostra do material, a qual é moída para serem obtidas partículas de diâmetros ≤100 μm [97]. Tais partículas, cuja massa é normalmente ≤10 mg, é submetida à análise termogravimétrica em uma atmosfera rica em N₂, sendo esta aquecida da temperatura ambiente até os 1000 °C em uma taxa determinada de aquecimento [97]. Com base nos dados obtidos no teste e da equação (2-31) é possível estimar a quantidade de CO₂ adsorvido pelo material [97,98].

$$\text{CO}_{2\text{ad}}(\%) = ((M_1 - M_2 - M_3) / M_c) \cdot 100\% \quad (2-31)$$

Onde: M₁ é a massa da amostra antes do início da decomposição dos carbonatos; M₂ é a massa do material após a decomposição dos carbonatos; M₃ é a massa do conteúdo inicial de CO₂ no material não carbonatado; e M_c é a massa do ligante do material.

2.6.1.4. Difração de raios-X quantitativa

A difração quantitativa de raios-X (QXRD) é um método eficaz para quantificar o conteúdo de carbonatos cristalinos, distinguindo inclusive o seu conteúdo. Entretanto, os resultados obtidos por tal método são normalmente inferiores, uma vez que a formação de carbonatos amorfos pode não ser detectada [97]. Assim, referido método consiste em comparar os materiais curados por carbonatação acelerada com aqueles que não sofreram tal processo de cura, podendo assim quantificar o CO₂ adsorvido [97].

2.6.1.5. Titulação Coulométrica

A titulação permite determinar o conteúdo de uma substância, como carbonatos, pela adição de um reagente ácido (HCl) de concentração conhecida, onde são medidas as reações químicas de sua decomposição [97]. Esse método apresenta resultados semelhantes aos obtidos por ignição [97].

2.6.2. Comparação entre os métodos

Os diferentes métodos de medição de dióxido de carbono adsorvido pelos materiais curados por carbonatação acelerada, bem como suas vantagens e desvantagens estão resumidos na Tabela 2-7.

Tabela 2-7 – Comparação entre os métodos utilizados para determinar a adsorção de CO₂ [97 (Adaptado)].

Método	Vantagens	Desvantagens
Alteração da massa	<ul style="list-style-type: none">• Não destrutivo;• Nenhum procedimento especial de preparação de amostra é necessário.	<ul style="list-style-type: none">• A coleta de água evaporável na câmara tende a não ser precisa;• Inclui a água liberada da decomposição dos produtos hidratados.
Densitometria gama	<ul style="list-style-type: none">• Não destrutivo.	<ul style="list-style-type: none">• É necessária uma temperatura constante para evitar a liberação de água;• É necessária uma amostra não carbonatada para calibração do método.
Teste de ignição	<ul style="list-style-type: none">• Conveniente para determinar a quantidade de dióxido de carbono na decomposição de carbonatos em alta temperaturas.	<ul style="list-style-type: none">• Necessita de temperaturas iniciais e finais de decomposição dos carbonatos;• É difícil obter resultados precisos, pois há interferência de outras fases que também se decompõem na mesma faixa de temperatura.
Difração de raios-X quantitativa	<ul style="list-style-type: none">• Permite determinar o conteúdo de carbonatos bem cristalizados.	<ul style="list-style-type: none">• Tende a não ser preciso, devido à existência de carbonatos amorfos.
Titulação Coulométrica	<ul style="list-style-type: none">• Conveniente para determinar a quantidade de dióxido de carbono na decomposição de carbonatos.	<ul style="list-style-type: none">• Não pode ser utilizado para avaliar a evolução da carbonatação com o tempo;• Pode ser afetado pelo conteúdo inicial de carbonatos.

Folha em branco

Capítulo 3 – Estudo experimental

3.1. Introdução

Neste capítulo é apresentado o experimento realizado pelo autor, no qual são produzidos materiais de Magnésia reativa, ativados por carbonatação acelerada, os quais fazem a incorporação de resíduos de biomassa em sua composição, nomeadamente areia de biomassa.

Assim, tal capítulo contempla uma breve apresentação dos resíduos de biomassa, a descrição, preparação e caracterização dos materiais, bem como informações detalhadas, tanto da composição das misturas, como da metodologia utilizada na confecção dos corpos de prova (CPs). Posteriormente, são detalhados também os procedimentos e ensaios realizados para avaliar os materiais criados neste estudo experimental.

3.2. Biomassa

De acordo com o Decreto Lei n.º 117/2010, a Bioenergia é considerada toda energia obtida com a transformação da biomassa [99], a qual é gerada pela queima desta para geração de calor e/ou eletricidade, bem como pela conversão da biomassa em combustíveis [100]. Além disso, a Bioenergia é considerada como um recurso energético renovável e tida como emissora neutra de CO₂, cuja sua representatividade no consumo energético primário mundial atinge a marca de 11% atualmente [100].

A Biomassa é considerada como toda e qualquer matéria orgânica que pode ser utilizada como fonte energética, independentemente da sua origem (vegetal ou animal) [100]. Tal fonte de energia tem sua gênese relacionada ao processo de fotossíntese, o qual resumidamente, possibilita aos vegetais adsorverem CO₂ da atmosfera com a utilização da energia solar. Desse modo, pode-se dizer que a energia da biomassa é a energia solar armazenada [100]. Além disso, a energia proveniente da biomassa é a fonte de energia explorada pelo homem mais antiga depois do sol [100].

Segundo a Direção-Geral de Energia e Geologia de Portugal, os tipos de biomassa utilizados para a produção de energia podem ser, desde culturas energéticas e esgotos urbanos a resíduos, tais como: resíduos florestais e das indústrias dependentes da cadeia florestal, resíduos agrícolas e agroalimentares, resíduos nitrogenados produzidos pelo metabolismo animal provenientes das explorações pecuárias, e resíduos sólidos urbanos orgânicos [100].

3.3. Materiais

3.3.1. Descrição dos materiais

3.3.1.1. 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 3-1) foi utilizada conforme recebido.



Figura 3-1 – r-MgO.

3.3.1.2. Resíduos de Biomassa

O resíduo de biomassa utilizado neste estudo trata-se de areia de biomassa (BS), a qual foi obtida junto à Central de Biomassa do Fundão, Unipessoal LDA, Fundão, Portugal. O material coletado foi utilizado após ser processado (peneirado ou peneirado e lavado) para obtenção de diferentes granulometrias. Assim, foram obtidas partículas com diâmetro mínimo (i) inferior a 10 mm (BSb) (Figura 3-2a); (ii) inferior a 125 μm (BSs) (Figura 3-2b); e (iii) entre 125 μm e 4 mm (BSm) (Figura 3-2c).

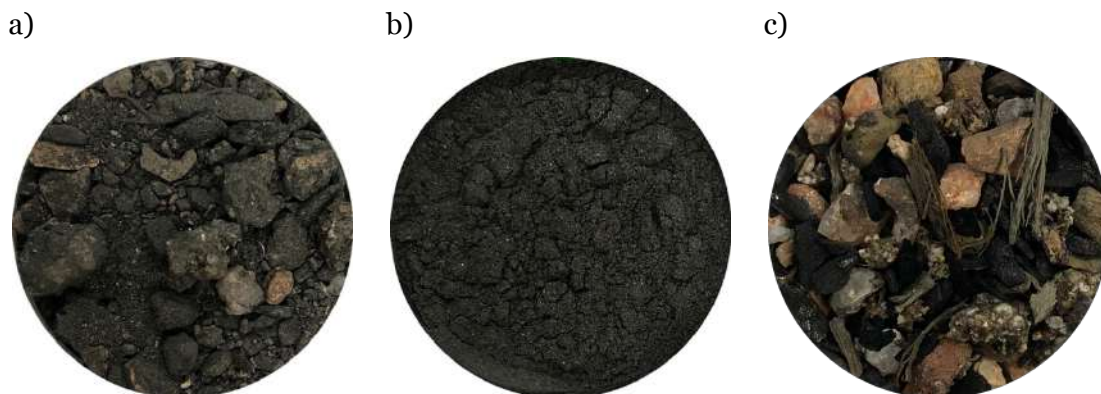


Figura 3-2 – (a) BSb, (b) BSs e (c) BSm.

3.3.1.3. Areia amarela

A areia amarela (YS) foi fornecida pela Tabal-Sepor Areias e Argamassas LDA, Salvaterra de Magos, Portugal. O material (Figura 3-3) foi utilizado conforme recebido.



Figura 3-3 –YS.

3.3.2. Caracterização dos materiais

3.3.2.1. Análise de granulometria

O ensaio de granulometria por peneiramento foi executado nas areias amarela e de biomassa (YS, BSb e BSm), cujo objetivo consiste na determinação da porcentagem em peso que uma faixa especificada de tamanho de partículas representa na massa total ensaiada. Dese modo foi possível construir a curva de distribuição granulométrica, a qual pode ser observada na Figura 3-4, bem como determinar os diâmetros correspondentes a 90, 50 e 10 % dos materiais, os quais estão apresentados na Tabela 3-1. Para a execução desse ensaio, os materiais foram primeiramente submetidos a uma etapa de secagem em um forno por 24 horas em uma temperatura de 100 ± 5 °C e após peneirados 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. Já no caso do material BSm, este foi primeiramente peneirado sob peneira de abertura 4 mm e após lavado sob uma peneira de abertura de 0.125 mm para garantir que somente a granulometria entre 0.125 e 4 mm fosse submetida à análise granulométrica.

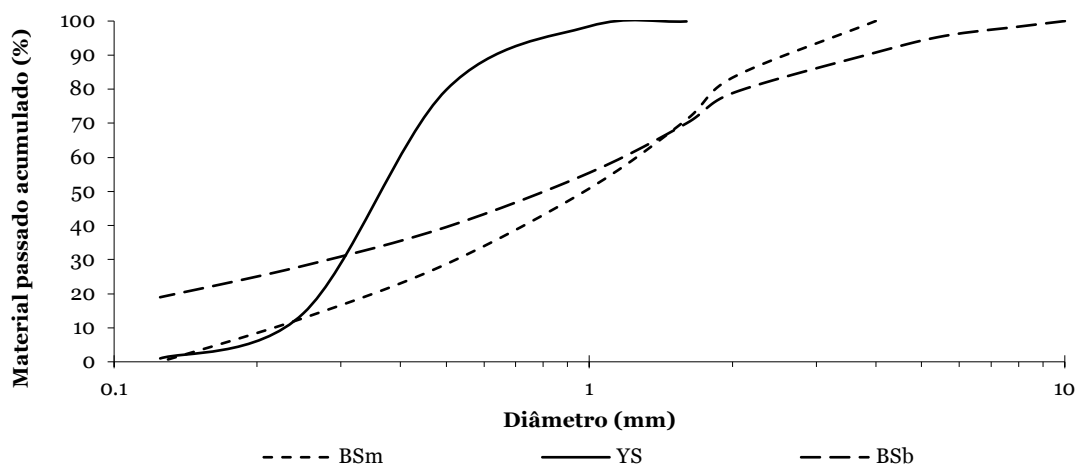


Figura 3-4 – Curva granulométrica de BSb, BSm e YS.

Tabela 3-1 – Diâmetros correspondentes.

Diâmetro (mm)	Material		
	BSb	BSm	YS
D90	3.87	2.79	0.77
D50	0.83	0.98	0.39
D10	0.07	1.07	0.21

3.3.2.2. Composição química elementar e estimativa de óxidos

A composição química elementar dos materiais foi determinada por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) em um microscópio S-3400N (Hitachi) (Figura 3-5). Durante esse experimento, três pontos diferentes de cada uma das amostras dos materiais foram selecionados aleatoriamente. 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 EDX, a composição quantitativa estimada dos óxidos (Tabela 3-3) presentes nesses materiais, os quais são necessários para poder estimar o nível de adsorção de CO₂ nos materiais deste estudo [71].



Figura 3-5 – Microscópio S-3400N (Hitachi) [101].

Tabela 3-2 – Composição química elementar dos materiais.

Composição química elementar (% massa)	Material				
	r-MgO	BSs	BSb	BSm	YS
Carbono	3.1	35.9	25.3	14.0	-
Oxigênio	44.7	37.1	42.3	45.6	54.1
Sódio	-	0.5	1.0	1.0	-
Magnésio	47.9	1.4	1.2	1.0	-
Alumínio	-	5.3	5.9	7.7	12.0
Silício	0.7	8.7	17.5	22.1	29.7
Fósforo	-	0.2	-	-	-
Potássio	-	3.5	2.5	3.7	1.3
Cálcio	2.6	4.1	2.5	1.0	0.6
Titânio	-	0.3	0.2	0.3	0.2
Ferro	1.1	3.0	1.7	3.6	2.0

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

Composição estimada de óxidos (% massa)	Material				
	r-MgO	BSs	BSb	BSm	YS
Na ₂ O	-	1.5	2.1	1.6	-
MgO	93.3	4.8	2.9	2.0	-
Al ₂ O ₃	-	21.0	17.7	18.5	24.7
SiO ₂	1.6	41.1	61.3	62.0	69.1
K ₂ O	-	8.9	5.2	6.1	1.7
CaO	3.5	12.4	6.0	2.0	1.0
TiO ₂	-	1.1	0.5	0.8	0.4
Fe ₂ O ₃	1.6	9.3	4.3	7.1	3.2

3.3.2.3. Densidade

A Densidade de cada uma das matérias-primas deste estudo foi determinada utilizando um picnômetro de deslocamento de gás modelo AccuPyc 1340 (Micromeritics) (Figura 3-6), utilizando nitrogênio como gás de purga. Para a execução deste ensaio, os materiais foram primeiramente submetidos a uma etapa de secagem em um forno por 24 horas em uma temperatura de 60 ± 2 °C. Assim, os valores obtidos estão apresentados na Tabela 3-4.



Figura 3-6 – Picnômetro para ensaio de densidade modelo AccuPyc 1340 (Micromeritics).

Tabela 3-4 – Densidade dos materiais.

Teste	Densidade do Material (g/cm ³)				
	r-MgO	BSs	BSb	BSm	YS
1	3.0557	2.6204	2.5758	2.5580	2.6445
2	3.0421	2.5251	2.5359	2.5229	2.6442
3	3.0390	2.4662	2.5132	2.5036	2.6439
Média	3.0456	2.5372	2.5416	2.5282	2.6442

3.3.2.4. Superfície específica

A superfície específica dos materiais em pó (r-MgO e BSs) foi determinada utilizando um instrumento semiautomático de permeabilidade de Ar modelo BSA1 (Acmel Labo) (Figura 3-7). Para a execução deste ensaio, os materiais também foram primeiramente submetidos a uma etapa de secagem em um forno por 24 horas em uma temperatura de 60 ± 2 °C. Desse modo, os resultados obtidos para os pós estão apresentados na Tabela 3-5.



