



Universidade Federal do Amapá
Pró - Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação



Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais

JEFFERSON BEZERRA BEZERRA

**EFEITO DOS COMPONENTES QUÍMICOS DE DUAS ESPÉCIES DE MADEIRAS
AMAZÔNICAS NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND**

MACAPÁ - AP

2019

JEFFERSON BEZERRA BEZERRA

**EFEITO DOS COMPONENTES QUÍMICOS DE DUAS ESPÉCIES DE MADEIRAS
AMAZÔNICAS NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais (PPGCA) da Universidade Federal do Amapá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Dr. Nilson dos Santos Ferreira.

Co-orientadores: Dra. Lina Bufalino

Dr. Tiago Marcolino de Souza

MACAPÁ-AP

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal do Amapá Elaborada
por Orinete Costa Souza – CRB11/920

Bezerra, Jefferson Bezerra.

Efeitos dos componentes químicos de duas espécies de madeiras amazônicas na hidratação do cimento portland / Jefferson Bezerra Bezerra ; Orientador, Nilson dos Santos Ferreira ; Coorientadores, Lina Bufalino, Tiago Marcolino de Souza. – Macapá, 2019.

99 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Fundação Universidade Federal do Amapá, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais.

1. Madeira - Química. 2. Lignina. 3. Holocelulose. 4. Extrativos. I. Ferreira, Nilson dos Santos, orientador. II. Bufalino, Lina, Coorientador. III. Souza, Tiago Marcolino de. IV. Fundação Universidade Federal do Amapá. V. Título.

547 B574e
CDD. 22 ed.

JEFFERSON BEZERRA BEZERRA

EFEITO DOS COMPONENTES QUÍMICOS DE DUAS ESPÉCIES DE MADEIRAS

AMAZÔNICAS NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais (PPGCA) da Universidade Federal do Amapá, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Aprovada em 24 de maio de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Nilson dos Santos Ferreira – Universidade Federal de Sergipe (UFSE)

Alan Cavalcanti da Cunha - Universidade Federal do Amapá (UNIFAP)

Francisco Tarcísio Alves Junior – Universidade do Estado do Amapá – (UEAP)

Jardel Pinto Barbosa - Universidade do Estado do Amapá – (UEAP)

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação às pessoas mais importantes para mim, minha querida mãe Benedita dos Santos Bezerra Bezerra responsável pela minha vida e a quem devo meu caráter e disciplina aos estudos. Ao mesmo tempo, estendo esta dedicatória a meu pai Joel de Freitas Bezerra pelos valiosos conselhos e por toda paciência que possui.

Ofereço este trabalho em memória de minha trisavó Francina Moraes da Silva que foi minha mãe desde sempre e cujo conselhos e ensinamentos me guiaram até aqui.

Também estendo esta dedicatória a minha tia Dejana dos Santos Bezerra pelo acolhimento que tornou possível realizar meus estudos. Agradeço pelos conselhos e pela sinceridade que lidava comigo durante o período que morávamos juntos.

Aos meus queridos irmãos que sempre estiveram presente e me ajudaram a seguir quando já não parecia possível. Dedico este trabalho aos colegas de graduação e pós-graduação que sempre estiveram presentes nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Doutor Nilson dos Santos Ferreira pela orientação e conselhos que foram de extrema importância para realização desta pesquisa.

Ao professor Doutor Tiago Marcolino de Souza pela co – orientação e pelas suas imensas contribuições em cada etapa da pesquisa.

À professora Doutora Lina Bufalino pela co -orientação e ensinamentos de extrema relevância que direcionaram o desenvolver desta pesquisa.

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos de Mestrado.

À Universidade Federal do Amapá (UNIFAP) e demais professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais (PPGCA).

À Universidade do Estado do Amapá (UEAP) (Laboratório de Biotecnologia da Amazônia – LABTAM) pelo suporte que subsidiaram a análise experimental.

À Universidade Federal de Viçosa (Laboratório de Celulose e Papel) pela realização da análise química da lignina para espécies estudadas.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Amapá (FAPEAP), pelo apoio financeiro no desenvolvimento desta pesquisa (PPP/FAPEAP Processo N° 250.203.044/2017).

Aos meus colegas de laboratório Dhimitrius Neves Paraguassú de Oliveira e Carlos Eduardo Golveia Guedes pela colaboração durante os experimentos.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que esta pesquisa se concretizasse.

RESUMO

BEZERRA, B. J. **Efeito dos componentes químicos de duas espécies de madeira amazônicas na hidratação do cimento Portland**. 99 f. Dissertação – Departamento de Meio Ambiente e Desenvolvimento, Universidade Federal do Amapá, Macapá, 2019.

A produção de bio-compósitos a partir de resíduos lignocelulósicos de serrarias legalizadas na região amazônica é uma alternativa ao descarte inadequado no meio ambiente. Estes materiais podem ser utilizados para produção de painéis aglomerados de cimento - madeira utilizado para construção rápida e a baixo custo de residências. Entretanto, os componentes químicos da madeira (celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos, minerais) podem reagir adversamente com as fases do cimento durante a hidratação, causando o retardo/inibição da pega, caracterizando a incompatibilidade entre ambos os materiais. Para analisar a compatibilidade química dos dois materiais foram isolados os teores de celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos totais e cinzas, respectivamente, a partir da serragem de duas espécies de madeiras amazônicas: *Dinizia excelsa* (38,53% ± 1,14; 24,95% ± 0,35; 17,80% ± 0,58; 0,70% ± 0,05) e *Dipteryx odorata* (41,22% ± 0,35 ; 29,32% ± 0,64; 37,61% ± 0,39; 14,22% ± 0,38; 1,15% ± 0,03). Os extrativos foram removidos por meio de tratamentos com água fria, água quente em banho-maria, água quente por filtração e água quente em extrator Soxhlet, respectivamente: *Dinizia excelsa* (33%, 63%, 81% e 99%) e *Dipteryx odorata* (25%, 47%, 68 % e 92%). Os resultados da Difração de Raios – X (DRX) sugerem que: 1) a fase Portlandita precipite sobre a celulose durante a hidratação do cimento; 2) as hemiceluloses retardam a hidratação do cimento, porém o efeito de retardo depende da quantidade de hemiceluloses que reagem no meio alcalino; 3) A maior relação Siringil/ Guaiacil (S/G) de lignina de *Dinizia excelsa* a torna mais susceptível a degradação em meio alcalino, expondo as micro – fibrilas de celulose e permitindo a precipitação de Portlandita sobre elas. Além disso, a lignina não retarda a hidratação de Aluminato Tricálcio (C₃A), retardando preferencialmente as partículas de Silicato Tricálcio (C₃S). 4) Os extrativos polares são eficientes retardadores e podem ser classificados em dois grupos: retardadores iniciais e tardios. 5) As cinzas das espécies estudadas não causaram efeito de retardo ou inibição durante a hidratação. 6) O tratamento com água quente em Soxhlet apresentou melhor resultados para ambas as espécies e pode ser utilizado para melhorar a compatibilidade de compósitos cimento-madeira. Os resultados experimentais sugerem que madeiras com maior teor de extrativos solúveis em água quente, maior relação S/G e hemiceluloses pouco inibidoras, tal como de *Dinizia excelsa* seriam mais adequadas para utilização em compósitos cimento/ madeira.

Palavras-chave: Cimento Portland CP V ARI, Holocelulose, Lignina, Extrativos, Minerais.

ABSTRACT

BEZERRA, B. J. **Effect of chemical components of two Amazonian wood species on the hydration of Portland cement.** 99 p. Master Thesis – Department of Environment and Development, Federal University of Amapá, Macapá, 2019.

The production of bio composites from lignocellulosic residues from legalized sawmills in the Amazon region is an alternative to improper disposal in the environment. These materials can be used for the production of agglomerated panels of cement - wood used for rapid construction and at low residences cost. However, the wood chemical components (cellulose, hemicelluloses, lignin, extractives, minerals) may react adversely with the cement phases during hydration, causing the retardation / inhibition of the setting, characterizing the incompatibility between both materials. In order to analyze the chemical compatibility of the two materials, the contents of cellulose, hemicelluloses, lignin, total extractives and ashes, respectively, were isolated from the sawdust of two species of Amazonian woods: *Dinizia excelsa* ($38.53\% \pm 1.14$; , $24.95\% \pm 0.35\%$, $17.80\% \pm 0.58$, $0.70\% \pm 0.05$) and *Dipteryx odorata* ($41.22\% \pm 0.35$, $29.32\% \pm 0.64$, $37.61\% \pm 0.39$, $14.22\% \pm 0.38$, $1.15\% \pm 0.03$). The extractives were removed by cold water, hot water in a water bath, hot water by filtration and hot water in Soxhlet apparatus, respectively: *Dinizia excelsa* (33%, 63%, 81% and 99%) and *Dipteryx odorata* (25%, 47%, 68% and 92%). The results of X- Rays Diffraction (XRD) suggest that: 1) the Portlandite phase precipitates on the cellulose during cement hydration; 2) the hemicelluloses delay the hydration of the cement, but the delay effect depends on the amount of hemicelluloses that react in the alkaline medium; 3) The higher Syringyl / Guaicyl (S/G) lignin ratio of *Dinizia excelsa* renders it more susceptible to degradation in alkaline medium, exposing cellulose micro - fibrils and allowing the Portlandite precipitation on them. In addition, lignin does not retard the hydration of Tricalcium aluminate (C_3A), retarding the Tricalcium silicate (C_3S) particles preferentially. 4) The polar extractives are efficient retarders and can be classified in two groups: initial and late retarders. 5) The ashes of the species studied did not cause delay or inhibitory effect during hydration. 6) Hot water treatment in Soxhlet apparatus showed better results for both species and can be used to improve the compatibility of cement-wood composites. The experimental results suggest that wood with higher content of hot water-soluble removable extractives, higher S / G ratio and low quantity of inhibitory hemicelluloses, such as *Dinizia excelsa*, should be used for cement - wood composites, due to the greater compatibility with the cement chemicals.

Key-Words: Portland cement CP V ARI (ASTM type III cement), Holocellulose, Lignin, Extractives, Minerals.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 Objetivo Geral	11
2.2 Objetivos Específicos.....	11
3 REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1 Cimento Portland	12
3.1.1 Hidratação do C ₃ S	13
3.1.2 Hidratação do C ₂ S	16
3.1.3 Hidratação do C ₃ A.....	17
3.1.4 Hidratação do C ₄ AF	20
3.2 Hidratação do cimento Portland.....	21
3.3 Aditivos.....	23
3.4 Química da madeira	24
3.4.1 Celulose	26
3.4.2 Hemiceluloses.....	30
3.4.3 Lignina.....	33
3.4.4 Extrativos.....	35
3.4.5 Cinzas	36
3.5 Compatibilidade entre cimento madeira.....	37
4 MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1 Coleta do material	39
4.2 Material, equipamentos e reagentes	39
4.3 Amostragem para madeira	41
4.4 Determinação do teor de extrativos totais.....	41

4.5	Remoção de material solúvel em água fria.....	43
4.6	Remoção de extrativos em água quente.....	44
4.7	Determinação do teor de lignina insolúvel em ácido.....	45
4.8	Determinação da relação Sirigil/Guaiacil	47
4.9	Determinação do teor de cinzas.....	47
4.10	Determinação do teor de holocelulose	48
4.11	Determinação do teor de celulose.....	49
4.12	Difração de Raios-X.....	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	Composição química da madeira	52
5.2	Fases hidratadas do cimento Portland CP V	53
5.3	Pastas de cimento/celulose	57
5.4	Pasta cimento/ holocelulose.....	63
5.5	Pasta cimento - lignina	67
5.6	Pasta cimento/cinzas.....	71
5.7	Pasta de cimento e serragens	75
5.7.1	Pasta de cimento/ serragem in natura	76
5.7.2	Pasta de cimento/ serragem tratada com água fria	79
5.7.3	Pasta de cimento/serragem tratada com água quente Soxhlet	82
5.7.4	Pasta de cimento/serragem livre de extrativos	84
	CONCLUSÃO.....	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

1 INTRODUÇÃO

A floresta amazônica possui uma ampla diversidade de espécies de árvores com potencial para exploração florestal madeireira. Entretanto, os resíduos desta exploração e do processamento são, em geral, destinados a aterros ou queimados (GARCEZ et al., 2017), desperdiçando matéria prima que poderia ser utilizada para confecção de novos biomateriais de alto valor agregado (SOUZA, 2006).

A produção de compósitos é uma alternativa promissora de agregação e valoração de resíduos agroflorestais. Os benefícios incluem baixo custo da matéria-prima, mitigação de desperdícios, redução de impactos ambientais causados pela exploração madeireira (RONQUIM et al., 2014). No Amapá, a legalização de madeira de espécies nativas ainda é desestimulada pela dificuldade e burocracias para o licenciamento ambiental das serrarias, sendo que os resíduos gerados no processamento da madeira têm potencial para geração de novos empregos

As serrarias legalizadas no Amapá encontram-se em sua maioria no município de Porto Grande. O corte da madeira é feito conforme a demanda de mercado, ou seja, conforme a preferência de quem compra. Durante o processamento são gerados finos (serragem) que é descartada no ambiente ou compactada para produção de briquetes. A utilização da serragem para produção de painéis aglomerados de cimento/madeira poderia atenuar os impactos ambientais causados pela atividade madeireira e estimular ao uso sustentável dos recursos ambientais.

Novos materiais alternativos produzidos com matérias-primas regionais estão sendo estudados para construção de moradias na Argentina, Brasil e Chile (QUIROGA; MARZOCCHI; RINTOUL, 2016). Materiais que empreguem baixo nível tecnológico para construção rápida e de baixo custo são de grande importância para regiões subdesenvolvidas da Amazônia, onde existem limitações tecnológicas.

Painéis aglomerados minerais são compostos basicamente de cimento, fibras de madeira, aditivo químico e água que são misturados em uma betoneira. A produção desses compósitos é relativamente simples e apresenta vantagens em relação a painéis encolados com resina orgânica, porque possuem maior resistência físico-mecânica, ao fogo e a ataques de insetos e fungos (SAVASTANO JR, 2000).

Entretanto, a serragem de madeira apresenta alguns componentes químicos (celulose,

hemiceluloses, lignina, extrativos e minerais) que em sua maioria inibem ou retardam a pega do cimento (YOUNG; TONG; BERGER, 1977; SAUVAT et al, 1999). O termo compatibilidade designa o grau de consolidação do cimento após adição de água e um dado tipo de elemento da madeira (JORGE; PERREIRA; FERREIRA, 2004).

De forma geral, elas reduzem o calor liberado nas reações exotérmicas e acarretam na consolidação inadequada do cimento, prejudicando a formação de cristais durante a sua cura (BENSTED, 1987; SAUVAT et al., 1999; WEI; ZHOU; TOMITA, 2000).

A incompatibilidade depende da espécie utilizada, tipo de cimento, condições da hidratação e outras variáveis, etc. (GARTNER et al., 2002). Algumas técnicas para acelerar a hidratação do cimento são utilizadas a fim de melhor controlar ou reduzir os efeitos negativos da presença da madeira: adição de sais inorgânicos, óxidos ou bases podem auxiliar no processo de hidratação (FAN et al., 2012); a imersão prévia da madeira em água fria ($25^{\circ}\text{C} \pm 5$) ou em ebulição para remoção de extrativos (ALBERTO; MOUGEL; ZOULALIAN, 2000) , ou ainda pela adição de coagulante sintético para impedir que os extrativos sejam liberados no meio aquoso onde está ocorrendo o processo de cura (QUIROGA; MARZOCCHI; RINTOUL, 2016).

Frequentemente o efeito negativo de hemiceluloses e extrativos na madeira sobre a hidratação do cimento é citado na literatura (SCHWARZ, 1995; PEHANICH; BLANKENHORN; SILSBEE, 2004; FAN et al., 2012). Ocasionalmente, menciona-se sobre a influência da lignina no retardo observado na hidratação do cimento Portland (KOCHOVA et al., 2017). Entretanto, são relatados casos de madeiras que contradizem essas tendências. Painéis cimento madeira produzidos com madeira de cedro australiano (*Toona ciliata* M. Roem.), com alto teor de extrativos orgânicos, apresentaram alta resistência física e mecânica (SÁ et al., 2012).

Dessa forma, é necessário investigar de forma mais precisa os efeitos de cada componente químico da madeira na cura do cimento. Com posse dessas informações, é possível modificar as matérias primas, o cimento ou a madeira, de forma adequada para melhoria do processo. A necessidade crescente de reutilização e reciclagem de matérias primas frente à demanda por materiais que permitam rápida construção reafirma a importância da pesquisa na região amazônica e é de fundamental importância para o desenvolvimento de novas aplicações.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Elucidar o(s) mecanismo(s) de incompatibilidade química entre a madeira e o cimento que reduzem a qualidade de compósitos cimento-madeira.

2.2 Objetivos Específicos

- 1) Analisar a aptidão da serragem *Dinizia excelsa* Ducke (angelim vermelho) e *Dipteryx odorata* Aubl. Willd (cumaru) para produção de compósitos;
- 2) Detectar a influência específica de cada componente químico (celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e minerais) da madeira na hidratação do cimento Portland por meio da identificação de suas fases cristalinas utilizando técnica de Difração de Raios-X (DRX), bem com sua relevância para elucidação da compatibilidade nos compósitos cimento/madeira.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Cimento Portland

A reação do cimento Portland com água é um processo químico complexo de hidratação dos elementos minerais do clínquer que conferem resistência mecânica às argamassas e concretos (GARTNER et al., 2002). Entende-se por hidratação a mistura do cimento anidro, ou uma de suas fases, com água (QUARCIONI, 2008), cuja reação envolve os processos de dissolução/dissociação, difusão, crescimento de cristais, nucleação, complexação e adsorção (BULLARD et al., 2011).

A Tabela 1 apresenta algumas das possíveis fases que podem ocorrer no cimento Portland CP.

Tabela 1 – Componentes químicos do cimento Portland CP

Grupo	Símbolo	Notação química	Nome	Fórmula molecular	Referência
Fases anidras	A	C_3S	Silicato tri cálcio (alita)	$3CaO \cdot SiO_2 / Ca_3SiO_5$	Marcel et al. (2018)
	B	C_2S	Silicato di cálcio (belita)	$2CaO \cdot SiO_2 / Ca_2SiO_4$	
	D	C_3A	Aluminato tri cálcio	$3CaO \cdot Al_2O_3 / Ca_3Al_2O_6$	
	F	C_4AF	Brownmillerita / Ferrita	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 / Ca_2(Al, Fe)O_5$	
	C	CC	Calcita	$CaCO_3$	
	S	S	Sílica	SiO_2	
	Q	Q	Quartzo	SiO_2	
Fases AFt	E	SO_4 AFt:C ₆ A\$H ₃₂	Etringita	$6CaO \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 32H_2O / Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	Gartner et al. (2002)
	Ef	Fe AFt:C ₆ F\$H ₃₂	Fe-Etringita	$6CaO \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 32H_2O / Ca_6Fe_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	
	Ec	CO_3 AFt:C ₆ ACH ₃₂	Tricarboaluminato	$6CaO \cdot Al_2(CO_3)_3 \cdot 32H_2O / Ca_6Al_2(CO_3)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	
Fases AFm	AF	OH – AFm19: C ₄ AH ₁₉ OH – AFm13: C ₄ AH ₁₃ OH – AFm11: C ₄ AH ₁₁	Hidróxido AFm	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot xH_2O / Ca_4Al_2(OH)_x \cdot yH_2O$	Baquerizo et al. (2015)
	Hc	Hc12: C ₄ AĈ _{0,5} H ₁₂ Hc10,5:	Hemicarboaluminato de cálcio hidratado	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca[(OH)(CO_3)_{0,5}] / Ca_4Al_2(CO_3)_{0,5}(OH)_x \cdot yH_2O$	

		$C_4A\hat{C}_{0,5}H_{10,5}$ Hc9: $C_4A\hat{C}_{0,5}H_9$			
	Mc	Mc11: $C_4A\hat{C}H_{11}$ Mc9: $C_4A\hat{C}H_9$	Monocarboaluminato de cálcio hidratado	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(CO_3) \cdot xH_2O$ $Ca_4Al_2(CO_3)(OH)_x \cdot yH_2O$	
	Ms	Ms16: $C_4A\$16$ Ms14: $C_4A\$14$ Ms12: $C_4A\$12$ Ms10,5: $C_4A\$10,5$ Ms9: $C_4A\$9$	Monosulfoaluminato de cálcio hidratado	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot xH_2O$ $Ca_4Al_2SO_4(OH)_x \cdot yH_2O$	
Hidrogarnete	Hd	C_3AH_6	Hidrogarnete	$3CaO \cdot Al_2O_2 \cdot H_2O$	Metschei e Glasser (2010)
Produtos principais da hidratação	G	$C\$2H$	Gípsum	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Marcel et al. (2018)
	P	CH	Portlandita	$Ca(OH)_2$	
	\$H	$C\$0.65H$	Hidrogrossular	$4CaO \cdot Al_2O_2 \cdot 6H_2O$	
	C-S-H	C-S-H	Silicato de cálcio hidratado	$CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	Kapeluszna et al. (2017)
	C-A-S-H	C-A-S-H	Silicato de cálcio e alumínio hidratado	$CaO \cdot Al_2O_2 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	

Fonte: o autor

O comportamento dos minerais do clínquer depende de vários fatores: taxa w/s (água/sólido), área superficial específica do cimento, processo de mistura, tamanho da amostra e presença de aditivos químicos (GARTNER et al., 2002). Para compreender como funciona o mecanismo de hidratação do cimento Portland, serão descritos os processos de hidratação de seus principais constituintes: silicato tricálcio (C_3S), silicato dicálcio (C_2S), aluminato tricálcio (C_3A) e ferroaluminato tetra cálcio ou Brownmillerita (C_4AF).

3.1.1 Hidratação do C_3S

O silicato tricálcio (C_3S) é o principal componente do cimento Portland e foi amplamente estudado a fim de poder melhor elucidar seu mecanismo de hidratação, contudo existem dois grandes problemas na literatura que dificultam a interpretação de resultados: 1) diferentes preparos de C_3S podem variar amplamente suas reatividades químicas; 2) não existe um conjunto de dados para cada tipo de amostra de C_3S (GARTNER et al., 2002). O C_3S corresponde a cerca de 50-70% da massa do cimento Portland, no qual se apresenta na forma de alita, um polimórfico monocíclico impuro de Ca_3SiO_5 (BULLARD et al., 2017).

A reação de hidratação do C_3S é exotérmica e responsável pela maior parte da liberação de calor no segundo pico de hidratação do cimento (Equação 1, Figura 1). Os primeiros estudos

da hidratação do C_3S foram realizados, de forma arbitrária, com o monitoramento da taxa de calor envolvido utilizando um calorímetro pseudo isotérmico que gerava uma curva calorimétrica com o tempo (BENSTED, 1987; GARTNER et al, 2002):



Onde:

C_3S : Silicato tri cálcio;

H: H_2O ;

C-S-H: $Ca_3 \cdot (SiO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (silicato de cálcio hidratado);

CH: $Ca(OH)_2$ (Portlandita).

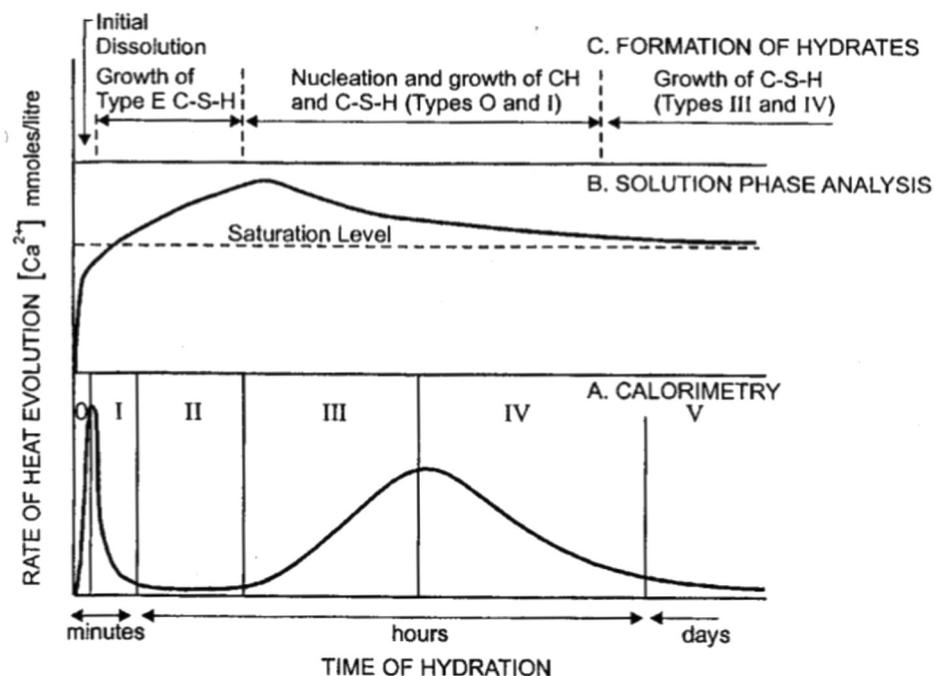


Figura 1 – Representação esquemática das mudanças que ocorrem na hidratação de uma pasta de C_3S ($w/s < 1$).