Figura 3-7 – 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	BSs
1	6 271	6 248
2	6 268	6 244
3	6 260	6 230
4	6 251	6 223
Média	6 263	6 236

3.3.2.5. 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 3-8). O procedimento laboratorial foi executado sob taxa de aquecimento de 20 °C/min da temperatura ambiente (20 ± 5 °C) até a marca de 1000 °C. Nesse experimento foi utilizado hélio 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,

onde o objetivo consiste em evitar o efeito de sobreposição da liberação de água livre com a etapa de desidratação nas curvas de análise térmica [102]. Os resultados desse ensaio indicam que a LOI para os materiais r-MgO, BSs, BSb, BSm e YS, foi de 8.96%, 16.97%, 9.04%, 7.77% e 6.17%, respectivamente.



Figura 3-8 – (a) Equipamento para ensaio de termogravimetria SDT Q-50 (TA Instrument).

3.3.2.6. Forma das partículas

A forma das partículas dos materiais foi observada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (SEM) S-3400N (Hitachi) (Figura 3-5), onde uma pequena quantidade de cada matéria-prima foi revestida com ouro para aumentar a condutividade e possibilitar as análises por SEM. Para as partículas da BSm, devido à sua maior granulometria, foram selecionados alguns grãos diferentes para que fossem observadas suas superfícies. Desse modo, a forma das partículas e suas superfícies são exibidas na Figura 3-9.

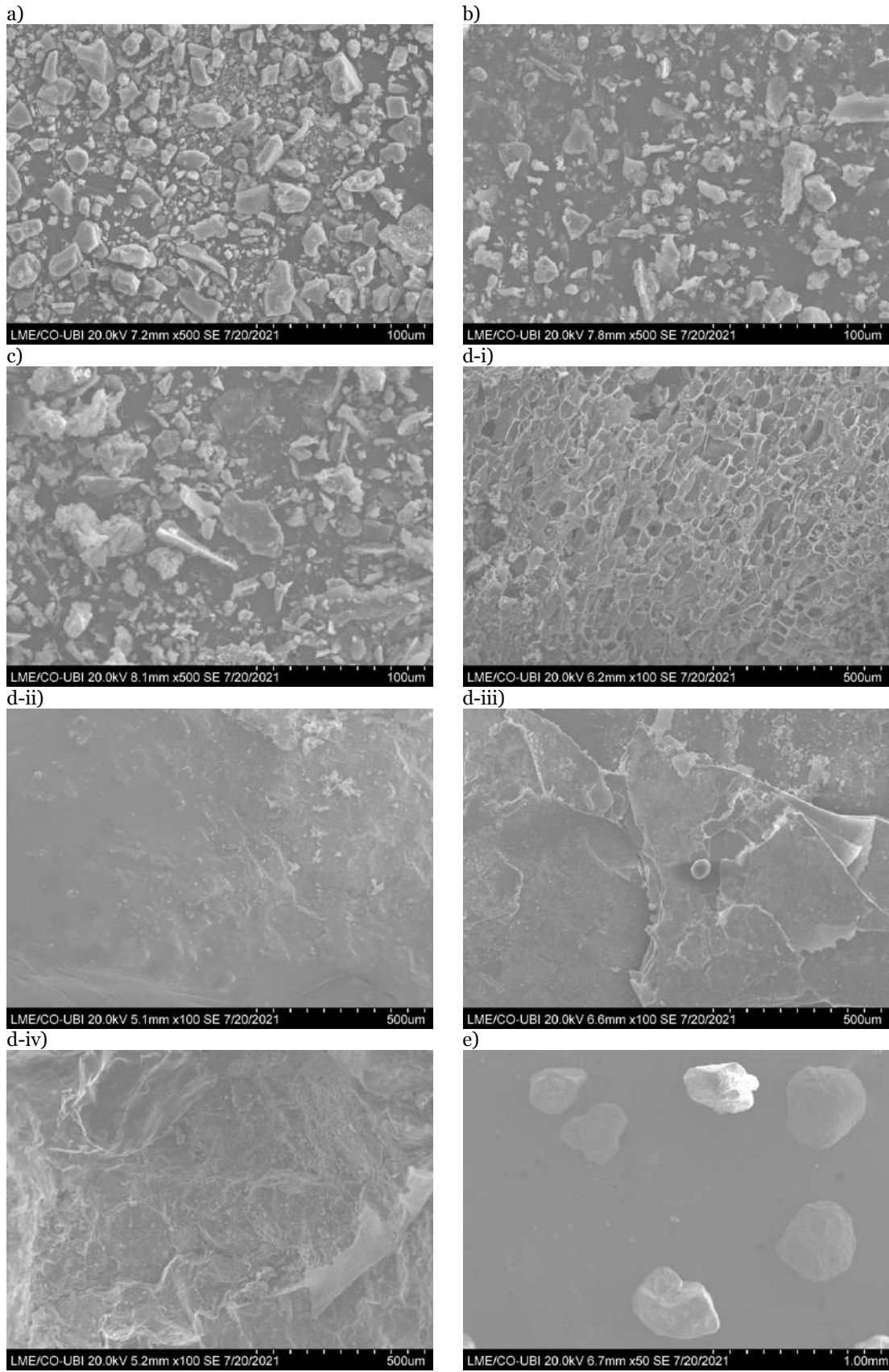


Figura 3-9 – Imagens SEM das partículas: (a) r-MgO; (b) BSs; (c) BSb; (d) BSm; e (e) YS.

As partículas de r-MgO, BSs e BSb apresentam grande variedade de dimensões e formas, enquanto as de YS apresentam forma arredondada e pouca variação de dimensões, convergindo com o observado na curva granulométrica. Já as superfícies dos materiais constantes em BSm exibem diferentes características, sendo estes porosos, laminares e densos.

3.3.2.7. 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 3-11a). 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 3-11b). 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.

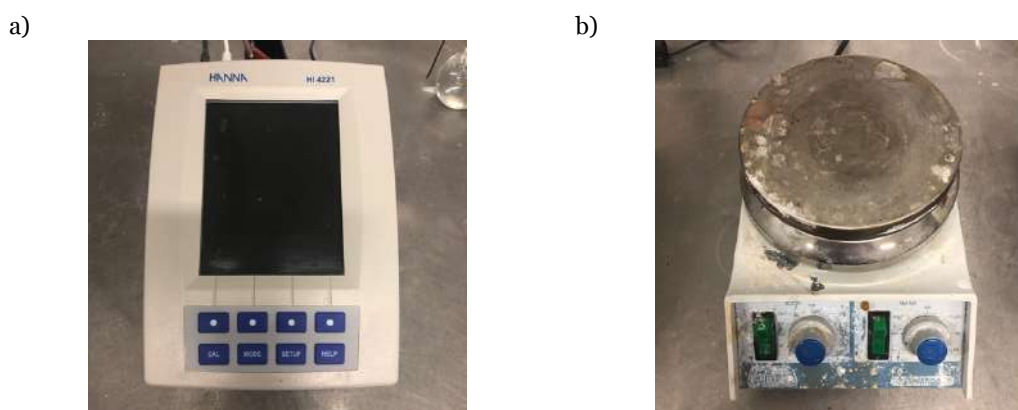


Figura 3-10 – a) HI 4221 (Hanna Instruments) e b) Agimatic-E (J.P. Selecta).

Tabela 3-6 –pH e temperatura das soluções.

Parâmetros medidos	Solução				
	r-MgO	BSs	BSb	BSm	YS
pH	11.18	10.77	10.74	10.29	8.89
Temperatura °C	21.80	22.50	22.00	21.40	22.00

3.3.2.8. Umidade higroscópica

A umidade higroscópica dos materiais foi obtida utilizando um medidor eletrônico de umidade modelo Kern MLB N (KERN & Sohn GmbH) (Figura 3-11). 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 controladas

por um período de 48 horas, desse modo possibilitando que estes entrassem em equilíbrio e voltassem a absorver umidade. 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 3-11 – Kern MLB N (KERN & Sohn GmbH).

Tabela 3-7 – Umidade higroscópica dos materiais.

Parâmetros medidos	Material				
	r-MgO	BSs	BSb	BSm	YS
Massa inicial (g)	2.556	2.163	2.962	2.873	2.851
Massa final (g)	2.534	2.124	2.937	2.866	2.843
Umidade Higroscópica (%)	0.861	1.805	0.844	0.244	0.281

3.3.2.9. Quantificação teórica de CO₂ adsorvido

A quantificação teórica de adsorção de CO₂ (TCO₂) para cada matéria prima foi determinada com base na fórmula de Huntzinger (2-24), 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 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	BSs	BSb	BSm	YS
MgO	93.3	4.8	2.9	2.0	-
CaO	3.5	12.4	6.0	2.0	1.0
Na ₂ O	-	1.5	2.1	1.6	-
K ₂ O	-	8.9	5.2	6.1	1.7
CaCO ₃	0.45	5.21	3.06	2.20	0.54
TCO ₂	104.33	17.85	10.47	6.74	1.32

3.3.3. 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 3.3.2 deste capítulo.

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

Propriedades dos materiais		r-MgO	BSs	BSb	BSm	YS
Diâmetro correspondente (mm)	D90	-	-	3.87	2.79	0.77
	D50	-	-	0.83	0.98	0.39
	D10	-	-	0.07	1.07	0.21
Composição química elementar (%)	Carbono	3.1	35.9	25.3	14.0	-
	Oxigênio	44.7	37.1	42.3	45.6	54.1
	Sódio	-	0.5	1.0	1.0	-
	Magnésio	47.9	1.4	1.2	1.0	-
	Alumínio	-	5.3	5.9	7.7	12.0
	Silício	0.7	8.7	17.5	22.1	29.7
	Fósforo	-	0.2	-	-	-
	Potássio	-	3.5	2.5	3.7	1.3
	Cálcio	2.6	4.1	2.5	1.0	0.6
	Titânio	-	0.3	0.2	0.3	0.2
Composição estimada de óxidos (%)	Na ₂ O	-	1.5	2.1	1.6	-
	MgO	93.3	4.8	2.9	2.0	-
	Al ₂ O ₃	-	21.0	17.7	18.5	24.7
	SiO ₂	1.6	41.1	61.3	62.0	69.1
	K ₂ O	-	8.9	5.2	6.1	1.7
	CaO	3.5	12.4	6.0	2.0	1.0
	TiO ₂	-	1.1	0.5	0.8	0.4
	Fe ₂ O ₃	1.6	9.3	4.3	7.1	3.2
Densidade (g/cm ³)		3.0	2.5	2.5	2.5	2.6

Propriedades dos materiais	r-MgO	BSs	BSb	BSm	YS	
Superfície específica (cm ² /g)	6 262.5	6 236.3	-	-	-	
LOI (%)	20 ± 5 - 1000 °C	8.96	16.97	9.04	7.77	6.17
	600 - 850 °C	0.45	5.21	3.06	2.20	0.54
pH em solução	11.18	10.77	10.74	10.29	8.89	
Umidade higroscópica (%)	0.86	1.81	0.84	0.24	0.28	
TCO ₂ (%)	104.33	17.85	10.47	6.74	1.32	
- Não realizado / Nulo						

3.4. Métodos

3.4.1. Composições das misturas

Para este estudo foram propostas quatro composições de misturas, conforme indicado na Tabela 3-10. As misturas M.YS e M.BS contam com 10% da massa sólida total em r-MgO e o restante em YS e de BSb, respectivamente, além de adotarem uma razão de 0.10 da massa de água para a massa de total de sólidos. Já as misturas M.BSYS e M.BSBS adotam uma proporção volumétrica de três partes de YS e de BSm, respectivamente, para uma de material fino (r-MgO e BSs), bem como, também, uma razão de 0.10 da massa de água para a massa de total de sólidos.

Tabela 3-10 – Composições das misturas.

Mistura	Material (% massa)					Água/sólidos (% massa)
	r-MgO	BSs	BSb	BSm	YS	
M.YS	10.0	-	-	-	90.0	10.0
M.BS	10.0	-	90.0	-	-	10.0
M.BSYS	10.0	15.5	-	-	74.5	10.0
M.BSBS	10.0	16.3	-	73.7	-	10.0

Desse modo, a mistura M.YS serve como mistura de controle, enquanto a mistura M.BS verifica a influência da substituição da YS por BSb. Já a mistura M.BSYS verifica a influência da inclusão de BSs, ao passo que a mistura M.BSBS verifica a influência da inclusão de BSs e da substituição de YS por BSb. Além disso, salienta-se que as misturas M.BS e M.BSBS objetivam utilizar ao máximo a BS.

3.4.2. Preparação dos corpos de prova

3.4.2.1. Mistura dos materiais

O processo de mistura dos materiais foi realizado em um misturador automático de argamassas com capacidade de 5 litros (ELE International) (Figura 3-12). Nesse processo, os materiais sólidos foram primeiramente submetidos a uma etapa de secagem

em um forno a 60 ± 2 °C por 24 horas para a evaporação do excesso de água livre. Posteriormente, 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 uniforme. 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, o qual foi separado em seis partes, as quais foram utilizadas para a determinação do pH da mistura e para a confecção dos CPs.



Figura 3-12 – Misturador automático de argamassas (ELE International).

3.4.2.2. Moldagem dos corpos de prova

Para a moldagem dos corpos de prova (CPs), cinco das seis partes do 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 3-13.

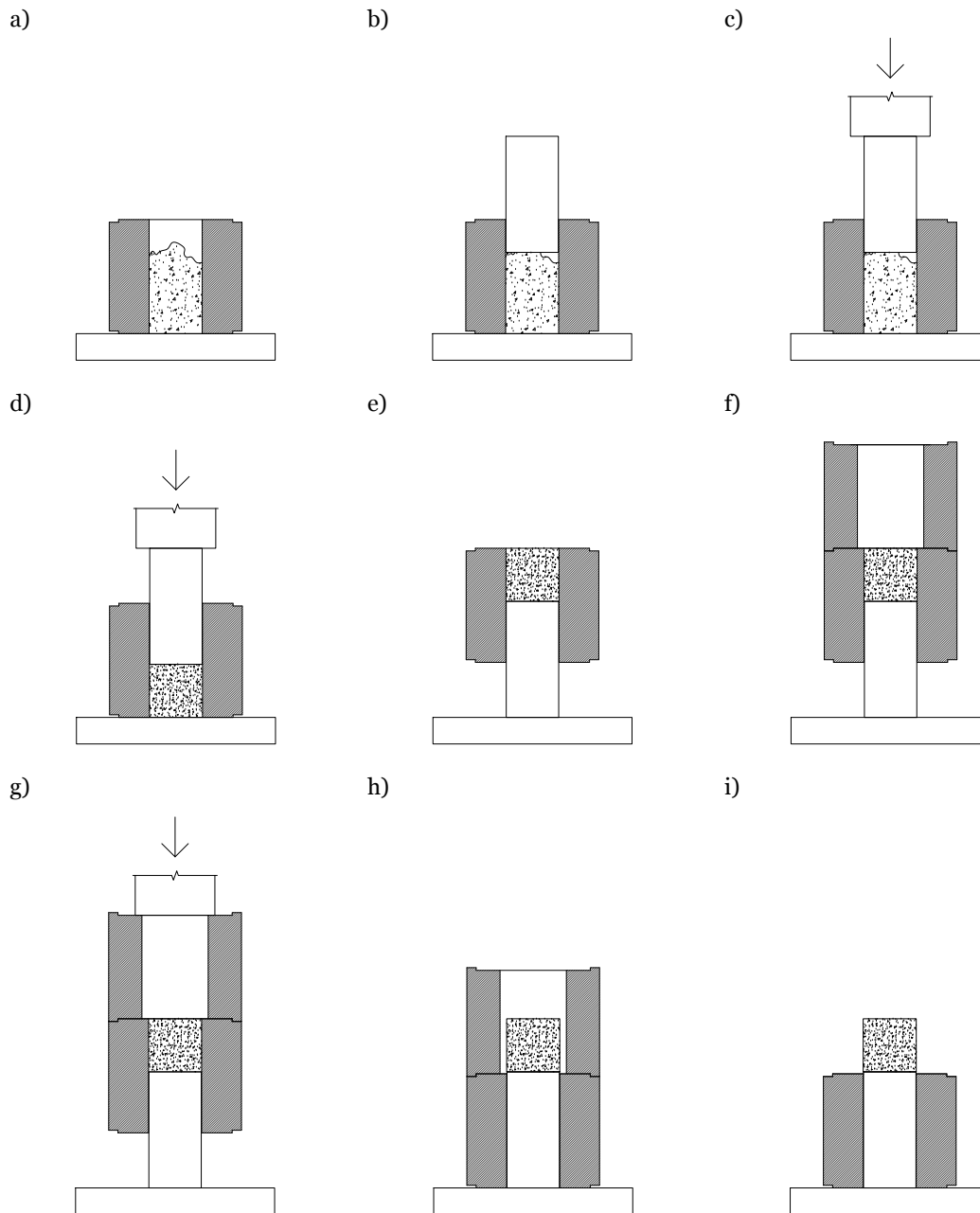


Figura 3-13 – Processo de moldagem dos CPs: (a) argamassa adicionada no molde; (b) pistão acoplado ao molde; (c) início do processo de compactação; (d) finalização do processo de compactação e manutenção da pressão por 60 s; (e) rotação do conjunto em 180°; (f) base de extrusão acoplada; (g) início do processo de extrusão; (h) finalização do processo de extrusão; e (i) corpo de prova pronto para ser retirado da base do pistão.

Em tal processo, o material é colocado em um molde prismático de base 40 x 40 mm e altura 82 mm (Figura 3-14a), onde um pistão de base 39.5 x 39.5 mm e altura 87.5 mm (Figura 3-14b), com auxílio de uma prensa hidráulica WP30Plus (Holzmann) equipada com leitor digital de carga (Figura 3-14d), 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 3-14c) 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 controle de massa e de dimensões e, então, armazenado cuidadosamente em uma caixa úmida, onde permanecerá até o término da moldagem dos demais CPs, os quais, em conjunto, são submetidos à cura por carbonatação acelerada.

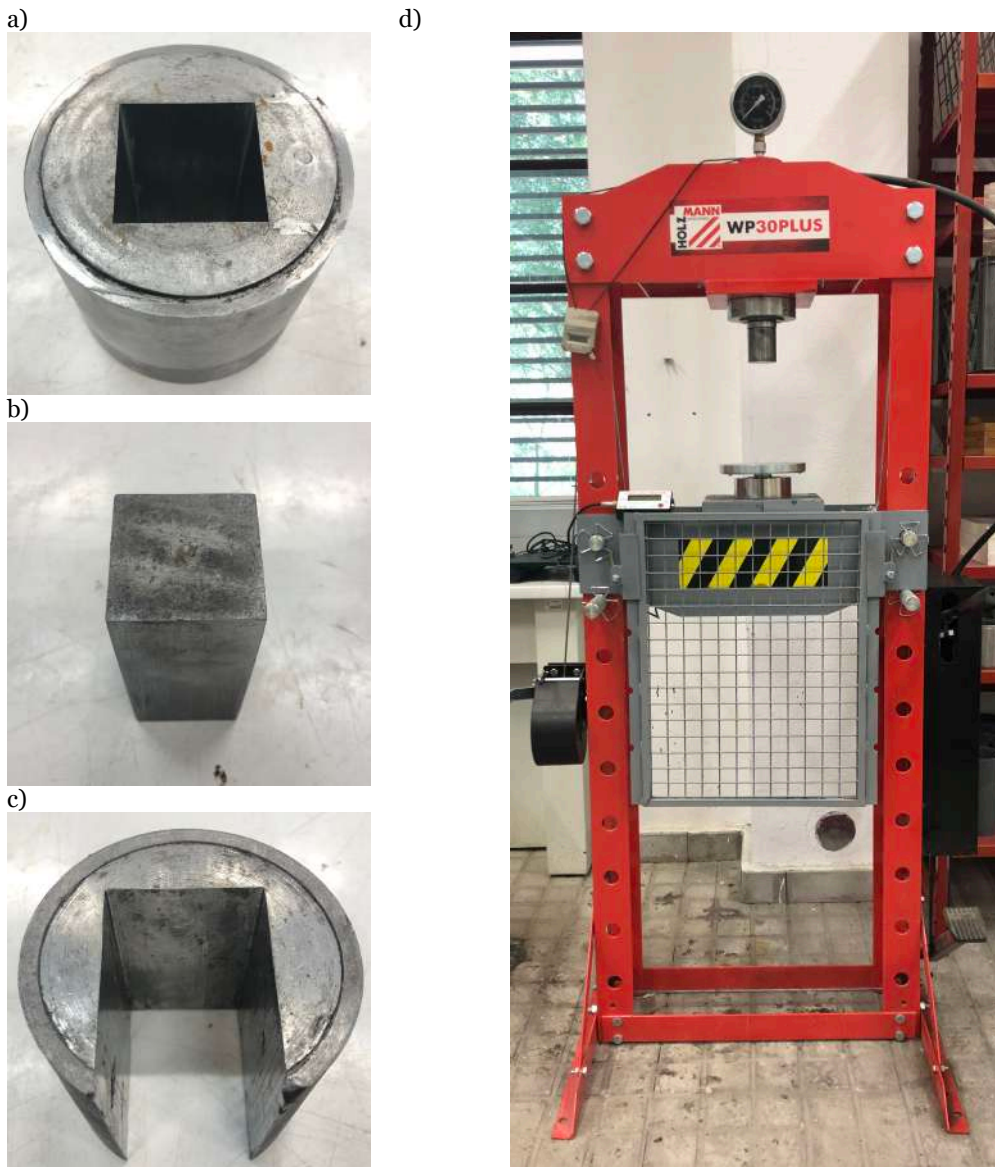


Figura 3-14 – (a) Molde prismático, (b) pistão de para compactação, (c) base para extrusão e (d) Prensa hidráulica WP30Plus (Holzmann) equipada com leitor digital de carga.

Além disso, admitiu-se que todo CP obedeceria a partição conforme ilustração da Figura 3-15, onde a zona inferior refere-se à camada de material que durante o processo de moldagem esteve em contato com a base do pistão de compactação.

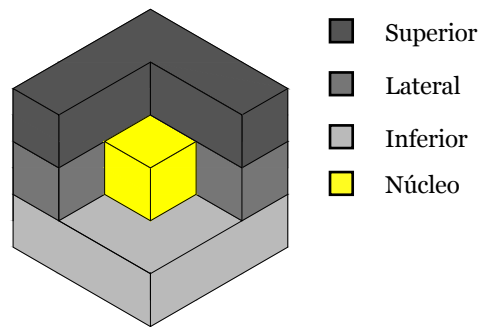


Figura 3-15 – Esquema da partição dos CPs.

3.4.2.3. 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 3-16), a qual permite proceder a cura em condições controladas de temperatura, pressão, umidade, 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.

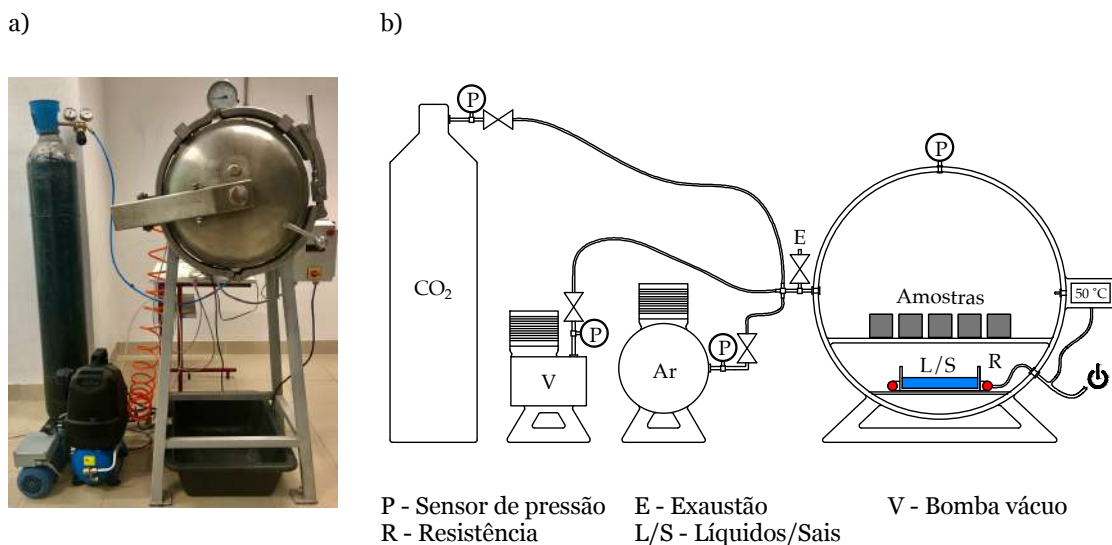


Figura 3-16 – (a) Câmara de carbonatação acelerada e (b) esquema da câmara de carbonatação.

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 controle 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 umidade 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 3-17 apresenta os CPs das composições M.YS, M.BS, M.BSYS e M.BSBS.



Figura 3-17 – Superfície inferior de um CP das misturas M.YS, M.YS, M.BS, M.BSYS e M.BSBS, da esquerda para a direita, logo após a cura por carbonatação acelerada.

3.4.2.4. 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.

3.4.3. Ensaios realizados

3.4.3.1. 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.

3.4.3.2. 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 3-18), 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 (Figura 3-15), seguindo a mesma direção da força aplicada no processo de moldagem por compactação.



Figura 3-18 – Equipamento para ensaio de resistência à compressão modelo ADR Touch 3000 BS EM (ELE International).

3.4.3.3. 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 3.3.2.7, foi realizado utilizando um medidor de bancada de pH modelo HI 4221 (Hanna Instruments) (Figura 3-11a). 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 3-19), a fim de evitar partículas que não reagiram e/ou não formaram conglomerados maiores que 2 mm. Após, 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 3-11b). Assim, imediatamente após a etapa de agitação, realizou-se a leitura do pH e da temperatura da solução.

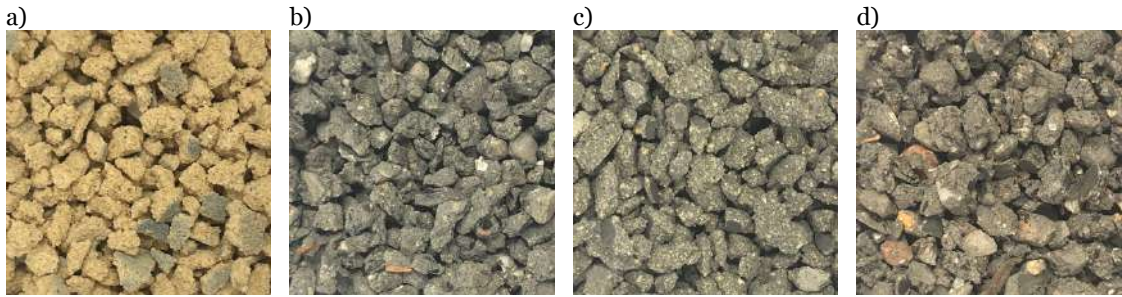


Figura 3-19 – Fragmentos de (a) M.YS, (b) M.BS, (c) M.BSYS e (d) M.BSBS com diâmetro mínimo entre a faixa de 2 e 4 mm.

3.4.3.4. TG-DTG

A coleta 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 20 °C/min, onde foram utilizados cadinhos de platina e hélio como gás de purga. Os materiais testados consistiam em cerca de 5,0 mg do núcleo dos CPs, o qual foi obtido ao coletar os CPs logo após estes serem submetidos ao ensaio de resistência à compressão. Na sequência, os CPs coletados foram divididos em quatro partes (lateral, inferior, superior e núcleo), conforme exemplificado na Figura 3-15. Em seguida, o material do núcleo foi pulverizado com uma haste 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 liberação de água livre com a etapa de desidratação nas curvas TG -DTG [102].

3.4.3.5. SEM

Para a obtenção das imagens da microestrutura foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (SEM) modelo S-2700 (Hitachi) (Figura 3-20), 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 3-20 – Microscópio S-2700 (Hitachi) [103].

3.4.3.6. FT-IR

Os dados de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos ao examinar o material dos núcleos dos CPs. Os espectros das análises de FT-IR foram registrados de 600 a 4000 cm^{-1} ao utilizar um equipamento Nicolet iS10 FTIR Spectrometer (Thermo Scientific) em conjunto com o acessório Smart iTX ATR (Thermo Scientific).

3.4.3.7. XRD

As análises de difração de raios X (XRD) foram realizadas em um equipamento D-Max III/C (Rigaku) (Figura 3-21), com tubo de cobre (Cu) e radiação K- α (40 kV, 40 mA). O intervalo operacional 2θ foi de 5 a 90°. Para a preparação das amostras para o ensaio de XRD o material do núcleo 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 no 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 foram empregados o software “MDI Jade 6.5” e do banco de dados *Powder Diffraction File* (PDF-2).