Fonte: Gartner et al. (2002)

A quantidade de água utilizada na hidratação é um fator crucial para comparação de resultados. Entretanto, também não há padronização quando ao w/s (massa de água/ massa de sólido) utilizado na literatura. Gartner et al. (2002) afirmam que é necessária uma taxa w/s de 0,42 g/g para iniciar a reação.

A reação de C_3S com água produz C-S-H, CH e íons Ca^{2+} liberando grande quantidade de calor (Figura 1 – estágio 0) A dissolução de C_3S ocorre rapidamente até atingir a saturação (DAMIDOT; NONAT, 1994; DAMIDOT et al., 2007) cria-se uma fase protetora de C-S-H(m) (amorfa), em forma de gel, que recobre a superfície da partícula. O C-S-H(m) funciona como uma barreira entre a partícula de C_3S e o meio, iniciando um período de indução (STEIN; STEVELS, 1964; JENNINGS; PRATT, 1979) (Figura 1 – estágios 1 e 2).

Em seguida, a partícula de C_3S e as quantidades de íons Ca^{2+} e OH^- aumentam na solução continuamente (JENNINGS, 1986). Os elétrons dos Ca^{2+} formam uma superfície de carga negativa de silicato (SiO_4^{2-}) sobre a partícula de C_3S . Nesta situação, os íons Ca^{2+} da solução migram para a superfície da partícula na forma de núcleo de $Ca(OH)_2$ e reagem de forma exotérmica com SiO_4^{2-} e H_2O , transformando-se em C-S-H(s) (GARTNER; JENNINGS; 1987) (Figura 1).

O C-S-H(m) é uma fase meta estável que cria uma barreira entre os íons de Ca^{2+} e a solução com o aumento do pH. O C-S-H(m) não inibe a dissolução do C_3S , mas faz com que o processo ocorra de forma muito mais lenta. À medida que o C_3S dissolve, o teor de Ca/Si na solução aumenta até atingir seu nível máximo de saturação, que faz o C-S-H(m) transforma-se na fase estável C-S-H(s) (GARRAUT-GAUFINNET; NONAT, 1999; GARRAULT; NONAT, 2001).

Em seguida, ocorre a precipitação de cristais de Portlandita (morfologia de “planos hexagonais espessos”) sobre o C-S-H(s) (YOUNG; TONG; BERGER, 1977) (Figura 2). A camada protetora de C-S-H(s) é modificada pela precipitação de Portlandita e passa a controlar a taxa de dissolução do C_3S anidro, causando novamente decréscimo na taxa de liberação de calor (YOUNG; TONG; BERGER, 1977; GARTNER et al., 2002) (Figura 1 – estágios IV e V).

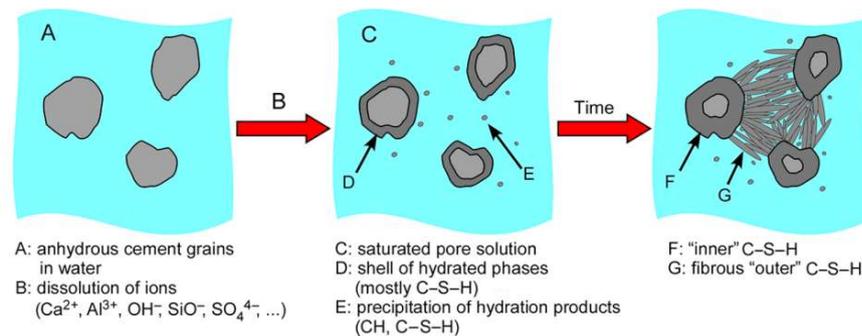


Figura 2 – Esquema da reação de hidratação de C₃S

Fonte: Fu et al. (2017)

3.1.2 Hidratação do C₂S

O silicato dicálcio C₂S (belita) tem sido menos estudado em relação à C₃S porque contribui mais efetivamente para as propriedades de longa duração do cimento Portland, mas não para a hidratação do cimento nos primeiros dias. Seu polimorfo mais encontrado no cimento Portland é β-C₂S (GARTNER et al., 2002) e corresponde a cerca de 15-30% do clínquer do cimento Portland moderno tipo I (THOMAS; GHAZIZADEH; MASOERO, 2017).

A reação silicato dicálcio (C₂S) é dada pela equação (2) (GARTNER et al., 2002):



Onde:

C₂S: Silicato dicálcio;

H: água;

C-S-H: Silicato de cálcio hidratado

CH: hidróxido de cálcio.

A hidratação do C₂S é semelhante à do C₃S, porém tende a ser menos reativa (THOMAS;

GHAZIZADEH; MASOERO, 2017). A reação apresenta todos os estágios presentes na dissolução do C_3S : 1) primeiro período de desaceleração e formação do C-S-H(m); 2) período de indução; 3) período de aceleração com a formação de C-S-H(s) e precipitação de CH; 4) período de desaceleração e controle da taxa de dissociação; e 5) término da hidratação.

Na hidratação do C_2S é possível observar morfologia globular (Tipo II) para além do período de indução; o mesmo não ocorre com o C_3S . Entretanto, é possível observar que a estrutura do C-S-H, a área superficial e morfologia ocorrem em um grau inferior ao do C_3S (YOUNG; TONG, 1977). Outras observações demonstram a camada hidratada de C-S-H sendo empurrada para fora da camada não hidratada de C_2S ; algo que é raramente observado no C_3S (YOUNG; BERGER; LAWRENCE, 1973).

3.1.3 Hidratação do C_3A

O aluminato tricálcio é o responsável pela maior parte da liberação de energia na hidratação inicial do cimento. Ao reagir com água forma estruturas hexagonais metaestáveis que se consolidam em placas hexagonais revestidas por gel de $Al(OH)_4^-$ ou por OH^- . Com o passar do tempo, os cristais hexagonais se convertem para a forma cúbica mais estável que formam agregados (BREVAL, 1976; GARTNER et al., 2002).

De acordo com Gartner et al. (2002), a conversão dos hidratos hexagonais para cúbicos leva ao aumento da porosidade e ruptura da microestrutura (equações 3 e 4).



Onde:

C_3A : aluminato tricálcio;

H: água;

C_2AH_8 : aluminato dicálcio hidratado;

C_3AH_6 : aluminato tricálcio hidratado;

C_4AH_{19} (C_4AH_{13}): aluminato tetra cálcio hidratado;

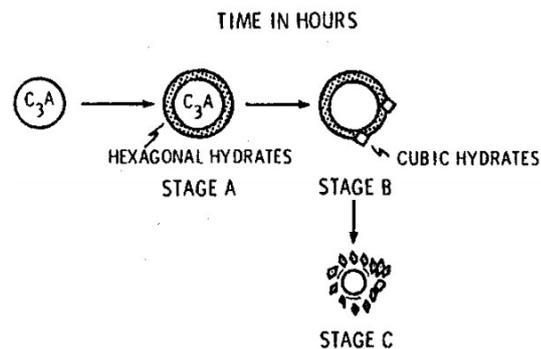
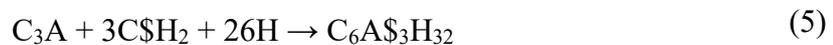


Figura 3 – Sequência de hidratação do C_3A .

Fonte: Gartner et al. (2002)

A gipsita não é um elemento do clínquer, porém é comumente adicionada ao cimento Portland. Em meio aquoso a gipsita reage com o C_3A para formar Etringita (primeiro produto estável) (equação 5). Após a gipsita ter sido completamente consumida, a Etringita torna-se instável e a reação desloca-se para formar monosulfoaluminato tetra cálcio hidratado (Equação 6). O monosulfoaluminato estabelece relação isoestrutural com C_4AH_{13} que permite aos íons SO_4^{2-} e $2OH^-$ ocupar posições aleatórias; os íons de CO_3^{2-} igualmente podem ocupar posições entre camada e o íon Fe^{3+} pode substituir o Al^{3+} . Por esse motivo, todos esses componentes são conhecidos como fases AFm (GARTNER et al., 2002).

Processo semelhante ao que acontece com as fases AFm também se verifica na formação de Etringita, desta forma, as fases que compõem elementos estruturais do tipo-Etringita são chamadas de fases AFt e apresentam morfologia de “agulhas prismáticas” (GARTNER, et al., 2002).





C_3A : aluminato tricálcio;

$C\$H_2$: gipsita;

H: água;

$C_6A_3H_{32}$: Etringita;

$C_4A\$H_{12}$: monosulfoaluminato tetra cálcio hidratado.

A Figura 4 apresenta o processo de hidratação do C_3A na presença de gipsita. Inicialmente ocorre a precipitação de Etringita sobre a superfície da partícula de C_3A (hidratação inicial e período de indução). Em seguida, ocorre a ruptura da camada e formação de fissuras sobre a superfície (período de aceleração). Na fase final de hidratação, a Etringita torna-se instável e converte-se em monosulfoaluminato provocando a completa fratura da partícula de C_3A .

Estudos sugerem que quanto maior a quantidade de gipsita na hidratação inicial do cimento Portland, maior será o período de indução e cinética de formação de Etringita, indicando um controle de difusão (BROWN; LACROIX, 1989). Resultados experimentais mais recentes sugerem que há formação de uma camada protetora (em gel), semelhante à que ocorre com C_3S e que se trata de uma fase metaestável de Etringita (SCHWARZ, 1995).

Outros estudos sugerem que a adição de CH na reação entre de C_3A e gipsita retardaria ainda mais a reação (COLLEPARDI et al., 1978). A adição de CH liberaria grande quantidade de íons OH^- que formariam gel de $Al(OH)_4^-$, um potente coagulante. Este gel impediria tanto a formação, quanto precipitação de Etringita sobre a superfície da partícula.

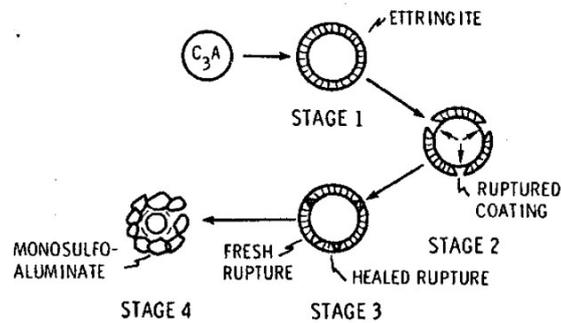
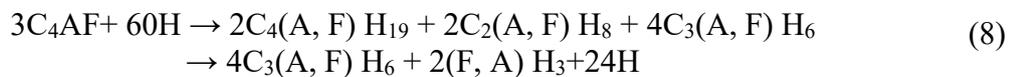


Figura 4 – Sequência de hidratação do C₃A na presença de CSH₂.
Fonte: Gartner et al. (2002).

3.1.4 Hidratação do C₄AF

A fase ferrita é um dos componentes do clínquer que faz parte da série da fase sólida. Sua fórmula geral é Ca₄Fe_(2-x)Al_xO₁₀ e como a maioria dos cimentos tem o valor de x próximo a 1 sua notação comumente empregada é C₄AF. Quanto maior o teor de Fe³⁺, menor será sua reatividade, devido à baixa mobilidade deste íon (SCHWARZ, 1995).

Na ausência de gipsita, as fases AFm (C₄(A, F) H₁₉ e C₂(A, F) H₈) são convertidas para ferroaluminato tricálcio hidratado e hidróxido de Ferro (III)/alumínio (Equação 8). Na presença de gipsita, a fase ferrita é primeiramente convertida em fases AFt. Após a gipsita ser completamente consumida as fases AFt são convertidas para AFm pela dissolução da Etringita (GARTER et al., 2002; SCHWARZ, 1995).