Figura 3-21 – Equipamento de difração de raios X modelo D-Max III/C (Rigaku).

3.4.3.8. 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 quatro 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 3-22 – Equipamento de porosimetria por intrusão de mercúrio modelo AutoPore IV 9500 V1.07 (Microporometrics).

3.4.3.9. CO₂ adsorvido

A TCO₂ de cada composição de mistura foi calculada de acordo com a equação de Huntzinger (2-24) [71]. 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 (2-25) [96].

Capítulo 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.

Dimensão	M.YS	M.BS	M.BSYS	M.BSBS
Largura (cm)	4.00	4.00	4.00	4.00
Profundidade (cm)	4.00	4.00	4.00	4.00
Altura (cm)	4.18	4.04	4.06	3.98
Volume (cm ³)	66.89	64.63	64.97	63.65

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

Período de medição	Massa (g)			
	M.YS	M.BS	M.BSYS	M.BSBS
Após moldagem	129.80	106.61	129.81	106.64
Após cura	126.97	102.39	126.37	102.25
Após secagem	126.55	102.16	126.11	101.95
Após repouso	126.93	102.73	126.53	102.67

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

Período de medição	M.YS		M.BS		M.BSYS		M.BSBS	
	g/cm³	%	g/cm³	%	g/cm³	%	g/cm³	%
Antes da cura	1.94	100.0	1.65	100.0	2.00	100.0	1.68	100.0
Após cura	1.90	97.8	1.58	96.0	1.94	97.3	1.61	95.9
Após secagem	1.89	97.5	1.58	95.8	1.94	97.1	1.60	95.6
Após repouso	1.90	97.8	1.59	96.4	1.95	97.5	1.61	96.3

Uma progressiva perda de massa ao longo dos processos de cura por carbonatação acelerada e secagem foi observada nas quatro composições de misturas. Entretanto, estas apresentaram uma leve recuperação de massa no período em que estiveram em repouso em condições ambientes, atingindo, em três composições, valores superiores aos apresentados após o período de cura por carbonatação acelerada, nomeadamente M.BS,

M.BSYS e M.BSBS. 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.

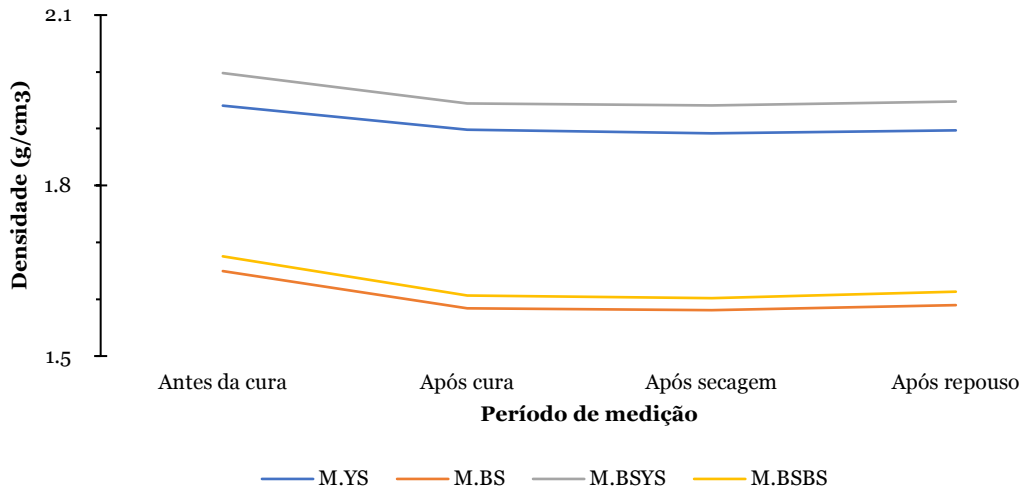


Figura 4-1 – Curva da densidade média dos CPs ao longo do tempo.

Além disso, é possível observar que as maiores densidades compreendem as misturas que utilizaram areia amarela na composição (M.YS e M.BSYS), bem como que aquelas que utilizaram BSs (M.BSYS e M.BSBS) apresentam maiores densidades em relação àquelas que não o fizeram (M.YS e M.BS). Assim, tal comportamento deve estar relacionado ao melhor empacotamento das partículas das composições que utilizam areia amarela e aquelas que utilizam BSs.

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. Os CPs de todas as composições de mistura atingiram resistência à compressão superior a 8 MPa, sendo a composição M.BSYS a que obteve maior resistência, atingindo 24.54 MPa de média, seguida pelas misturas M.YS, M.BS e M.BSBS, as quais atingiram respectivamente 14.94, 11.10 e 9.92 MPa de resistência à compressão média. Além disso, o desvio padrão do resultado dos ensaios de compressão mostram que os materiais deste estudo exibem alto grau de homogeneidade.

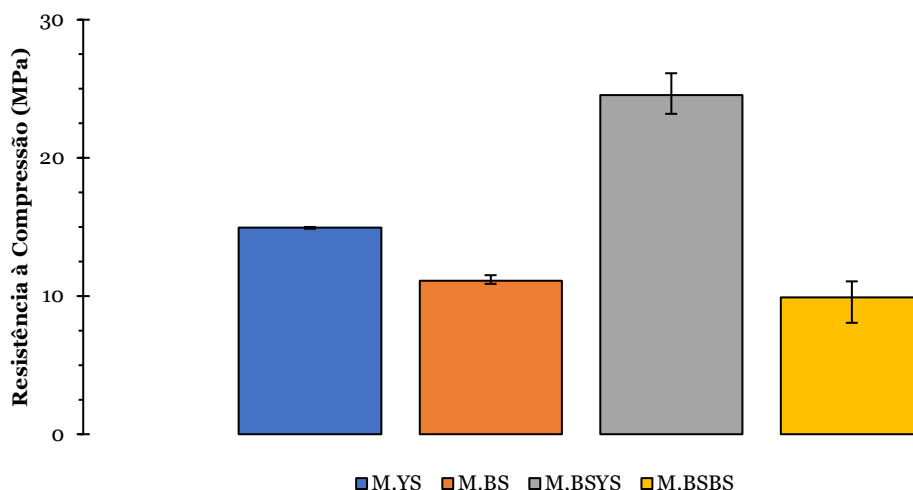


Figura 4-2 – Resultados observados no ensaio de resistência à compressão versus composição das misturas.

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

Resultados observados	Resistência à compressão (MPa)			
	M.YS	M.BS	M.BSYS	M.BSBS
Resistência à compressão Média	14.94	11.10	24.54	9.92
Desvio Padrão	0.06	0.36	1.48	1.62
Diferença em relação à M.YS	-	- 25.7 %	+ 64.3 %	- 33.6 %

Ao comparar os resultados de resistência à compressão das composições M.YS e M.BSYS, pode-se observar que a adição de BSs proporcionou um ganho de resistência de aproximadamente 10 MPa. Tal comportamento pode estar atribuído ao melhor preenchimento dos poros pela pasta de r-MgO e BSs, produzindo matrizes cimentícias carbonatadas mais densas.

Já os resultados observados nas composições M.BS e M.BSBS podem ter sido afetados pela resistência natural dos materiais constituintes da BSb e da BSm. Tal fenômeno pode ser observado na Figura 4-3, a qual exibe um CP de cada uma das misturas deste estudo após o ensaio de resistência à compressão. Nela é possível observar que os CPs das misturas M.BS (Figura 4-3b) e M.BSBS (Figura 4-3d) apresentam parte dos agregados rompidos. Desse modo, as composições M.BS e M.BSBS podem apresentar limitações de ganho de resistência à compressão limitada à resistência natural, conforme observado em um outro estudo [49].



Figura 4-3 – CPs das composições (a) M.YS, (b) M.BS, (c) M.BSYS e (d) M.BSBS após ensaio de resistência à compressão.

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 CO_2 [56].

Tabela 4-5 –pH e temperatura observados.

Mistura		M.YS	M.BS	M.BSYS	M.BSBS	Água
Fresca	pH	11.24	11.40	11.41	11.34	7.93
	Temperatura °C	22.10	22.40	22.10	22.30	
Fragmentos	pH	10.85	10.89	10.80	10.92	
	Temperatura °C	22.80	22.60	22.70	22.80	

Além disso, ao comparar os valores observados de pH das misturas em estado fresco com os resultados de resistência à compressão (Figura 4-4), observa-se que as misturas que utilizaram o mesmo tipo de agregado (YS ou BS) apresentaram maior resistência à compressão para valores iniciais mais altos de pH da mistura fresca, indo de encontro com os resultados observados em [56].

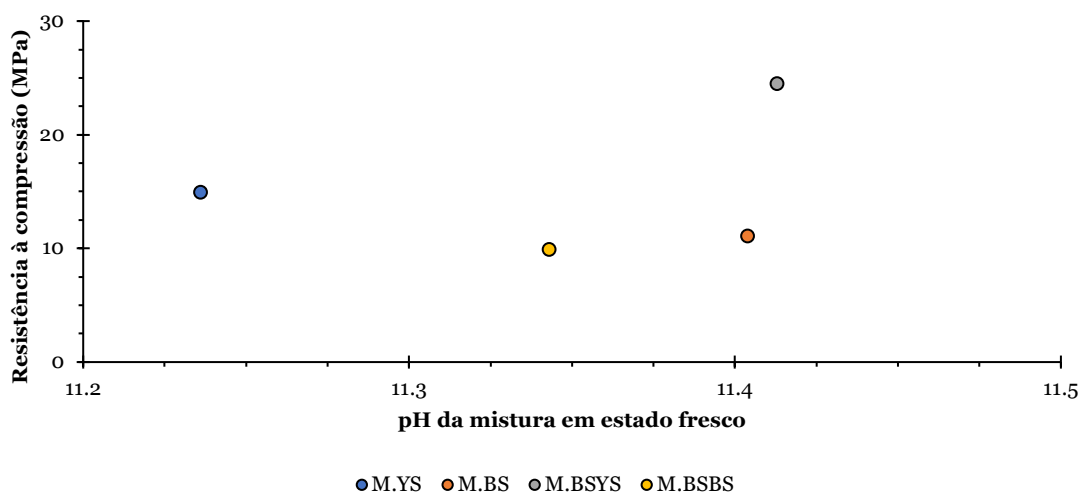


Figura 4-4 – Resultados observados no ensaio de resistência à compressão versus pH das misturas frescas.

4.4. TG-DTG

Os resultados dos ensaios TG (Figura 4-5) 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. Além disso, a composição M.BSYS apresentou a maior perda de massa, atingindo a marca de 25%, enquanto as composições M.YS, M.BS, M.BSBS perderam 23, 17 e 19% da massa inicial, respectivamente. Tal perda de massa acompanha os resultados obtidos na resistência à compressão, o que pode indicar que nas misturas M.YS e M.BSYS mais carbonatos e carbonatos hidratados de magnésio podem ter sido formados pelo processo de cura por carbonatação acelerada e, então, decompostos ao longo do ensaio, quando comparadas às misturas M.BS e M.BSBS.

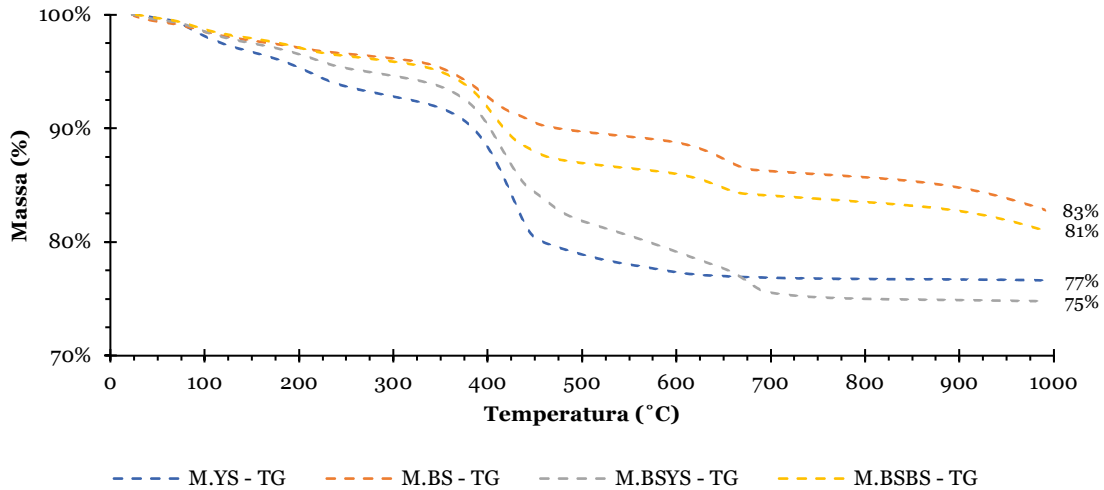


Figura 4-5 – Curva TG.

Já com base nas curvas DTG (Figura 4-6) é possível observar que todas as composições das misturas possuem dois picos iniciais (86 – 96 °C e 194 – 224 °C) referentes à desidratação de água ligada aos HMCs [54] e um pico bem definido entre as faixas de 397 – 428 °C, o qual pode ser referente à sobreposição da perda de massa da desidroxilação da Brucita [26,52,54] e da Dipingita [52,54] com a descarbonatação da Hidromagnesita [104] e da Nesquehonita [52,54,105]. Por sua vez, a perda de massa após os 450 °C e até os 600 °C pode estar relacionada à descarbonatação da Magnesita [26,106] e/ou de HMCs não definidos [58]. Por fim, o último pico, 650 – 678 °C, pode ser referente ao conteúdo de CaCO₃ e carbonatos amorfos [107–109] presentes na areia de biomassa e/ou formados pela inclusão desta, uma vez que tal pico não está presente em M.YS.

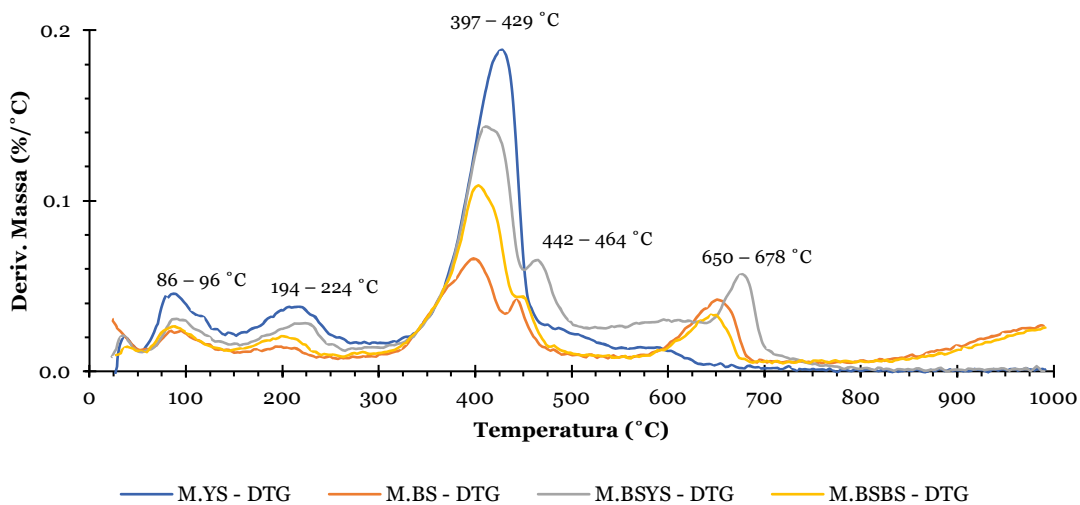


Figura 4-6 – Curva DTG.

4.5. SEM

Com a análise SEM foi possível observar a presença de HMCs, tais como a Dipingita, em todas as quatro composições. Entretanto as composições M.YS e M.BSYS apresentam cristais maiores, interconectados e mais desenvolvidos, conforme pode ser observado na Figura 4-7. Com isso, convergindo com os resultados observados no ensaio de resistência à compressão.

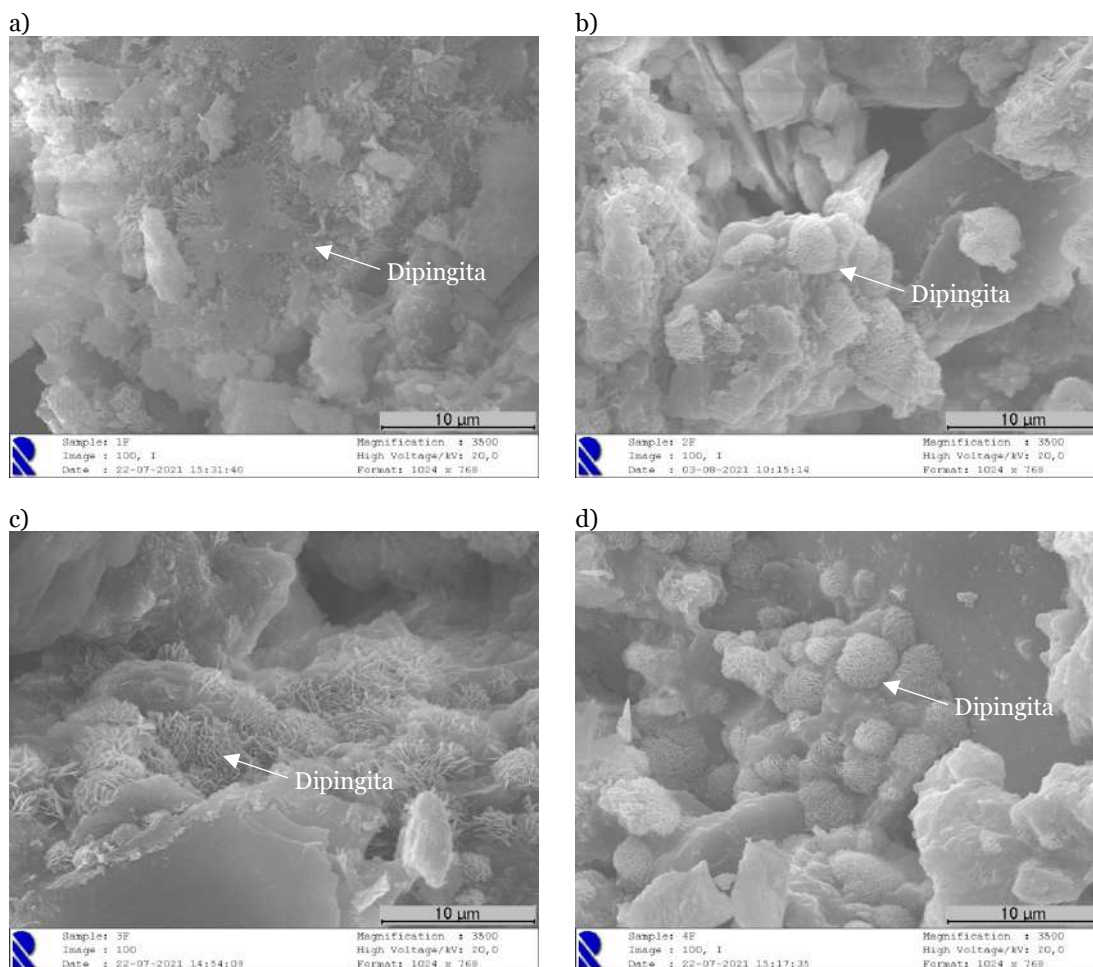


Figura 4-7 – Imagens SEM das composições (a) M.YS, (b) M.BS, (c) M.BSYS e (d) M.BSBS com ampliação de 3500 vezes.

Além disso, a adição de BSs favoreceu uma maior densificação da composição M.BSYS em comparação com a M.YS, preenchendo os espaços vazios da matriz, conforme pode ser observado na Figura 4-8. Desse modo, tal densificação da microestrutura pode ter sido também responsável pelo ganho de resistência.

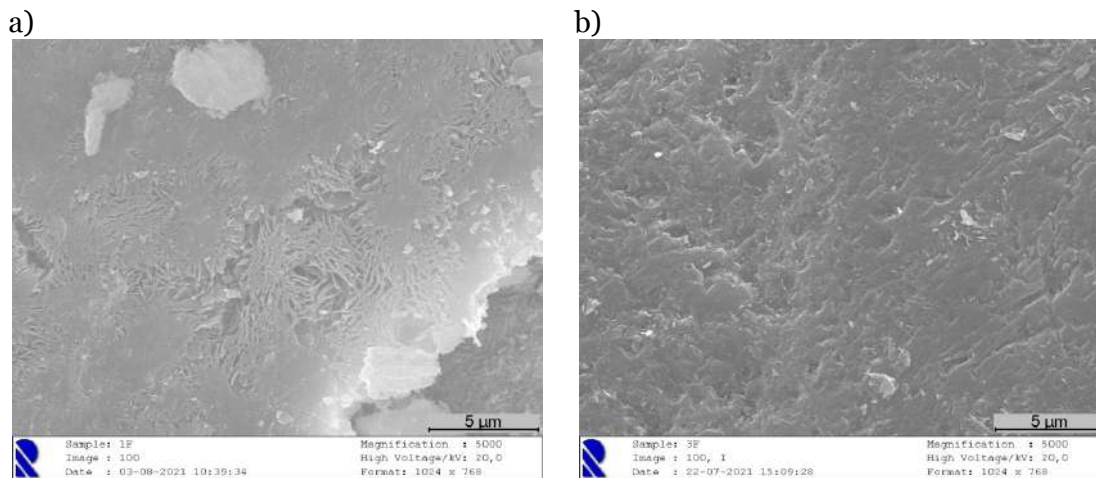


Figura 4-8 – Imagens SEM das composições (a) M.YS; (b) M.BSYS com ampliação de 5000 vezes.

Adicionalmente, nas imagens SEM pode observar-se que as composições M.BS e M.BSBS apresentam microfissuras nos agregados, conforme observado na Figura 4-9, o que vai de encontro ao observado na Figura 4-3, bem como pode ter sido um dos motivos para as resistências mais baixas nas composições que utilizaram BSb e BSm quando comparadas às que utilizaram YS.

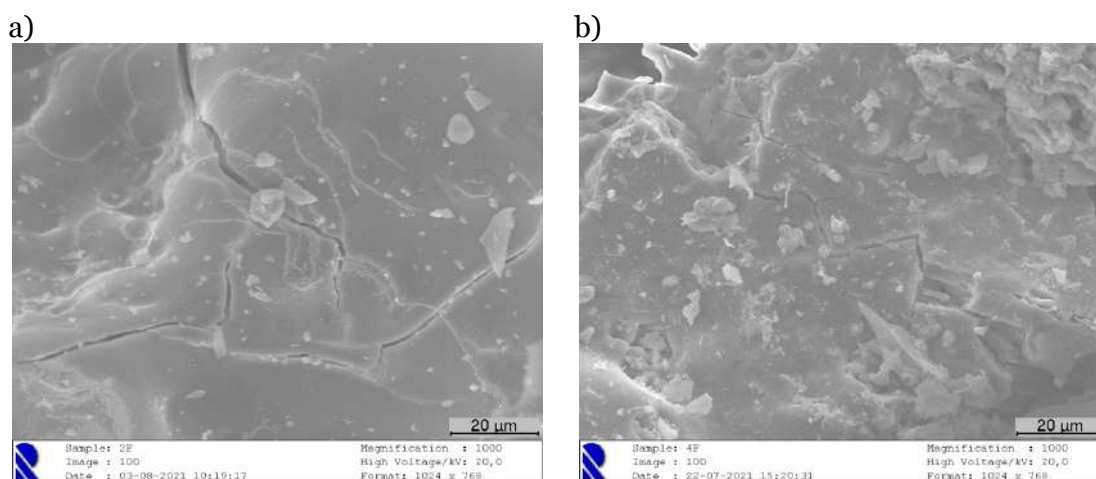


Figura 4-9 – Imagens de microfissuras nas composições (a) M.BS; (b) M.BSBS com ampliação de 1000 vezes.

4.6. FT-IR

Os espectros FT-IR de cada argamassa projetada são exibidos na Figura 4-10. As bandas de transmitância em relação às vibrações de flexão CO_3^{2-} em $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$ [61] e vibração de alongamento CO_3^{2-} de $\sim 1480 \text{ cm}^{-1}$ [98] estão presentes, bem como uma banda em $\sim 2350 \text{ cm}^{-1}$, a qual pode ser classificada como uma inclusão de CO_2 ou um CO_2 terminal

[110]. 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 $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ é observada em cada mistura, a qual está relacionada à banda de vibração de alongamento assimétrico de Si-O-Si (Al) [98], este 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 H₂O [111], praticamente não foi notada nas análises FT-IR, indicando que a Brucita formada durante a hidratação da Magnésia se converteu em carbonatos de magnésio.

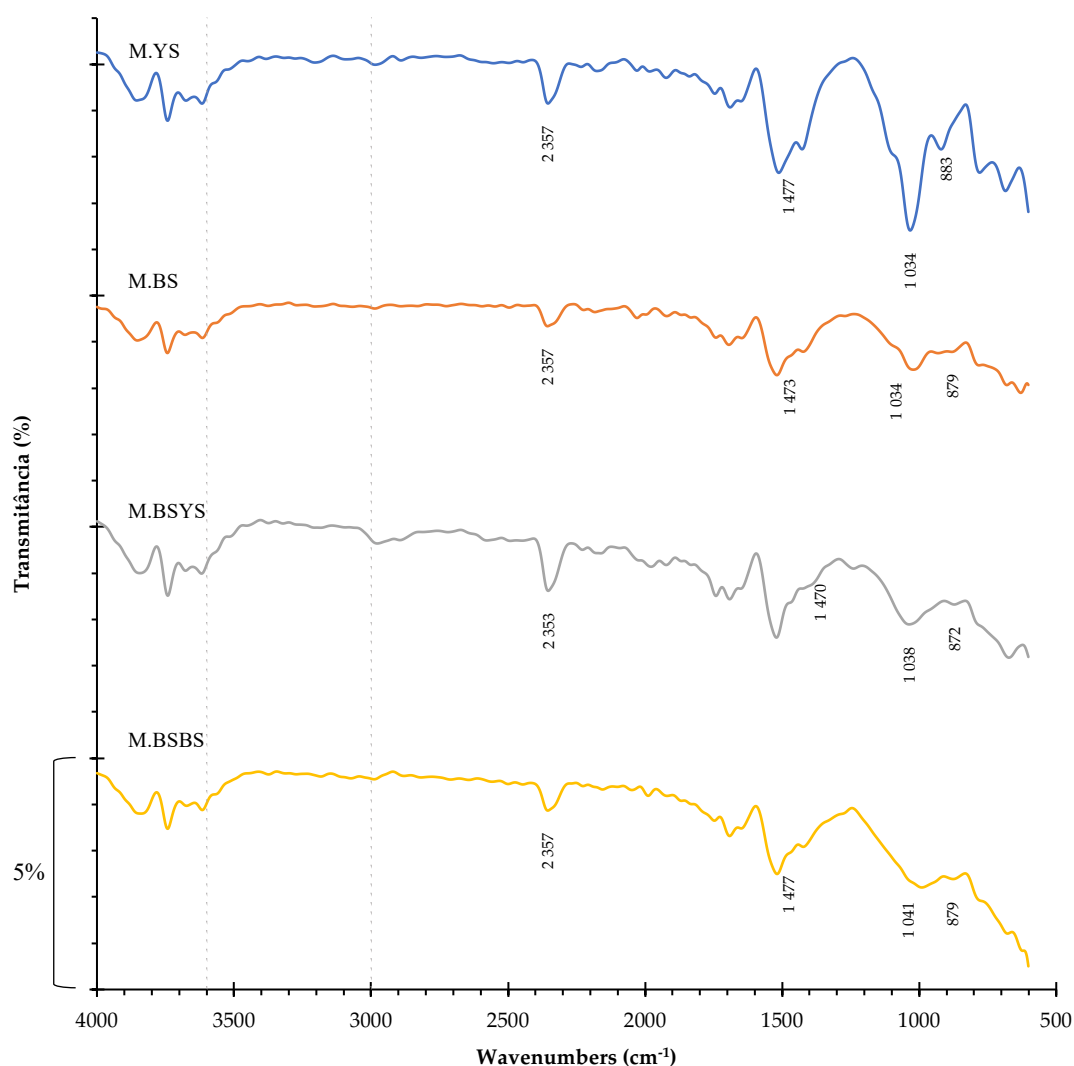


Figura 4-10 – Transmitância dos espectros FT-IR das argamassas projetadas.

4.7. XRD

Os padrões de XRD de amostras das composições deste estudo são apresentados na Figura 4-11. A maioria dos picos puderam ser identificados. Diversos picos de quartzo

bem definidos foram facilmente identificados (PDF#46-1015). Nas composições podem ser observados picos, de maior ou menor intensidade, referentes à Magnésia não carbonatada, principalmente em 42.9° , 62.3° , 74.7° e 78.6° 2θ (PDF#45-0946). 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.