Onde:

H: água;

3C₄AF: fase Ferrita (ferroaluminato tetra cálcio);

C₂(A, F) H₈: ferroaluminato dicálcio hidratado;

$C_3(A, F)H_6$: ferroaluminato tri cálcio hidratado;

$C_4(A, F)H_{12}$: ferroaluminato tetra cálcio hidratado;

$(F, A)H_3$: hidróxido de ferro (III)/alumínio.

Dados experimentais indicam que a reação de gipsita com a fase ferrita produz uma suposta fase metaestável de Etringita (AFt(m)) que reveste as partículas de C_3A e C_4AF na hidratação inicial (controlando a dissolução) (SCHWARZ, 1995). Essa camada protetora forma-se principalmente pela reação do íon Fe^{3+} advindo da fase ferrita com a Etringita, formada na reação entre C_3A e gipsita. A adição de citrato neste ambiente de hidratação acelerou a reação, pois os íons Fe^{3+} formaram complexos esféricos estáveis com o citrato, impedindo a formação de AFt(m) (SCHWARZ, 1995).

3.2 Hidratação do cimento Portland

A reação do cimento com água é extremamente complexa, pois ocorre a dissolução simultânea de todos os componentes do clínquer (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) e de seus aditivos minerais (óxidos de metais alcalinos, gipsita, etc.). Esta reação ocorre em série e/ou paralelo, ou seja, existem estágios distintos para cada componente e estágios comuns em que os produtos da hidratação se tornam reagentes nas etapas adjacentes/seguintes (BULLARD et al., 2017; FU et al. 2017).

A hidratação do cimento envolve reações exotérmicas e endotérmicas, assim, o monitoramento da taxa de liberação de calor e o grau de hidratação do cimento (integral da curva calorimétrica) é um bom indicativo das possíveis reações químicas que ocorrem durante o processo. Por esse motivo os primeiros trabalhos conduzidos sobre a hidratação do cimento Portland foram realizados por meio de condução calorimétrica (BENSTED, 1987; SAUVAT et al., 1999; WEI; ZHOU; TOMITA, 2000).

O processo de hidratação do cimento Portland é comumente dividido em 4 estágios de acordo com a curva calorimétrica (NICOLEAU; NONAT, 2016): 1) pico de dissolução; 2) período dormente ou de indução; 3) fase de aceleração; e 4) fase de desaceleração. Outros autores consideram uma 5ª fase que consiste na hidratação do cimento após a 4ª fase (GARTNER et al., 2002).

Logo que ocorre o contato com a água, os componentes C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF reagem simultaneamente dissolvendo grande quantidade de Ca^{2+} , OH^- e formando $Al(OH)_4^-$, $Fe(OH)_3$, $C-S-H(m)$, AFt (principal hidrato da reação inicial (BULLARD et al., 2011), AFm e CH . Além disso, os óxidos de CaO , Na_2O , K_2O e os sulfatos de cálcio (gipsita, sulfato de cálcio hemi hidratado e anidrita) liberam radicais positivos (R^+) e íons sulfato (SO_4^{2-}).

A reação inicia a formação de camadas protetoras (gel) de $C-S-H(m)$ (BULLARD et al., 2011) e $AFt(m)$ que recobrem as partículas e dão início ao período de indução, ou seja, a reação prossegue a uma menor reatividade química.

Contudo, as camadas protetoras não impedem a dissolução completa das partículas, de forma que a dissolução de Ca^{2+} prossegue aumentando o pH da solução, tornando a relação Ca/Si cada vez maior (JENNINGS, 1986). A saturação de Ca^{2+} cria núcleos de condensação de CH que precipitam sobre a superfície do C_3S e modificam a camada $C-S-H(m)$ para $C-S-H(s)$. Essa modificação permite a formação de cristais de CH sobre a camada de $C-S-H$ (FU et al., 2017).

O C_3A reage com os íons sulfatos e a fase C_4AF formando fases AFt e $AFt(m)$ durante o início do processo (SCHWARZ, 1995). Após o final desse período e a exaustão dos sulfatos em solução, as fases AFt são dissolvidas e transformam-se em AFm . Esse processo acompanha o consumo de mais C_3A e CH . As fases instáveis de $AFt(m)$ rompem-se e permitem que mais C_3A seja dissolvido.

A formação de $C-S-H$ (Figura 5) que corresponde ao segundo pico de liberação de calor e proporciona o aumento da reatividade química que coincide com o início da pega do cimento (FU et al., 2017; BULLARD et al., 2011). À medida que a solução é saturada pela precipitação de CH , $C-S-H$, AFt e AFm a pasta de cimento torna-se rígida. Após a saturação, as camadas que revestem as partículas passam a controlar a dissolução de íons do cimento, impedindo que novos íons se dissolvam, o que dá início ao período de desaceleração (Figura 6) (GARTNER et al., 2002; BULLARD et al., 2011).

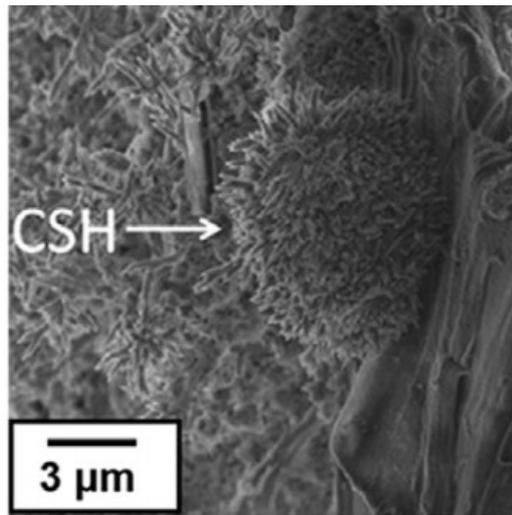


Figura 5 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de partícula de C_3S recoberta por C-S-H.

Fonte: Hoyos, Cristia e Vázquez (2013).

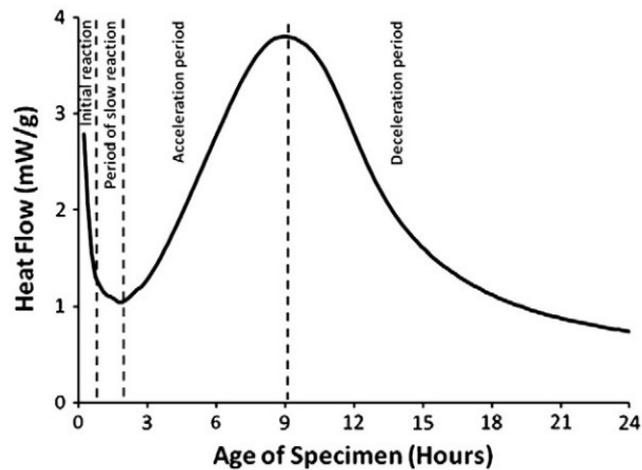


Figura 6 – Esquema da representação de liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland.

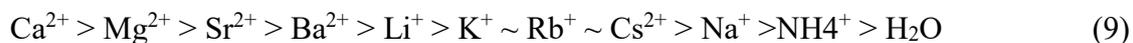
Fonte: Bullard et al. (2011).

3.3 Aditivos

Os aditivos têm ampla influência sobre a hidratação. Eles são geralmente classificados como “aceleradores” ou “retardadores” dependendo de como afetam o tempo de pega do cimento (GARTNER et al., 2002).

Existem basicamente duas classes de aceleradores: sais solúveis e partículas em pó. Kantro

(1975) encontrou uma relação entre os cátions (equação 9) e ânions (equação 10) que acelera a hidratação do C_3S .



Sauvat et al. (1999) estudaram os efeitos da adição de $CaCl_2$ ao cimento Portland e comprovaram que este sal é um poderoso acelerador da pega. Os resultados obtidos corroboram os apresentados por Kantro (1975), que demonstram que sais $CaBr_2$, $CaCl_2$ seriam espécies químicas aceleradoras.

Alguns produtos químicos podem ser utilizados como aceleradores da pega do cimento. Fan et al. (2012) encontraram melhores resultados com a utilização de $Ca(OH)_2$, metanol, H_2O e $CaCl_2$. Resultado inverso foi verificado pela adição de cristais de CH no estágio inicial de hidratação do C_3S , pois os núcleos de CH provavelmente foram “contaminados” pela alta concentração de sílica (Si) na solução (YOUNG; TONG; BERGER, 1977). Nesta situação, houve um maior período de indução até que a solução atingisse menor teores de sílica ou maior teor de CH para que precipitasse sobre o C-S-H.

3.4 Química da madeira

Os componentes químicos da madeira podem ser classificados em estruturais, que compõem a estrutura da parede celular (celulose, hemiceluloses e lignina) e não estruturais (extrativos orgânicos e minerais) que são impregnações superficiais ou recobrem os lumes. A composição química da madeira varia entre espécies (VEK; OVEN; POLJANŠEK, 2016).

A madeira de angiospermas é constituída majoritariamente de fibras, que são elementos prosênquimatosos paralelos ao eixo axial da árvore, que são responsáveis pela sustentação da árvores, além de elementos de vasos que realizam a condução de seiva bruta. Em menor proporção há elementos celulares na direção radial. Dessa forma, sendo as fibras os elementos que ocorrem em maior quantidade, a madeira é composta principalmente pela parede celular e lume (espaço vazio que forma-se após a morte do protoplasma) (WIEDENHOEFT, 2010).

A parede celular pode ser dividida em parede primária e parede secundária. Anteriormente à parede celular, é formada a lamela média, que é uma fina camada rica em lignina e que conecta os elementos prosenquimatosos adjacentes (METHEWS; PAWLAK; GRUNDEN, 2015); a parede primária é menos espessa que a parede secundária, e é constituída de lignina, celulose e hemiceluloses. Por fim, a parede secundária é subdividida nas subcamadas S1, S2 e S3 e consiste de celulose em maior quantidade, além de lignina e hemiceluloses (Figura 7) (WEI; MEYER, 2015).

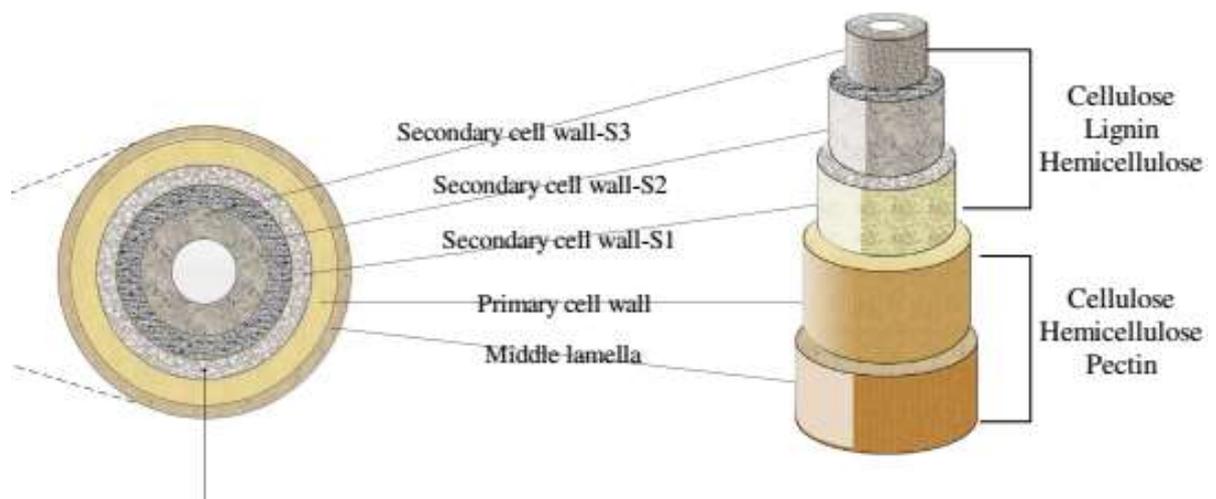


Figura 7 - Representação da fibra.
Fonte: Wei e Meyer (2015)

3.4.1 Celulose

As cadeias de celulose são construídas inteiramente de glucose residual e podem ser descritas como um homopolímero de cadeia linear não-ramificada de unidade de D-anidroglicopiranosose, que para acomodar o ângulo preferencial de ligação do oxigênio acetal forma dímero celobiose (unidade de repetição) que rotaciona 180° para manter a cadeia no mesmo plano (ATALLA et al., 1980).

A celulose é o único polissacarídeo da parede celular que possui hierarquia: duas moléculas de β -D-glucose unem-se por ligação $\beta(1-4)$ para formar uma unidade de celobiose; várias unidades de celobiose ligam-se lateralmente com rotação alternada de 180° para formar a celulose; as fibrilas elementares são formadas pela união lateral de 36 cadeias de celulose; e as fibrilas elementares unem-se paralelamente por ligação de hidrogênio para formar uma microfibrila (Figura 8) (EVERT, 2006; HANIFFA et al., 2016; JIANG et al., 2017).

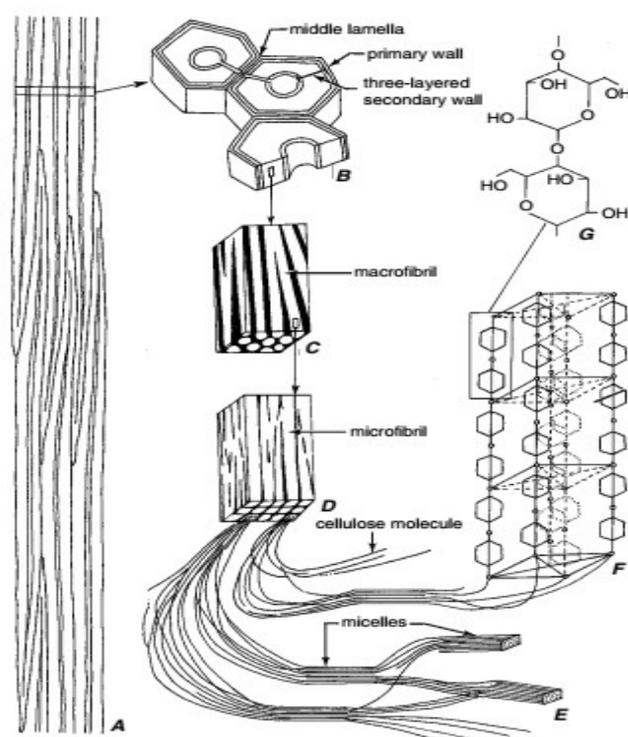


Figura 8 – Estrutura da hierarquia da celulose extraída de plantas. (A – Fibras entrelaçadas; B – Seção transversal da fibra mostrando camadas: uma camada de parede primária e três subcamadas para parede secundária; C – Fragmento da camada S2 da parede secundária; D – Fragmento de macro fibrilas; E – Estrutura de micro fibrilas; F – Fragmento de micela; G – Celobiose.

Fonte: Evert (2006)

A única diferença da celulose entre espécies de madeiras é o índice de cristalinidade, pois a

celulose é semicristalina, ou seja, há uma região amorfa (pouco organizada) e uma região cristalina (altamente organizada) (Figura 9). A região cristalina é muito resistente à degradação enzimática/química e supõe-se que não sofra degradação em meio alcalino, enquanto que a parte amorfa pode ser degradada (KNILL; KENNEDY, 2003).

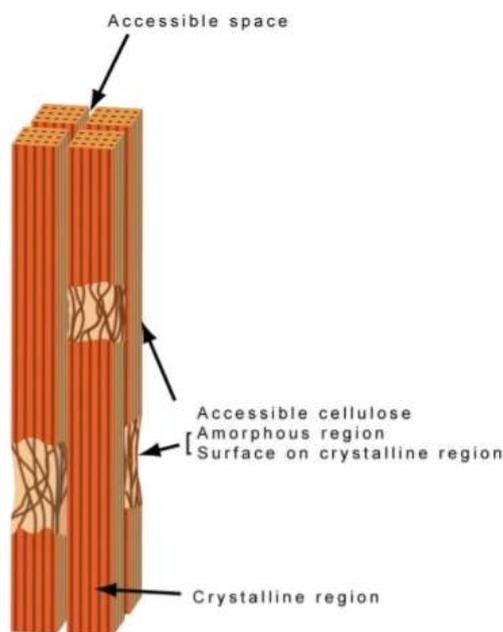


Figura 9 – Micro - fibrila de celulose.

Fonte: Shaw (2013)

A celulose é um polissacarídeo que ocorre em maior proporção na parede celular. Há seis polimorfos possíveis para celulose (celulose I, II, III_I, III_{II}, IV_I e IV_{II}), sendo que as celuloses I e II são as mais importantes para este trabalho. A celulose I possui dois alomorfos, I_α e I_β. A celulose I_α é triclinica, metaestável e dominante em organismos primitivos tais como algas e bactérias; I_β é monoclinica, estável e dominante em organismos mais desenvolvidos, tais como angiospermas (ATALLA; VANDERHART, 1984; WADA; SUGIYAMA; OKANO, 1993; FOCHER et al., 2001).

A cadeia de celulose termina com uma unidade de D-glucose com um grupo C4-OH (extremidade que não sofre redução); a outra extremidade termina com um grupo C1-OH, que está em equilíbrio com a estrutura de aldeído (extremidade de redução) (KELLEM et al., 2005). As cadeias estão ligadas por pontes de hidrogênio com grupo funcional alinhado à direita para celulose I_β (Figura 10) e DRX da celulose I_β (Figura 11) (EVERT, 2006; SHAW, 2013).

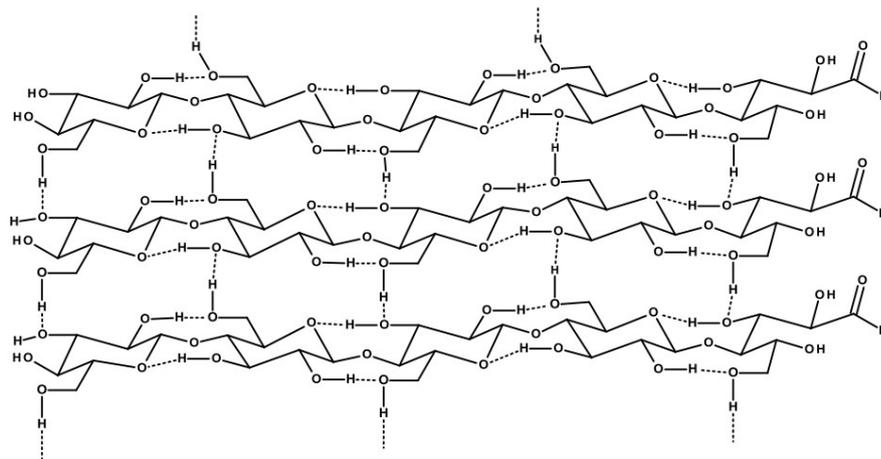


Figura 10 – Arranjo paralelo de cadeias de celulose I unidas por pontes de hidrogênio.
Fonte: Shaw (2013)

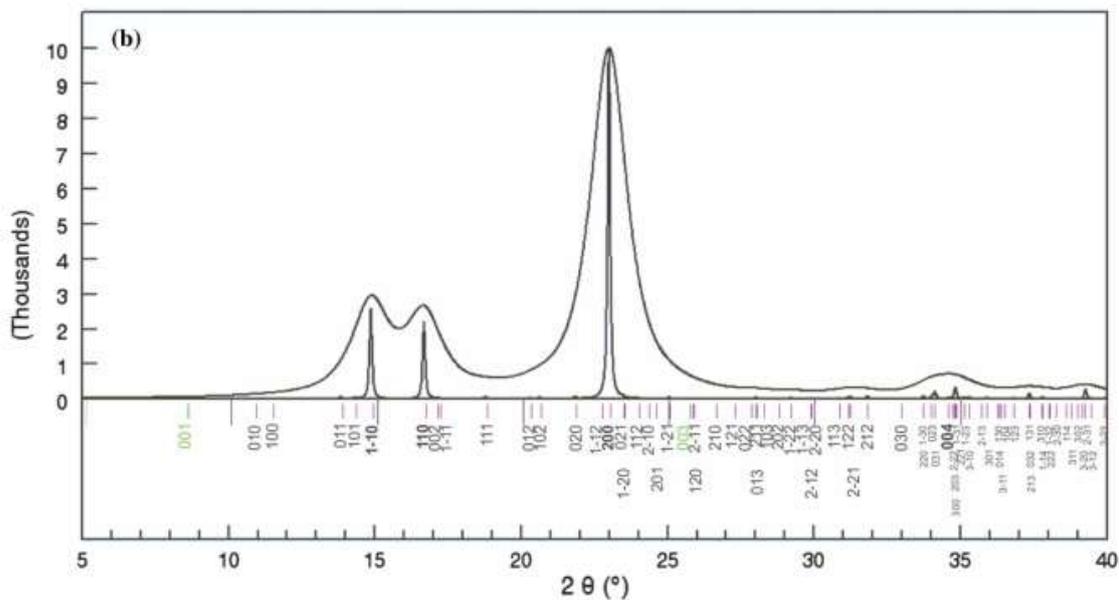


Figura 11 – Celulose Iβ com orientação preferencial.
Fonte: French (2014).

A celulose II é formada pela mercerização (adição de NaOH às fibras) de forma irreversível a partir da celulose I (SHAW, 2013). No processo descrito por Kennedy, Phillips e Williams (1987) a mercerização ocorre pela adição de KOH 24% à holocelulose para remoção das hemiceluloses (MCCANN et al., 1992) que se converte para celulose II. Diferentemente da celulose I, a celulose II apresenta ligação antiparalela (com extremidade de redução alternando de direção entre as fibrilas elementares) que forma mais forte e estável ligações de hidrogênio lhe conferindo maior resistência a degradação (Figura 12) (SARKO; MUGGLI, 1974).

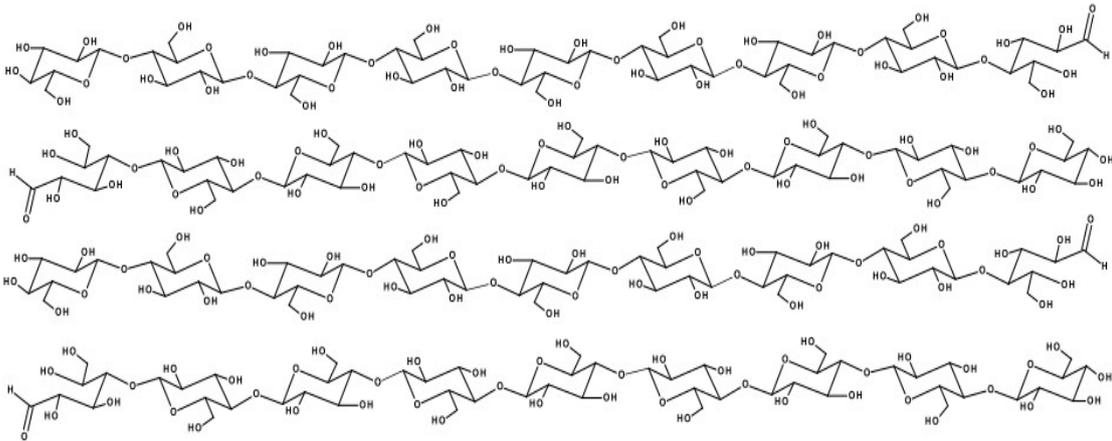


Figura 12 – Arranjo antiparalelo de cadeias de celulose II unidas por ligações de hidrogênio.
Fonte: Shaw (2013)

A Figura 13 está apresenta os picos cristalinos típicos da celulose II adquiridos por meio de dados experimentais.