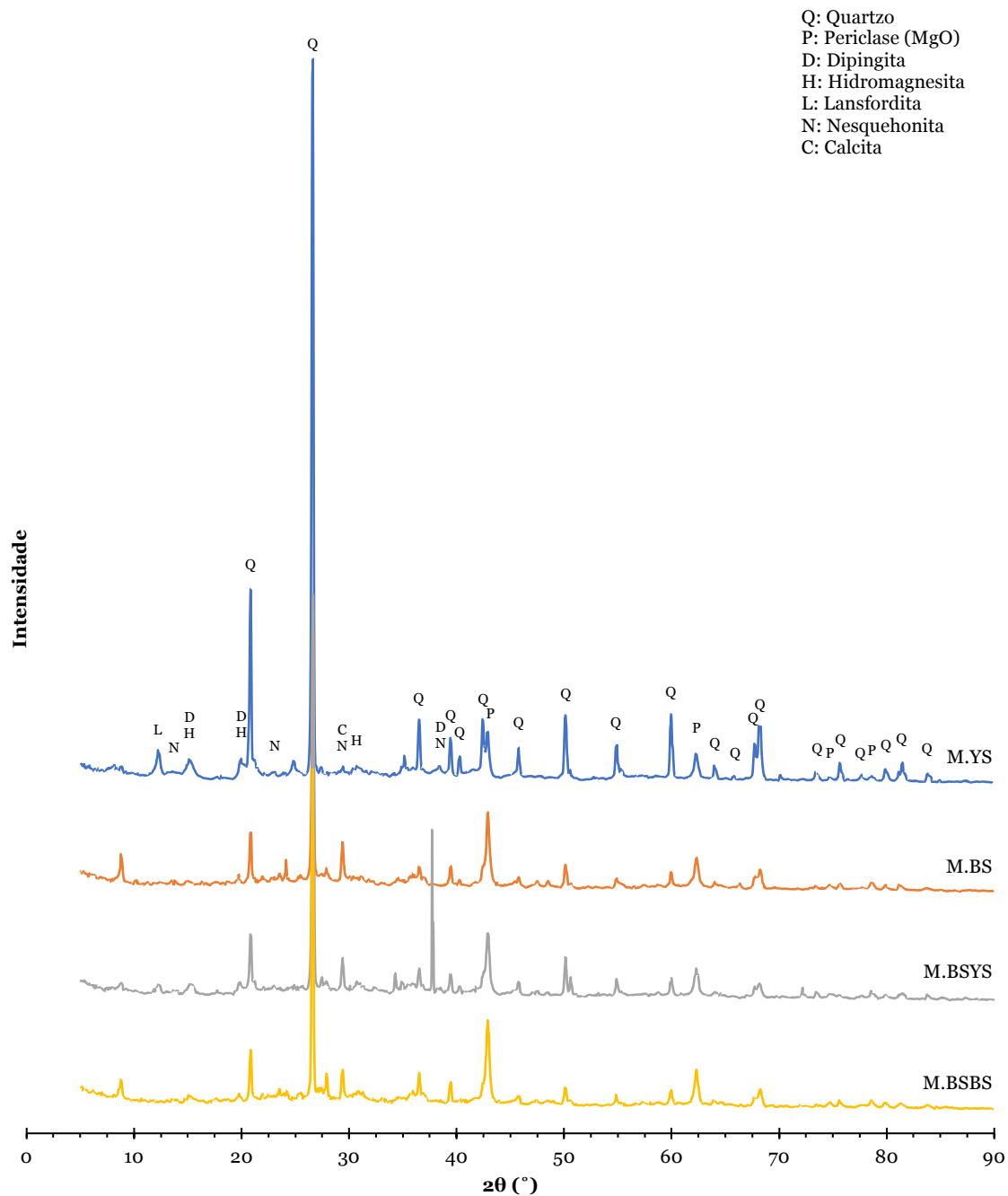


Figura 4-11 – Padrões de XRD das composições deste estudo.

Picos de HMCs foram observados, embora com baixa intensidade. Dentre esses picos, destacam-se os de Dipingita em 15.1° , 19.9° e 38.4° 2θ (PDF#23-1218), de Hidromagnesita em 15.3° , 19.9° e 30.8° 2θ (PDF#25-0513), onde os dois primeiros picos são praticamente sobrepostos com os de Dipingita. Um pico de Lansfordita pode ser observado em 12.3° 2θ (PDF#35-0680), bem como quatro picos de baixa intensidade de Nesquehonita podem ser observados em 14.6° , 23.1° , 30.0° e 38.8° 2θ (PDF#20-0669). Além disso, um pico de Calcita, quase sobreposto ao de Nesquehonita, também pode ser observado em 29.4° 2θ (PDF#47-1743).

Alguns picos, principalmente nas composições contendo BS, não foram identificados devido à grande variedade de minerais que podem ter sido formados, uma vez que a composição química da BS é bem variada.

4.8. MIP

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

Tabela 4-6 – Parâmetros observados nos ensaios MIP.

Mistura		M.YS	M.BS	M.BSYS	M.BSBS
Porosidade (%)		25.22	39.88	26.02	35.94
Densidade aparente (g/cm ³)		2.30	1.5498	2.0174	1.69
Massa específica (g/cm ³)		2.62	2.4561	2.5783	2.46
Diâmetro médio do poro (μm)		0.076	0.109	0.067	0.106
Diâmetro crítico (μm)		51.683	3.186	5.744	4.088
Classificação dos poros (%) [112]	Mesoporos (0.002 – 0.05 μm)	15.21	10.33	17.99	10.35
	Macroporos (0.05 μm – 10 μm)	25.16	76.14	58.39	68.18
	Vazios de ar / rachaduras (> 10 μm)	59.63	13.54	23.62	21.46

Os resultados de porosidade revelam que as misturas M.YS e M.BSYS possuem índices de porosidade de 25.22 e 26.02%, respectivamente, enquanto as misturas M.BS e M.BSBS apresentaram índices de 39.88 e 35.94%, respectivamente. Assim, a utilização de YS favoreceu a confecção de matrizes cimentícias menos porosas, reduzindo a porosidade em cerca de 10-15 % quando comparada as misturas que utilizaram YS com as demais.

De acordo com a IUPAC [112], a dimensão do diâmetro dos poros de uma matriz cimentícia pode ser utilizada para classificar os poros desta em: (i) microporos (≤ 0.002

μm); (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 ($\geq 10 \mu\text{m}$). Assim, a Figura 4-12 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 4-13.

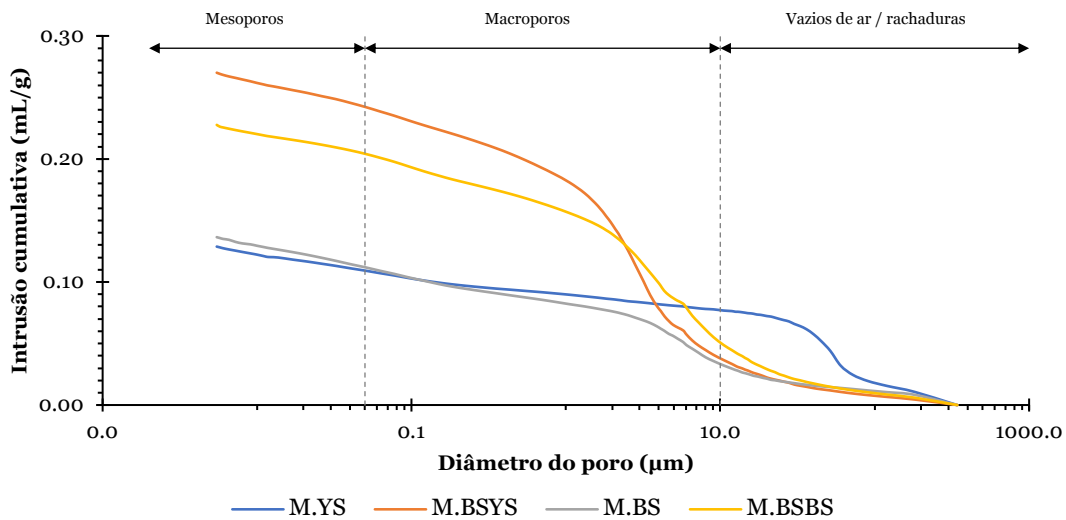


Figura 4-12 – Intrusão cumulativa de mercúrio (mL/g).

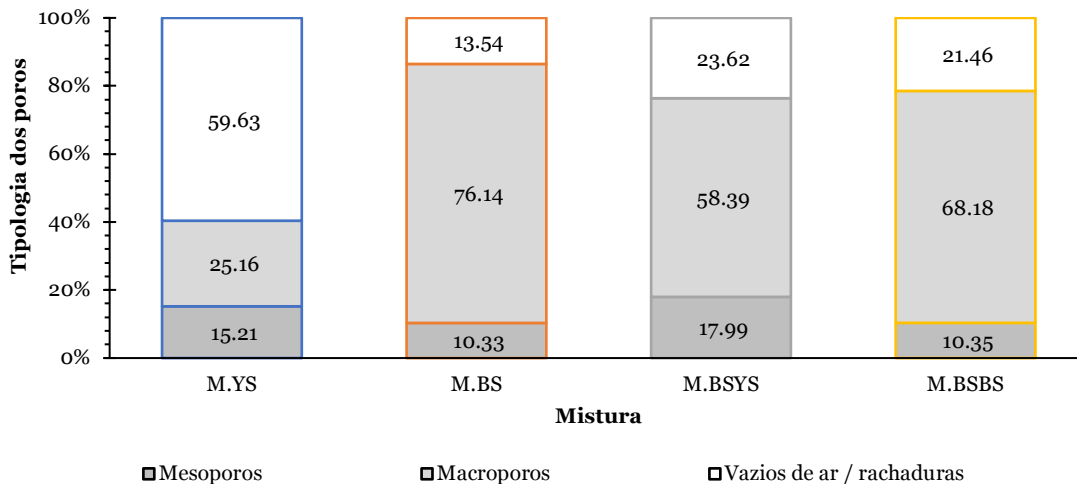


Figura 4-13 – Tipologia dos poros (%).

Assim, os resultados mostram um maior índice de mesoporos para as misturas M.YS (15.2 %) e M.BSYS (18.0 %) quando comparadas com as misturas que não utilizaram YS (M.BS com 10.3 % e M.BSBS com 10.4%). Quando comparada a tipologia M.YS com as demais, a presença de areia de biomassa favoreceu a formação de índices de macroporos até 3 vezes superiores. Entretanto, a inexistência de areia de biomassa na mistura M.YS ocasionou um índice de vazios de ar/rachaduras de aproximadamente 60%.

Já em relação ao diâmetro crítico (Figura 4-14), os resultados mostram que a mistura M.YS possui valores muito superiores às demais misturas (M.YS = 51.6 μm ; M.BS = 3.2 μm ; M.BSYS = 5.7 μm ; M.BSBS = 4.1 μm), onde tal comportamento se deve a não inclusão de finos contidos na areia de biomassa, os quais tendem a preencher os poros maiores e reduzir a dimensão média deles.

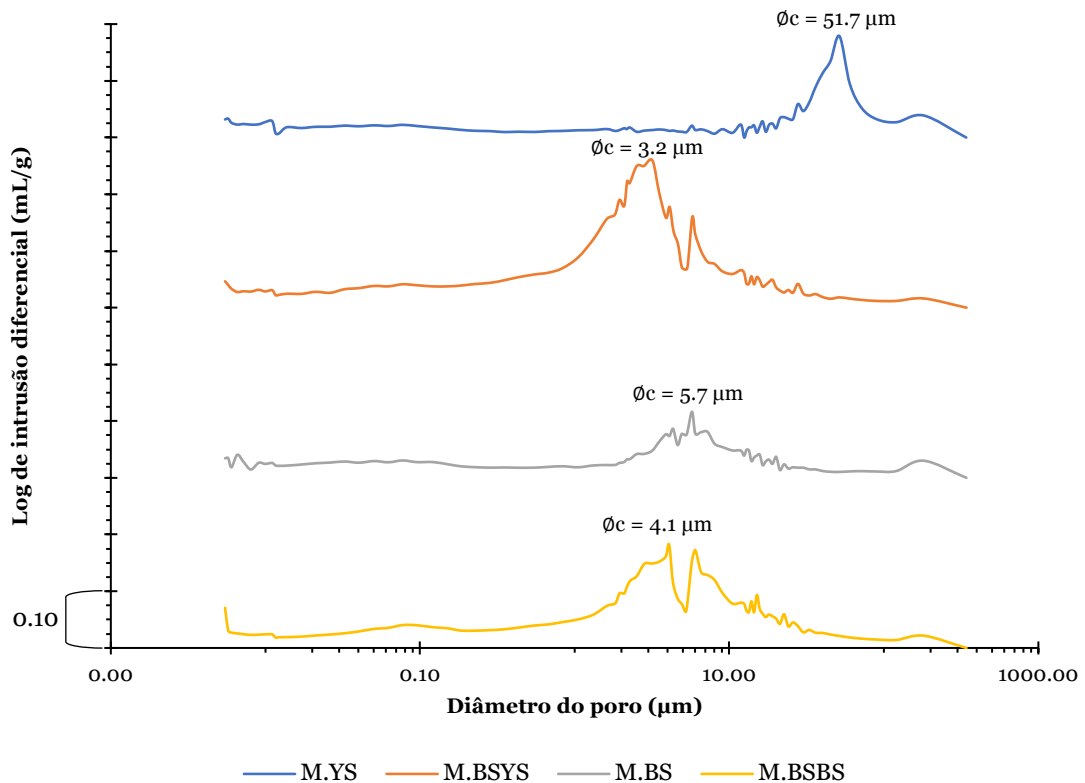


Figura 4-14 – Log de Intrusão diferencial de mercúrio (mL/g).

Quando comparada a porosidade das misturas com os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão (Figura 4-15), observa-se que aquelas que utilizaram o mesmo agregado (areia amarela ou biomassa) alcançaram maiores resistências para valores mais elevados de porosidade. Tal comportamento pode estar relacionado à porosidade da biomassa, a qual tende a facilitar a difusão do CO_2 na matriz cimentícia, desse modo contribuindo para o ganho de resistência.