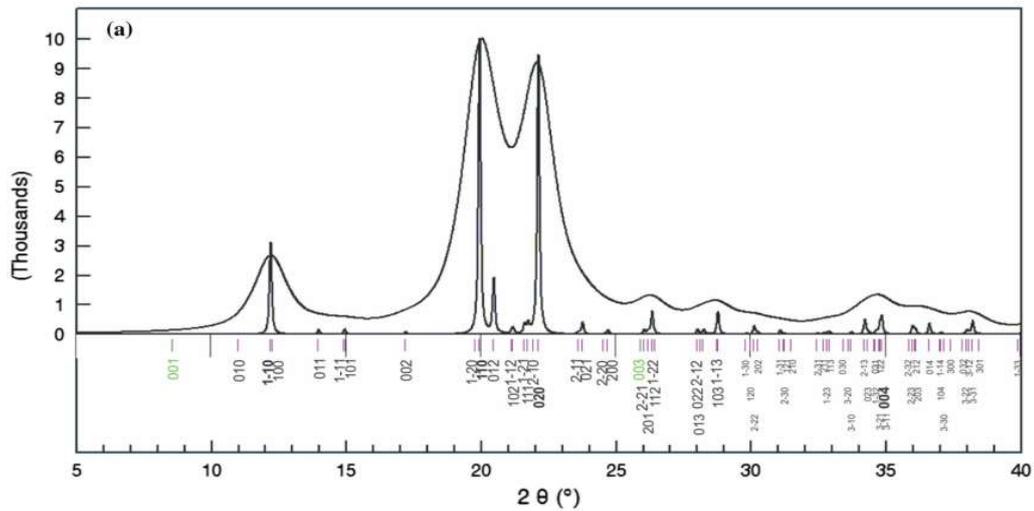


Figura 13 – Padrão de difração de Raios-X da celulose II.
Fonte: French (2014)

3.4.2 Hemiceluloses

Hemiceluloses são definidas como polissacarídeos de cadeia ramificada que não são solubilizados por água quente ou agentes quelantes. Incluem xilogucanos, xilanos (glucoronoxilanos, arabinoxilanos, glucoarabinoxilanos), mananos (glucomananos, galactomananos, arabinoxilanos, glucoarabinoxilanos) e arabinogalactanos (O'NEILL; YORK, 2003).

Entretanto, é comum considerar como hemiceluloses apenas polissacarídeos similares à celulose (possuem cadeia principal composta por resíduos com ligação equatorial $\beta(1-4)$ -D-piranosila, tais como xiloglucanos, xilanos, glucomananos e mananos, cujos dissacarídeos da cadeia principal são combinações de glucose, xilose e manose (Figura 14) (O'NEILL; YORK, 2003; SCHELLER; ULVSKOV, 2010).

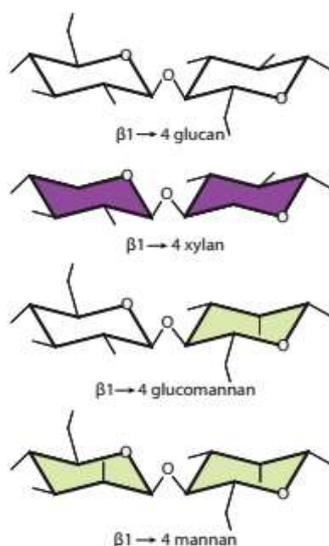


Figura 14 – Dissacarídeo monômero da cadeia principal das hemiceluloses possuem ligação $\beta(1-4)$ com configuração espacial em C1 e C4.

Fonte: Scheller e Ulvskov (2010)

As hemiceluloses são polímeros amorfos que tendem a ser insolúveis e estão intimamente ligadas com as micro-fibrilas de celulose por ligações de hidrogênio com cadeia de glucanos. Na biomassa de plantas, xiloglucanos constituem a maior parte das hemiceluloses das paredes primárias, enquanto xilanos são predominantes nas paredes secundárias (GOMEZ et al., 2008).

A Tabela 2 apresenta os teores de diferentes tipos de hemiceluloses encontradas nas paredes celulares das plantas. Para dicotiledôneas xiloglucanos são abundantes na parede primária,

enquanto glucuronoxilanos predominam na parede secundária.

Tabela 2 – Ocorrência de hemiceluloses nas paredes primária e secundária de plantas (g/g)%.

Polissacarídeos	Parede dicotiledônea		Parede de gramíneas		Parede de coníferas	
	Primária	Secundária	Primária	Secundária	Primária	Secundária
Xiloglucanos	20 – 25	minoria	2 - 5	minoria	10	-
Gluconoxilanos	-	20 - 30	-	-	-	-
Glucuronoarabinoxilanos	5	-	20 - 40	40 - 50	2	5 – 15
(Gluco)mananos	3 – 5	2 - 5	2	0 - 5	---	-
Galactoglucomananos	-	0 - 3	-	-	+	10 - 30
B - (1→3, 1→4) - glucanos	Ausente	Ausente	2 - 15	minoria	Ausente	Ausente

Fonte: Scheller; Ulvskov,(2010)

A maioria dos monossacáridos que compõe as ramificações das hemiceluloses ocorrem na forma piranose (cadeia cíclica e ligação do grupo do grupo aldeído (C1/C6) com hidroxila de C5/C2) (Figura 15). No entanto, há a exceção da arabinose que ocorre mais frequentemente na configuração furanose (cadeia cíclica e ligação do grupo de redução grupo aldeído (C1/C6) com hidroxila de C4/C3) (Figura 16).

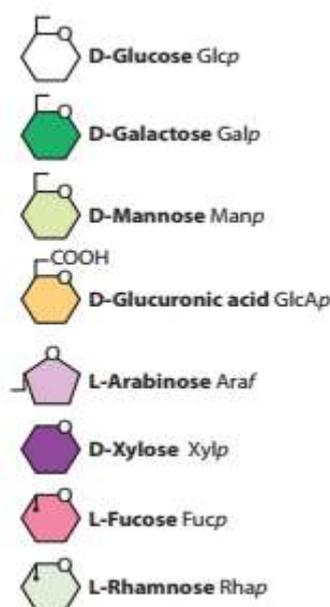


Figura 15 – Monossacáridos das ramificações das cadeias de hemiceluloses.
Fonte: Scheller e Ulvskov (2010)

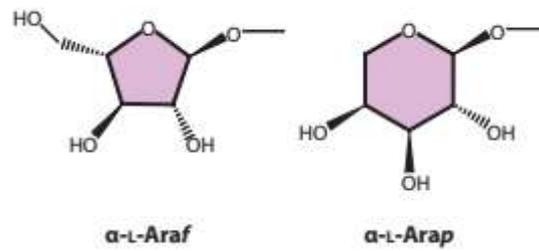


Figura 16 – Arabinose com configuração furanose (esquerda) e piranose (direita).
Fonte: Scheller e Ulvskov (2010)

A figura 17 apresenta diversos tipos de hemicelulose presentes nas paredes celulares das plantas.

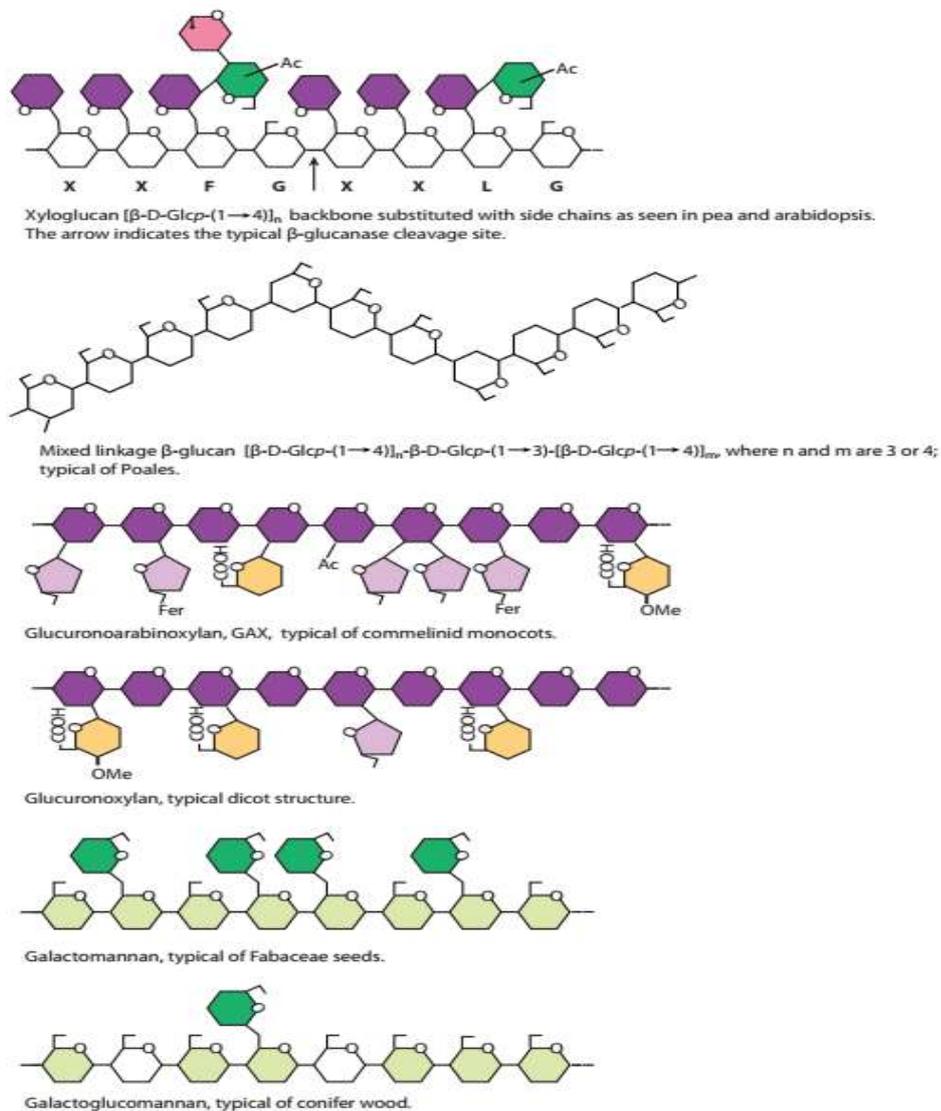


Figura 17 – Tipos de hemiceluloses presentes nas paredes celulares de monocotiledôneas e dicotiledôneas.
Fonte: Scheller e Ulvskov (2010)

3.4.3 Lignina

A lignina é descrita na literatura como: 1) polímero irregular de quatro ou mais unidades substituídas de fenilpropanóides que formam blocos de construção a partir de alguns álcoois; 2) polímero de cadeia altamente ramificada e com polímeros aromáticos substituídos; 3) componente de elevado peso molecular; 4) componente não sacarídeo; 5) polímero com ramificações de natureza aromáticas e sem estrutura definida; 6) polímero fenólico; 7) macroestrutura complexa com variedade de grupos funcionais; 8) polímero natural de cadeia longa (MCKENDRY, 2002).

Em plantas vasculares, corresponde a 20 – 35 (m/m) % da biomassa vegetal (KURODA et al., 2002) que possui afinidade com celulose e hemiceluloses e protege-as contra a degradação por agentes xilófagos (GEIB et al., 2008). Além disso, a lignina é o principal bi polímero aromático ligante dos componentes fibrosos das plantas (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006) e é frequentemente encontrada adjacente à celulose, pois liga e aglomera suas fibras mantendo as micro fibrilas com alta rigidez estrutural (NOVAES et al., 2010; SLUITER et al., 2010).

Lignina é um material amorfo resultante do processo de polimerização enzimática dehidrogenativa de três álcoois: coniferil, sinapil e p-cumaril (LIN; DENCE 1992) (Figura 18). Em gimnospermas a lignina é referida como lignina guaiacil (G) (95% de coniferil, 5% de p-cumaril e traços de sinapil) (Figura 19) (NAKAMURA; FUSHIKI; HIGUCHI, 1973). Enquanto que em angiosperma é referida como siringil (S) – guaiacil (G) (feita a partir de unidades precursoras de álcoois coniferil e sinapil em diferentes proporções) (Figura 20) (LIN; DENCE, 1992)

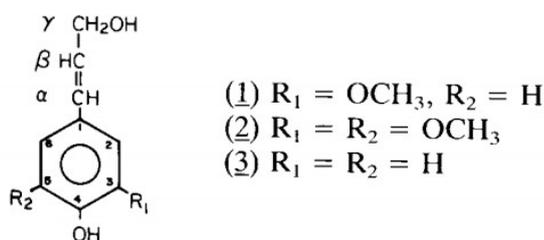


Figura 18 – monômeros da lignina: (1) álcool coniferil; (2) álcool sinapil; (3) álcool p-cumaril.

Fonte: Lin e Dence (1992)

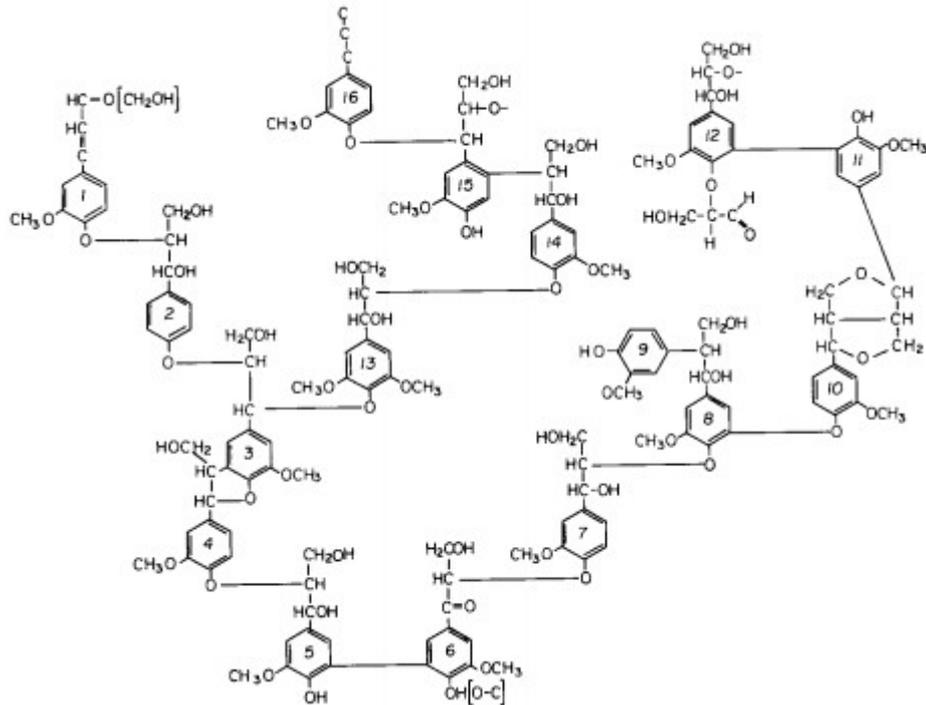


Figura 19 – Lignina guaiacil de gimnosperma.
Fonte: Adler (1977)

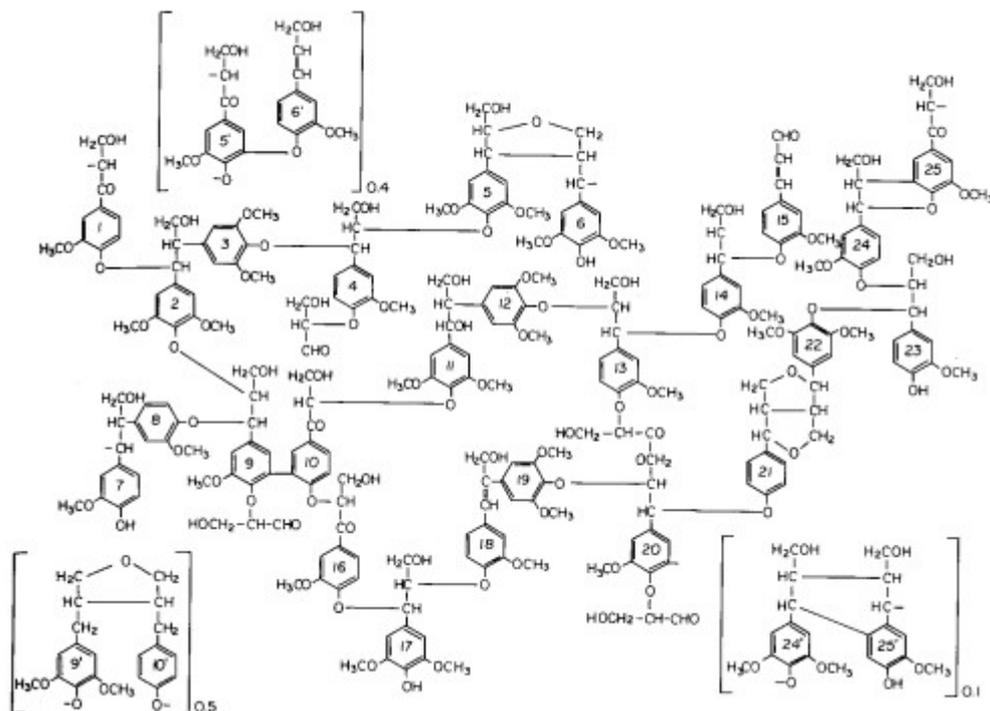


Figura 20 – Lignina guaiacil - siringil de angiosperma.
Fonte: Nims (1974)

Em angiospermas, lignina é composta por uma mistura de monolignóis guaiacil e siringil (LI et al., 2000). O álcool coniferil reage com unidade guaiacil resultando em ligações G- β -O-4-G e G- β -5-G criando ligação cruzada entre unidades guaiacil de duas cadeias diferentes de lignina.

De outra forma, álcool coniferil reage com unidades siringil somente por ligação G- β -O-4-S devido à presença do radical metoxila no coniferil. Pareando uma unidade de lignina guaiacil de uma cadeia com uma unidade siringil de outra cadeia irá formar uma ligação S-4-O-5-G; por fim, duas unidades siringil jamais se ligam quando estão pareadas (WONG, 2009; ACHYUTHAN et al., 2010).

Portanto, a relação siringil (S)/ guaiacil (G) determina a extensão de ligações cruzadas no polímero de lignina, ou seja, para uma relação S/G < 1 haverá maior quantidade de ligações cruzadas e a lignina estará mais condensada, enquanto que para S/G > 1 há menos ligações cruzadas e será mais fácil remover quimicamente a lignina das fibras de celulose (MENG; CAMPBELL, 1996).

3.4.4 Extrativos

O termo extrativo designa um grupo de compostos orgânicos de baixo peso molecular que podem ser removidos da madeira por meio de solvente polares e apolares. Os extrativos são grupo mais diversos presentes na madeira (VEK; OVEN; POLJANŠEK, 2016). Diferentemente da celulose, hemiceluloses e lignina, não apresentam função estrutural, mas desempenham função de proteção (WIEDENHOEFT, 2010). Têm sua origem nos protoplamas, pois foram produzidos por elementos parênquimatosos do alburno e cerne, e permaneceram no lume após a morte do protoplasma (HILLIS, 1996).

São comumente divididos em: hidrossolúveis (e.g. metanol, acetona, etanol, água, fenóis simples, etc.) (Figura 21) e lipossolúveis (ceras, gorduras, ácidos graxos, terpenos, ésteres, etc.) (VEK; OVEN; POLJANŠEK, 2016) (Figura 22). A cor, cheiro e gosto da madeira têm relação direta com o teor e composição química dos extrativos (WIEDENHOEFT, 2010).

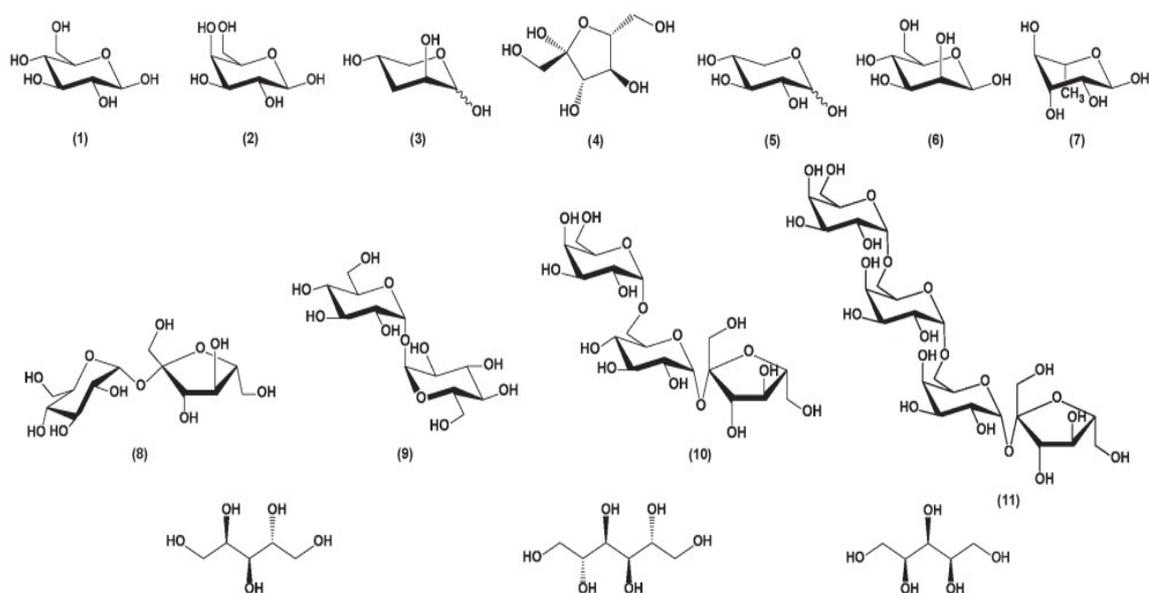


Figura 21 – Exemplo de extrativos hidrofílicos
 Fonte: Vek, Oven e Poljanšek (2016)

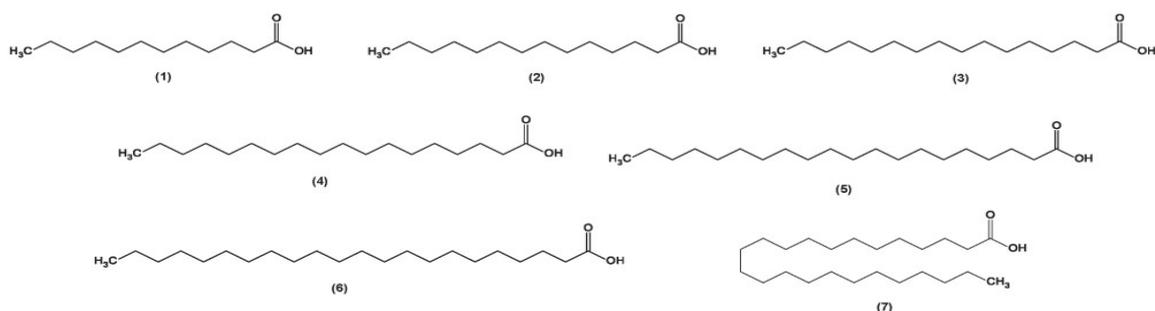


Figura 22 - Exemplo de extrativos lipossolúveis.
 Fonte: Vek, Oven e Poljanšek (2016)

3.4.5 Cinzas

Os minerais presentes na biomassa vegetal podem ser inorgânicos e orgânicos (e.g. oxalatos), embora os orgânicos sejam considerados como uma exceção à regra pelos mineralogistas (KOSTOV, 1993). Os minerais compõem a maior parte do material inorgânico, tais como: fases amorfas, mineralóides pouco cristalinos e espécies minerais (VASSILEV et al., 2012). O teor de matéria mineral varia de 0,1– 46% (média 6,8%) (base seca) (VASSILEV et al., 2010).

A maior parte dos elementos químicos presentes na biomassa em ordem decrescente são comumente C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl e Na. Enquanto que nas cinzas são encontrados Al, C, Fe, N, S, Si e Ti (VASSILEV et al., 2013). Outros componentes cristalinos foram identificados para cinzas produzidas a temperaturas acima de 500 °C, como CaCO₃,

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$, CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, SiO_2 , Na_2SO_4 , Al_2O_3 , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, NaCl , CaCl_2 , Na_2S , $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CaSO_4 , AlPO_4 e MnO_2 (MAGDZIARZ; DALEI; KOZINSKI, 2016).

Os minerais têm um profundo impacto sobre a aplicação ambiental e tecnológica referente à produção de bi compósitos, pois seus constituintes podem ser retardadores da pega do cimento (PEHANICH; BLANKENHORN; SILSBEE, 2004; VASSILEV, 2013).

3.5 Compatibilidade entre cimento madeira

O termo compatibilidade designa o grau de consolidação do cimento após adição de água e um dado tipo de elemento da madeira (JORGE; PERREIRA; FERREIRA, 2004). Segundo Latorraca e Iwakiri (2000), a compatibilidade da madeira depende da quantidade de extrativos (resinas, gorduras ácidas, terpenos, etc.), pois estes componentes provavelmente reagem com os íons Ca^{2+} presentes no ambiente alcalino de hidratação do cimento, formando quelatos (SCHWARZ, 1995).

Diquélou et al. (2015) concluíram que os extrativos possuem efeitos deletérios sobre a pega e enrijecimento do cimento porque alguns agem retardando agentes e diminuindo hidratos. Parchen et al. (2015) conseguiram melhor “efeito tampão” para combater a ação de açúcares com adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à mistura de cimento com madeira.