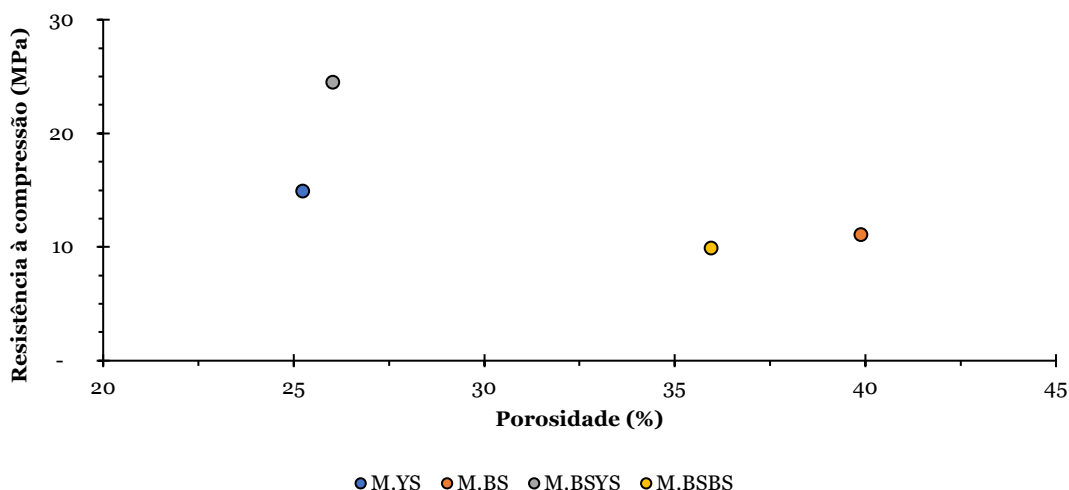


Figura 4-15 – Porosidade versus Resistência à compressão.

4.9. CO₂ adsorvido

A TCO₂ de cada composição de mistura foi calculada de acordo com a equação de Huntzinger (2-24) [71], onde foram utilizados os valores apresentados na Tabela 4-7.

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

Mistura	M.YS	M.BS	M.BSYS	M.BSBS
MgO (%)	9.33	11.95	10.07	10.11
CaO (%)	1.21	5.75	2.98	3.07
Na ₂ O (%)	-	1.87	0.23	0.24
K ₂ O (%)	1.56	4.71	2.67	2.73
CaCO ₃ (%)	0.53	2.80	1.26	1.29
TCO₂ (%)	11.62	19.85	14.18	14.32

De acordo com a TCO₂ de Huntzinger, as misturas com maior capacidade de adsorção de CO₂ passam a ser as que utilizam maior quantidade de biomassa (M.BS e M.BSBS), uma vez que esta fornece um teor extra de MgO, CaO e de K₂O e Na₂O. Entretanto, o maior contributo, aparentemente, deve-se às partículas finas de biomassa, uma vez que estas possuem o maior teor de MgO, CaO e K₂O.

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 e 615 °C como marcos entre o início e final da decomposição dos carbonatos. Tal consideração pode apresentar erros devido à sobreposição de curvas da decomposição dos diferentes HMCs observados. Entretanto, evita a sobreposição da perda de massa relacionada à areia de biomassa com picos entre 650 e 678 °C, além de apresentar pouquíssima influência na alteração da massa da Magnésia. Desse modo,

conforme considerações expostas, o grau de carbonatação (DCO_2) apresentado pelas composições M.YS, M.BS, M.BSYS e M.BSBS foi respectivamente de 74.77, 16.15, 65.80 e 30.10%, enquanto o CO_2 adsorvido foi de 8.69, 3.21, 9.33 e 4.31% da massa dos CPs, respectivamente. Tais resultados são exibidos na Tabela 4-8.

Tabela 4-8 – CO_2 adsorvido e Grau de carbonatação nas misturas.

Mistura	M.YS	M.BS	M.BSYS	M.BSBS
CO_2ad (%)	8.69	3.21	9.33	4.31
TCO_2 (%)	11.62	19.85	14.18	14.32
DCO_2 (%)	74.77	16.15	65.80	30.10

Embora as misturas com biomassa apresentem maior quantidade teórica de adsorção de CO_2 , nota-se que o grau de carbonatação destas foi inferior ao da mistura M.YS. Tal comportamento pode estar relacionado ao fato de que a fórmula teórica de Huntzinger considera que os óxidos observados na análise EDX serão carbonatados. Além disso, ressalta-se que o percentual de óxidos observados na análise EDX é uma estimativa. Desse modo, o conteúdo de MgO , CaO e de K_2O e Na_2O presente na biomassa pode ter sido erroneamente estimado, uma vez que os elementos de Mg, Ca, K e Na podem estar ligados à compostos não carbonatáveis ou, até mesmo, já carbonatados.

Quando comparada a adsorção de CO_2 de cada mistura com os resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão (Figura 4-16) 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 CO_2 , uma determinada mistura pode não fornecer maiores resistências mecânicas.

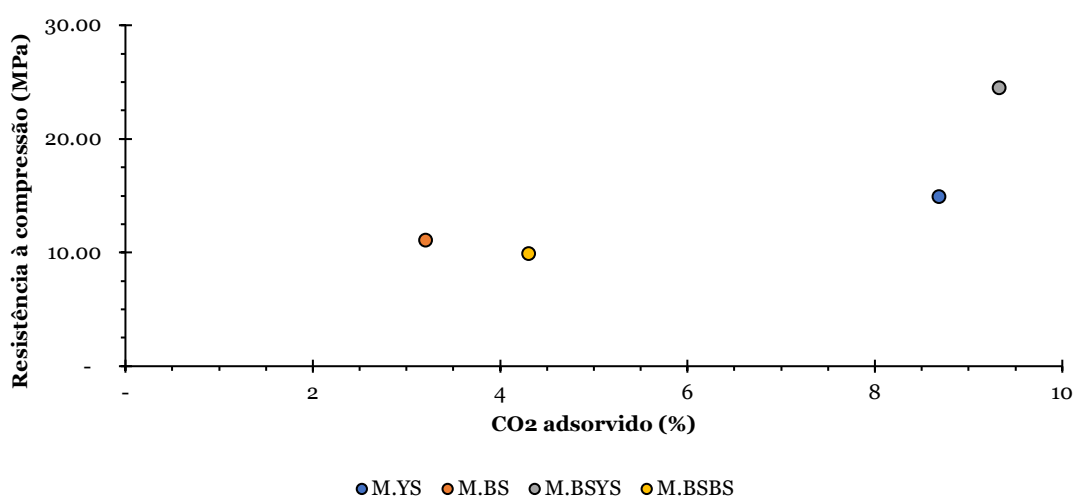


Figura 4-16 – CO_2 adsorvido versus Resistência à compressão.

Folha em branco

Capítulo 5 – Conclusões e Recomendações de Estudos Futuros

Este trabalho apresentou a viabilidade da utilização de resíduos de biomassa, nomeadamente areia de biomassa, como *filler* e/ou substituição de agregado miúdo em argamassas à base de Cimento de Magnésia Reativa Carbonatada, 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 areia de biomassa com diâmetro mínimo inferior a 125 μm em conjunto com a areia amarela, em M.BSYS, representou um melhor preenchimento da matriz cimentícia, levando a resultados de resistência à compressão 64.3% mais elevados. Já a substituição de areia amarela por areia de biomassa com diâmetro mínimo inferior a 10 mm, em M.BS, representou uma redução de resistência à compressão de 25.7%, uma vez que esta composição foi afetada pela resistência natural dos agregados contidos na areia de biomassa. A mesma tendência também foi observada ao utilizar areia de biomassa com diâmetro mínimo entre 125 μm e 4 mm em conjunto com areia de biomassa com diâmetro mínimo inferior a 125 μm , em M.BSBS. Nessa última composição, a resistência à compressão foi reduzida em 33.6%, a qual também foi afetada pela resistência natural dos agregados contidos na areia de biomassa.
- O experimento demonstrou que pode existir uma relação entre o pH da mistura fresca e a resistência final à compressão das misturas que fazem uso do mesmo agregado miúdo (areia amarela ou areia de biomassa). Assim, valores mais elevados de resistência tendem a ser observados em misturas frescas com pH mais elevado.
- Os ensaios de TG-DTG indicam que mais HMCs, carbonatos de cálcio e magnésio, bem como carbonatos amorfos, podem ter sido formados nas misturas M.YS e M.BSYS, quando comparadas às misturas M.BS e M.BSBS.
- As imagens por SEM revelaram a formação de HMCs nas quatro composições; entretanto, cristais mais desenvolvidos e melhores interconectados foram observados nas misturas M.YS e M.BSYS, convergindo com os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão. Além disso, pelas imagens por SEM fica

claro que os agregados das composições M.BS e M.BSBS sofreram rupturas, o que pode ter sido o principal motivo das resistências mais baixas observadas nestas duas composições.

- 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 apontam também a formação de HMCs convergindo com o observado nos ensaios de TG-DTG, SEM e FT-IR; entretanto, também indicam a presença de periclase, o que vai de encontro ao observado em outro estudo, o qual sugere que aproveitamento total de Magnésia incluída nos materiais baseados em CRMC ainda necessita ser superado [55].
- Os ensaios de MIP indicam que as misturas que fizeram uso de areia amarela (M.YS e M.BSYS) possuem menor porosidade quando comparadas às misturas que utilizaram areia de biomassa com diâmetro mínimo inferior a 10 mm e entre 125 μm e 4 mm (M.BS e M.BSBS, respectivamente). Já quando comparadas as composições que utilizaram o mesmo tipo de agregado miúdo (areia amarela ou areia de biomassa), as misturas contendo areia amarela tiveram uma porosidade cerca de 10-15% menor. Além disso, observou-se que o uso de areia de biomassa colaborou para a redução do tamanho dos poros, reduzindo drasticamente o diâmetro crítico deles (mais comum), bem como com o aumento da porosidade, colaborando com a difusão do CO_2 na matriz cimentícia e, conseqüentemente, com a resistência à compressão dos CPs.
- A utilização de areia de biomassa aumenta consideravelmente a quantidade teórica de adsorção de CO_2 das misturas, pois esta fornece um teor extra de MgO , CaO e de K_2O e Na_2O . Entretanto, somente a inclusão de areia de biomassa com diâmetro mínimo inferior a 125 μm , em M.BSYS, traduziu-se em aumento de CO_2 adsorvido quando comparada com M.YS. Além disso, o uso de BS também induziu à menores graus de adsorção de CO_2 , uma vez que o conteúdo de MgO , CaO e de K_2O e Na_2O presente na biomassa pode ter sido erroneamente estimado, pois os elementos Mg, Ca, K e Na podem estar ligados a outros compostos, os quais podem ser não carbonatáveis ou já estarem em forma de carbonatos.

Por fim, estudos mais focados à microestrutura, bem como no campo de lixiviação e de ciclo de vida ainda necessitam ser realizados para compreender melhor o comportamento das argamassas desenvolvidas neste estudo. Adicionalmente, podem ser

buscadas 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, 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.

Folha em branco

Referências

- [1] California Institute of Technology, Carbon Dioxide, (n.d.). <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/> (accessed January 13, 2019).
- [2] National Oceanic and Atmospheric Administration, Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, (n.d.). <https://esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/graph.html> (accessed January 13, 2019).
- [3] National Oceanic and Atmospheric Administration, Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, (n.d.). <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html> (accessed June 26, 2021).
- [4] California Institute of Technology, What's in a name? Weather, global warming and climate change, (n.d.). <https://climate.nasa.gov/resources/global-warming/> (accessed January 13, 2019).
- [5] J. Hickel, G. Kallis, Is Green Growth Possible?, *New Polit. Econ.* 25 (2020) 469–486. <https://doi.org/10.1080/13563467.2019.1598964>.
- [6] 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. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00463>.
- [7] International Energy Agency, Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry, (2018) 1–66. https://doi.org/10.1007/SpringerReference_7300.
- [8] 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. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.08.009>.
- [9] D. Zaelke, O. Young, S.O. Andersen, Scientific Synthesis of Calera Carbon Sequestration and Carbonaceous By-Product Applications, *Sci. Am.* (2011) 1–64.
- [10] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2019.101062>.

- [11] University of Leeds, The concrete set, (n.d.). http://www.leeds.ac.uk/site/custom_scripts/spotlight/concrete/index.php (accessed January 16, 2019).
- [12] International Energy Agency, Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry: Foldout, (2018) 1–4. <https://webstore.iea.org/technology-roadmap-low-carbon-transition-in-the-cement-industry-foldout>.
- [13] E. Gartner, T. Sui, Alternative cement clinkers, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 27–39. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.002>.
- [14] C. Shi, B. Qu, J.L. Provis, Recent progress in low-carbon binders, *Cem. Concr. Res.* 122 (2019) 227–250. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.009>.
- [15] 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. <https://doi.org/10.1002/ghg.1940>.
- [16] 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. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.068>.
- [17] E. Grünhäuser Soares, J. Castro-Gomes, Carbonation curing influencing factors of Carbonated Reactive Magnesia Cements (CRMC) – A review, *J. Clean. Prod.* 305 (2021) 17. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127210>.
- [18] A.J.W. Harrison, Reactive Magnesium Oxide Cements, U.S. Patent 7,347,896 B2, 2008.
- [19] European Committee for Standardization, BS EN 197-1:2011, 2011.
- [20] M.M. Rafi, M.M. Nasir, Experimental Investigation of Chemical and Physical Properties of Cements Manufactured in Pakistan, *J. Test. Eval.* 42 (2014) 20130158. <https://doi.org/10.1520/JTE20130158>.
- [21] M. Bediako, E.O. Amankwah, Analysis of Chemical Composition of Portland Cement in Ghana: A Key to Understand the Behavior of Cement, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015 (2015) 1–5. <https://doi.org/10.1155/2015/349401>.

- [22] L. Zheng, C. Xuehua, T. Mingshu, MgO-type delayed expansive cement, *Cem. Concr. Res.* 21 (1991) 1049–1057. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(91\)90065-P](https://doi.org/10.1016/0008-8846(91)90065-P).
- [23] 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. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.02.003>.
- [24] 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. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116914>.
- [25] 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. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103489>.
- [26] 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. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.105>.
- [27] C. Unluer, A. Al-Tabbaa, Enhancing the carbonation of MgO cement porous blocks through improved curing conditions, *Cem. Concr. Res.* 59 (2014) 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.02.005>.
- [28] L.J. Vandeperre, A. Al-Tabbaa, Accelerated carbonation of reactive MgO cements, *Adv. Cem. Res.* 19 (2007) 67–79. <https://doi.org/10.1680/adcr.2007.19.2.67>.
- [29] 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 (2020) 215–227. <https://doi.org/10.18502/keg.v5i4.6812>.
- [30] E. Grünhäuser Soares, J. Castro-Gomes, Early Age Compressive Strength of Waste-based-glass-powder Magnesium Silicate Binders on Initial Carbonation Curing, in: *STARTCON19 - Int. Dr. Students Conf. + Lab Work. Civ. Eng., KnE Engineering*, 2020: pp. 61–73. <https://doi.org/10.18502/keg.v5i5.6919>.
- [31] D. Zhang, Z. Ghouleh, Y. Shao, Review on carbonation curing of cement-based materials, *J. CO₂ Util.* 21 (2017) 119–131. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.07.003>.

- [32] 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. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.017>.
- [33] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO₂, cement-based materials industry, United Nations Environment Programme, Paris, 2016.
- [34] C. Unluer, Carbon dioxide sequestration in magnesium-based binders, in: *Carbon Dioxide Sequestration Cem. Constr. Mater.*, Elsevier Ltd, 2018: pp. 129–173. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102444-7.00007-1>.
- [35] J. Morrison, G. Jauffret, J.L. Galvez-Martos, F.P. Glasser, Magnesium-based cements for CO₂ capture and utilisation, *Cem. Concr. Res.* 85 (2016) 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.12.016>.
- [36] P.S. Humbert, J. Castro-Gomes, CO₂ activated steel slag-based materials: A review, *J. Clean. Prod.* 208 (2019) 448–457. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.058>.
- [37] M.A. Shand, *The Chemistry and Technology of Magnesia*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2006. <https://doi.org/10.1002/0471980579>.
- [38] R. Smith-Johannsen, Process of producing sorel cement, 4352694, 1982.
- [39] J.J. Beaudoin, V.S. Ramachandran, Strength development in magnesium oxysulfate cement, *Cem. Concr. Res.* 8 (1978) 103–112. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(78\)90063-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(78)90063-7).
- [40] U. Cummings, Cement, U.S. Patent 402,511, 1889.
- [41] Z. Li, C.K. Chau, Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride cement, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 866–870. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.03.015>.
- [42] T. Zhang, J. Zou, B. Wang, Z. Wu, Y. Jia, C.R. Cheeseman, Characterization of Magnesium silicate hydrate (MSH) gel formed by reacting MgO and silica fume, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 909. <https://doi.org/10.3390/ma11060909>.

- [43] P. He, C.S. Poon, D.C.W. Tsang, Effect of pulverized fuel ash and CO₂curing on the water resistance of magnesium oxychloride cement (MOC), *Cem. Concr. Res.* 97 (2017) 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.03.005>.
- [44] P. He, C.S. Poon, D.C.W. Tsang, Using incinerated sewage sludge ash to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement (MOC), *Constr. Build. Mater.* 147 (2017) 519–524. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.187>.
- [45] C. Sonat, C. Unluer, Development of magnesium-silicate-hydrate (M-S-H) cement with rice husk ash, *J. Clean. Prod.* 211 (2019) 787–803. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.246>.
- [46] N. Vlasopoulos, C.R. Cheeseman, Binder composition, US 8.496,751 B2, 2013.
- [47] R.M. Andrew, Global CO₂ emissions from cement production, *Earth Syst. Sci. Data.* 10 (2018) 195–217. <https://doi.org/10.5194/essd-10-195-2018>.
- [48] R.M. Dheilly, A. Bouguerra, B. Beaudoin, J. Tudo, M. Queneudec, Hydromagnesite development in magnesian lime mortars, *Mater. Sci. Eng. A.* 268 (1999) 127–131. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00085-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00085-4).
- [49] M. Liska, L.J. Vandeperre, A. Al-Tabbaa, Influence of carbonation on the properties of reactive magnesia cement-based pressed masonry units, *Adv. Cem. Res.* 20 (2008) 53–64. <https://doi.org/10.1680/adcr.2008.20.2.53>.
- [50] M. Liska, A. Al-Tabbaa, Ultra-green construction: reactive magnesia masonry products, *Proc. Inst. Civ. Eng. - Waste Resour. Manag.* 162 (2009) 185–196. <https://doi.org/10.1680/warm.2009.162.4.185>.
- [51] M. Liska, A. Al-Tabbaa, Performance of magnesia cements in porous blocks in acid and magnesium environments, *Adv. Cem. Res.* 24 (2012) 221–232. <https://doi.org/10.1680/adcr.11.00011>.
- [52] N.T. Dung, C. Unluer, Improving the performance of reactive MgO cement-based concrete mixes, *Constr. Build. Mater.* 126 (2016) 747–758. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.090>.
- [53] L. Pu, C. Unluer, Investigation of carbonation depth and its influence on the performance and microstructure of MgO cement and PC mixes, *Constr. Build. Mater.* 120 (2016) 349–363. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.067>.

- [54] 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. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.06.006>.
- [55] S. Ruan, C. Unluer, Influence of mix design on the carbonation, mechanical properties and microstructure of reactive MgO cement-based concrete, *Cem. Concr. Compos.* 80 (2017) 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.03.004>.
- [56] 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. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002509](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002509).
- [57] E. Grünhäuser Soares, J. Castro-Gomes, Utilização de resíduos de vidro em pastas de cimento baseadas em Óxido de magnésio, curadas por carbonatação acelerada, in: *Inovamundi 2019 - Semin. Pós-Graduação*, 2019: pp. 438–444. <https://www.feevale.br/hotsites/spg/edicoes-anteriores/2019>.
- [58] 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. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105894>.
- [59] R. Hay, K. Celik, Hydration, carbonation, strength development and corrosion resistance of reactive MgO cement-based composites, *Cem. Concr. Res.* 128 (2020) 105941. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105941>.
- [60] R. Hay, K. Celik, Accelerated carbonation of reactive magnesium oxide cement (RMC)-based composite with supercritical carbon dioxide (scCO₂), *J. Clean. Prod.* 248 (2020) 119282. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119282>.
- [61] 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) 103543. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103543>.
- [62] N.T. Dung, R. Hay, A. Lesimple, K. Celik, C. Unluer, Influence of CO₂ concentration on the performance of MgO cement mixes, *Cem. Concr. Compos.* 115 (2021) 103826. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103826>.

- [63] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium and Radium, in: Chem. Elem., 2nd ed., Elsevier, 1997: pp. 107–138. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3365-9.50011-0>.
- [64] F. Schorcht, I. Kourti, B.M. Scalet, S. Roudier, L.D. Sancho, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide, Luxembourg, 2013. <https://doi.org/10.2788/12850>.
- [65] T. Zhang, C.R. Cheeseman, L.J. Vandeperre, Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M-S-H), *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 439–442. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.016>.
- [66] A.S. Bhatti, D. Dollimore, A. Dyer, Magnesia from seawater: a review, *Clay Miner.* 19 (1984) 865–875. <https://doi.org/10.1180/claymin.1984.019.5.14>.
- [67] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [68] K.S. Lackner, C.H. Wendt, D.P. Butt, E.L. Joyce, D.H. Sharp, Carbon dioxide disposal in carbonate minerals, *Energy*. 20 (1995) 1153–1170. [https://doi.org/10.1016/0360-5442\(95\)00071-N](https://doi.org/10.1016/0360-5442(95)00071-N).
- [69] Z. Xing, L. Bai, Y. Ma, D. Wang, M. Li, Mechanism of magnesium oxide hydration based on the multi-rate model, *Materials (Basel)*. 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11101835>.
- [70] F. Jin, A. Al-Tabbaa, Characterisation of different commercial reactive magnesia, *Adv. Cem. Res.* 26 (2014) 101–113. <https://doi.org/10.1680/adcr.13.00004>.
- [71] 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. <https://doi.org/10.1021/es802910z>.
- [72] 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. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.169>.
- [73] V.L. Snoeyink, D. Jenkins, *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, 1980.

- [74] 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. <https://doi.org/10.1021/i260045a019>.
- [75] N.L. Ukwattage, P.G. Ranjith, X. Li, Steel-making slag for mineral sequestration of carbon dioxide by accelerated carbonation, *Measurement*. 97 (2017) 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.10.057>.
- [76] W. Knoche, Chemical Reactions of CO₂ in Water, in: Bauer C., Gros G., Bartels H. *Biophys. Physiol. Carbon Dioxide*, Proceeding, Springer, Berlin, Heidelberg, 1980: pp. 3–11. https://doi.org/10.1007/978-3-642-67572-0_1.
- [77] M.A. Nahil, X. Wang, C. Wu, H. Yang, H. Chen, P.T. Williams, Novel bi-functional Ni–Mg–Al–CaO catalyst for catalytic gasification of biomass for hydrogen production with in situ CO₂ adsorption, *RSC Adv.* 3 (2013) 5583. <https://doi.org/10.1039/c3ra40576a>.
- [78] X. Tang, L. Guo, C. Chen, Q. Liu, T. Li, Y. Zhu, The analysis of magnesium oxide hydration in three-phase reaction system, *J. Solid State Chem.* 213 (2014) 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.01.036>.
- [79] R.-M. Dheilly, Y. Sebaibi, J. Tudo, M. Queneudec, Importance de la présence de magnésium dans le stockage de la chaux: carbonatation de l'oxyde et de l'hydroxyde de magnésium, *Can. J. Chem.* 76 (1998) 1188–1196. <https://doi.org/10.1139/cjc-76-8-1188>.
- [80] 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. <https://doi.org/10.1039/c3ra44007a>.
- [81] 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. <https://doi.org/10.1002/sia.2904>.
- [82] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.08.039>.
- [83] Ö. Cizer, C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, J. Elsen, D. Van Gemert, K. Van Balen, Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by

carbonation of hydrated lime, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 6151–6165. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6535-7>.

[84] S.A. Bernal, R. San Nicolas, J.L. Provis, R. Mejía de Gutiérrez, J.S.J. van Deventer, Natural carbonation of aged alkali-activated slag concretes, *Mater. Struct.* 47 (2014) 693–707. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0089-2>.

[85] J.M. Bukowski, R.L. Berger, Reactivity and strength development of CO₂ activated non-hydraulic calcium silicates, *Cem. Concr. Res.* 9 (1979) 57–68. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(79\)90095-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(79)90095-4).

[86] D. Wang, J. Xiao, X. Gao, Strength gain and microstructure of carbonated reactive MgO-fly ash solidified sludge from East Lake, China, *Eng. Geol.* 251 (2019) 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2019.02.012>.

[87] R. Wiebe, V.L. Gaddy, The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40° and at Pressures to 500 Atmospheres. *Critical Phenomena* *, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 815–817. <https://doi.org/10.1021/ja01861a033>.

[88] L. Liu, J. Ha, T. Hashida, S. Teramura, Development of a CO₂ solidification method for recycling autoclaved lightweight concrete waste, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 1791–1794. <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1012591318077>.

[89] O. Fruhwirth, G.W. Herzog, I. Hollerer, A. Rachedi, Dissolution and hydration kinetics of MgO, *Surf. Technol.* 24 (1985) 301–317. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(85\)90080-9](https://doi.org/10.1016/0376-4583(85)90080-9).

[90] A.-H.A. Park, Carbon dioxide sequestration: chemical and physical activation of aqueous carbonation of Mg-bearing minerals and pH swing process, Ohio State University, 2005. http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=osu1124272324.

[91] N.T. Dung, C. Unluer, Influence of accelerated hydration and carbonation on the performance of reactive magnesium oxide concrete, *Adv. Cem. Res.* 32 (2020) 78–90. <https://doi.org/10.1680/jadcr.17.00186>.

[92] M.E. Aphane, E.M. van der Merwe, C.A. Strydom, Influence of hydration time on the hydration of MgO in water and in a magnesium acetate solution, *J. Therm. Anal. Calorim.* 96 (2009) 987–992. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9095-y>.

- [93] R.M.H. Lawrence, T.J. Mays, P. Walker, D. D’Ayala, Determination of carbonation profiles in non-hydraulic lime mortars using thermogravimetric analysis, *Thermochim. Acta.* 444 (2006) 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.03.002>.
- [94] H.H. Steinour, Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete-discussion, *J. Am. Concr. Inst.* 30 (1959) 905–907.
- [95] 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. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.026>.
- [96] C. Shi, M. Liu, P. He, Z. Ou, Factors affecting kinetics of CO₂ curing of concrete, *J. Sustain. Cem. Mater.* 1 (2012) 24–33. <https://doi.org/10.1080/21650373.2012.727321>.
- [97] 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. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102444-7.00006-X>.
- [98] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119875>.
- [99] Ministério da Economia da Inovação e do Desenvolvimento, Decreto-Lei n° 117/2010, Portugal, 2010. <https://dre.pt/application/conteudo/307650>.
- [100] Direção-Geral de Energia e Geologia, Biomassa, (n.d.). <https://www.dgeg.gov.pt/pt/areas-setoriais/energia/energias-renovaveis-e-sustentabilidade/biomassa/> (accessed July 5, 2021).
- [101] Universidade da Beira Interior, Microscópio Eletrónico de Varrimento, VP SEM Hitachi S - 3400N, Microscópios Eletrónicos de Varrimento. (n.d.). <https://www.ubi.pt/entidade/sem> (accessed July 23, 2021).
- [102] 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. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00369-x](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00369-x).

- [103] Universidade da Beira Interior, Microscópio Eletrónico de Varrimento, SEM Hitachi S - 2700, Microscópios Eletrónicos de Varrimento. (n.d.). <https://www.ubi.pt/entidade/sem> (accessed July 23, 2021).
- [104] D. Bhattacharjya, T. Selvamani, I. Mukhopadhyay, Thermal decomposition of hydromagnesite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 107 (2012) 439–445. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1656-9>.
- [105] G. Jauffret, J. Morrison, F.P. Glasser, On the thermal decomposition of nesquehonite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 122 (2015) 601–609. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4756-0>.
- [106] L. Tian, A. Tahmasebi, J. Yu, An experimental study on thermal decomposition behavior of magnesite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 118 (2014) 1577–1584. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4068-9>.
- [107] 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. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.002>.
- [108] Z. Tu, M.Z. Guo, C.S. Poon, C. Shi, Effects of limestone powder on CaCO₃ precipitation in CO₂ cured cement pastes, *Cem. Concr. Compos.* 72 (2016) 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.019>.
- [109] L. Qin, X. Gao, Properties of coal gangue-Portland cement mixture with carbonation, *Fuel.* 245 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.067>.
- [110] 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. <https://doi.org/10.1023/a:1023355016208>.
- [111] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.103>.
- [112] D.H. Everett, *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units*, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and

Surface Chemistry, Pure Appl. Chem. 31 (1972) 577–638.
<https://doi.org/10.1351/pac197231040577>.