Alguns autores sugerem que não apenas os extrativos causam inibição, mas também outros componentes químicos, como celulose e lignina (KOCHOVA et al., 2017). Similarmente, Fiorelli et al. (2017) afirmam que altas concentrações de holocelulose (celulose + hemiceluloses) apresentam efeito positivo sobre módulo de ruptura (MOR) e elasticidade (MOE). Muitos estudos têm sido conduzidos a fim de verificar a compatibilidade de espécies nativas com o cimento (SANTOS et al., 2008; BERALDO; BALZAMO, 2009).

Muitos trabalhos afirmam que os extrativos e hemiceluloses da madeira são a causa da inibição com o cimento, pois provavelmente estes se dissolvem e afetam sua cristalização (FONSECA, 2005; LIMA, 2005; SOUZA, 2006; OLORUNNILOSA, 2008; FAN et al., 2012).

Um método frequentemente utilizado para analisar a compatibilidade entre cimento/madeira é a medição do calor emitido durante a reação de hidratação do cimento. O índice de inibição onde são calculados a temperatura máxima e o tempo para atingir a temperatura máxima,

também já foram reportados na literatura (JORGE; PEREIRA; FERREIRA, 2004; OKINO et al., 2004; PEREIRA; JORGE; FERREIRA, 2006).

Testes de difração de raios-X demonstram que os constituintes da madeira têm um profundo efeito sobre a hidratação de painéis cimento/madeira (FAN et al., 2012). Por exemplo, açúcares provenientes da degradação da madeira, quando em contato com a solução de cimento, tendem a capturar os íons Ca^{2+} causando inibição do cimento (DONG et al., 2016). Dong et al. (2016) afirmam que é possível verificar por meio de DRX (Difração de raios - X) o aumento da fase de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e redução de C_3S associado com o segundo pico de liberação de calor da hidratação. Para compreender de que forma os extrativos podem afetar a cristalização do cimento faz-se necessário conhecer a fundo o processo de hidratação do cimento e como seus componentes químicos interagem (QUARCIONI, 2008).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Coleta do material

As serragens das espécies de madeira *Dinizia excelsa* e *Dipteryx odorata* (IBT, 2019) foram coletadas na serraria legalizada Portal Norte localizada a 5 km do município Porto Grande. As serragens foram submetidas ao processo de secagem a temperatura ambiente e acondicionadas em recipientes hermeticamente fechados.

O aglomerante escolhido foi o cimento Portland (CP V ARI Campeão, CRH Sudeste Industria de Cimentos S. A. - Brasil), devido ser de alta resistência inicial permitindo que sejam feitas construções rápidas (ABNT, 1991). A composição química do cimento Portland CP V vendido no Brasil é apresentada na tabela 3.

Tabela 3 – Composição do cimento Portland CP V com base em óxidos

Óxidos	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SrO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	LOI
Teor (%)	60,8	19,4	5,68	3,10	2,97	1,06	0,62	0,22	0,19	0,14	<0,10	4,12

LOI Perda de massa determinada a 1000°C

Fonte: Marcel et al. (2018)

4.2 Material, equipamentos e reagentes

As tabelas 4, 5 e 6 apresentam todo material utilizado para extração dos componentes químicos da madeira de *Dinizia excelsa* e *Dipteryx odorata*.

Tabela 4 – Equipamentos

Material/Equipamento	Quantidade	Descrição
Aagitador mecânico	1	Mistura de soluções com aquecimento
Balança analítica	1	Precisão de ±0,0001g
Banho-maria	1	Para resfriamento/aquecimento de soluções
Bomba à vácuo	1	Para filtração rápida
Bomba LC-10AD	-	-
Cadinhos de Porcelana	8	Devem estar calcinados
Cadinhos gooch nº 1	5	Volume de 25 mL
Cadinhos gooch nº 2	5	Volume de 30 mL
Capela com exaustor		Extrator Soxhlet deve permanecer dentro da capela
Chapa aquecedora	1	Para evaporar reagentes voláteis, e acelerar a reação química
Chapa inox com furos	1	Utilizada para lavagem dos cadinhos gooch em água quente
Cromatograma		Shimadzu CBM 10A com detector SPD –

Dessecador com sílica	1	10AV UV-Vis
Estufa	1	A sílica deve estar seca
Mangueiro	1	Precisão de $\pm 5^{\circ}\text{C}$
Injetor		Para resfriamento dos condensadores dos extratores Soxhlets
Peneira de 42 mesh	1	Rheodyne
Peneira de 60 mesh	1	ABNT 45
Pinça	1	ABNT 60
		Para manusear cadinhos

Tabela 5 – Vidrarias

Vidrarias	Quantidade	Especificações
Bastão de vidro	3	-
Becker 1000mL	5	Não é vidraria de precisão
Becker 2000mL	5	Não é vidraria de precisão
Bolas de gude	-	Nº depende do volume do extrator
Bureta	1	Vidraria de precisão
Erlenmeyer 25mL	5	-
Erlenmeyer 50mL	4	-
Erlenmeyer 125mL	5	-
Extrator Soxhlet	5	Condensador, corneta e balão de fundo chato
Funil de vidro	4	Para filtrar solução ácida
Kitassato	1	Volume de 1 L
Pipeta graduada/pêra	1	Vidraria de precisão
Proveta 250mL	1	Vidraria de precisão
Proveta 500mL	1	Vidraria de precisão
Proveta 1000mL	1	Vidraria de precisão

Tabela 6 – Reagentes para análise de extrativos totais, lignina, holocelulose e celulose

Reagentes	Especificações	Fornecedor/ Marca
Acetona	99,9% (v/v)	Dinâmica Química Contemporânea Ltda/ Dinâmica
Ácido sulfúrico	$\approx 72\%$ (v/v)	Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda/ Synth
Ácido acético	20% (v/v)	Comércio de Instrumentos Científicos Adryane Ltda/ Cinética
Água deionizada	$\mu\text{S} \leq 5$	-
Hidróxido de potássio	24% (m/v)	Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda/ Synth
Clorito de Sódio	20% (m/v)	Auro's Química Industria e Comércio Ltda
Etanol	$\approx 96\%$ (v/v)	Dinâmica Química Contemporânea Ltda/ Dinâmica
Metanol	$\approx 99,9\%$ (v/v)	Dinâmica Química Contemporânea Ltda/ Dinâmica

Óxido de alumínio	Sólido	EMD Millipore Corporation/ M
Tolueno	$\approx 99,99\%$ (v/v)	Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda/ Synth
Hidróxido de sódio	2 M	Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda/ Synth
Nitrobenzeno	$\approx 99\%$	-
Clorofórmio	$\approx 99\%$	-
HCl	$\approx 99\%$	Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda/ Synth
Acetonitrila/água	(1:1 v/v)	-
Ácido trifluoroacético	$\approx 99\%$	-

Fonte: o autor

4.3 Amostragem para madeira

Para seleção das amostras destinadas à análise química da madeira utilizou-se a NBR 14.660 (ABNT, 2004) adaptada que descreve os métodos específicos para amostragem e preparação de serragem. Esta norma determina que a serragem utilizada deve ser a que passou pela malha de 40 mesh. No trabalho, utilizou-se a fração que passou pela malha de 42 mesh e que ficou retida na de 60 mesh, a fim de eliminar excesso de finos e conseqüentemente evitar perda da amostra através do filtro de vidro sinterizado do cadinho gooch.

4.4 Determinação do teor de extrativos totais

Para determinação dos extrativos totais utilizou-se a NBR 14.853 (ABNT, 2010). Os cadinhos de porcelana e vidro foram secos em estufa a (105 ± 2) °C por 24h para determinar sua massa seca inicial e em seguida, foram resfriados em dessecador. Foi pesado o equivalente a 2,32 g de serragem em 5 cadinhos gooch nº 1, que foram introduzidos no extrator Soxhlet; e 2g em 5 cadinhos de porcelana foram secos em estufa (105 ± 2) °C por 24h para determinar a umidade de serragem.

A Tabela 7 apresenta as 3 etapas do processo de extração:

1) foram adicionados 100 mL de tolueno e 50 mL de etanol (2v:1v) em cada balão de fundo chato do extrator Soxhlet. O balão foi aquecido em chapa aquecedora permitindo que o reagente evaporasse, condensasse e precipitasse sobre as amostras de serragem que estavam dentro do sifão do extrator (Figura 23). A primeira etapa de extração teve duração de 8h e ao final do processo o reagente contendo extrativos foi recuperado para se efetuar o descarte adequado;

2) adicionou-se 150 mL de etanol em cada balão de fundo chato do extrator para realizar a extração em álcool por 8 h, a fim de remover extrativos e o tolueno que ficou impregnado na serragem. O reagente contendo extrativos em álcool foi recuperado para se efetuar o descarte adequado;

3) Remoção do álcool e extrativos polares com água deionizada quente ($94 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) em abundância, durante 2 h. Neste último método os cadinhos gooch foram removidos do extrator e adicionou-se cuidadosamente água quente em cada amostra a fim de revolver o conteúdo filtrado.



Figura 23 – Extratores Soxhlet em série.

Fonte: o autor

Tabela 7 – Etapas do processo de extração em tolueno/etanol

Etapa de extração	Nº de extratores Soxhlet	Volume de tolueno	Volume de etanol	Volume de água quente	Tempo necessário
1	5	500 mL	250 mL	-	8 h
2	5	-	750 mL	-	8 h
3	-	-	-	Não definido	2 h

Fonte: o autor

Após a extração, os cadinhos gooch contendo as amostras foram armazenados em estufa à (105

± 2) °C por 24 h. Em seguida, foram resfriados em dessecador por 1h e pesados em balança analítica. O teor de extrativos foi determinado pela Equação 2:

$$E = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad (11)$$

E é o teor de extrativos totais, expresso em porcentagem (%);

m é a massa da amostra de serragem livre de umidade, expressa em gramas (g);

m_1 é a massa do cadinho gooch vazio seca em estufa a (105 ± 2) °C, expressa em gramas (g);

m_2 é a massa do cadinho gooch contendo o material solúvel e seca em estufa a (105 ± 2) °C, expressa em gramas (g);

4.5 Remoção de material solúvel em água fria

A remoção de materiais solúveis em água foi realizada de acordo com a NBR 14.577 (ABNT, 2017), cujo objetivo é a remoção dos extrativos polares, compostos inorgânicos, taninos, gomas, açúcares e materiais coloridos presentes na madeira. A extração foi realizada com 5 amostras e a umidade da serragem foi determinada e descontada.

Foi pesado o equivalente a $2 \pm 0,1$ g de serragem em Erlenmeyer de 500 mL e adicionou-se lentamente 300 mL de água deionizada garantido que todas as partes da amostra foram umedecidas. Manteve-se a temperatura de (23 ± 2) °C por 48h e com agitação constante utilizando mesa agitadora. A serragem foi filtrada em cadinho gooch nº 2 (previamente tarado) com 200 mL de água fria utilizando bomba-a-vácuo. Em seguida, os cadinhos com a serragem foram secos em estufa (105 ± 2) °C, resfriados em dessecador por 1h e pesados em balança de analítica.

4.6 Remoção de extrativos em água quente

Foi pesado o equivalente a $(2 \pm 0,1)$ g de serragem em Erlenmeyer de 250 mL e adicionado 100 mL de água em ebulição. Em seguida, o Erlenmeyer foi transferido para o banho-maria com água em ebulição assegurando que o nível da água ficasse acima do nível do estoque no frasco. Foi acoplado o condensador de refluxo e a extração ocorreu durante 3 h. A serragem foi filtrada em cadinho gooch nº 2 com 200 mL de água deionizada quente utilizando bomba de vácuo (Figura 24). Em seguida, os cadinhos com a serragem foram secos em estufa (105 ± 2) °C, resfriados em dessecador por 1h e pesados em balança de analítica.



Figura 24 – Remoção de material solúvel em água fria/quente.

Fonte: o autor

O teor de materiais solúveis removidos por água fria ou quente é dado pela equação 3:

$$Ea = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad (12)$$

Ea é a massa de material solúvel removidos com água fria ou quente, expressa em percentual (%);

m é a massa da amostra de serragem livre de umidade, expressa em gramas (g);

m_1 é a massa do cadinho gooch vazio seca em estufa a (105 ± 2) °C, expressa em gramas (g);

m_2 é a massa do cadinho gooch contendo o material solúvel seca em estufa a (105 ± 2) °C, expressa em gramas (g);

4.7 Determinação do teor de lignina insolúvel em ácido

Para determinação da lignina insolúvel em ácido utilizou-se a NBR 7.989 (ABNT, 2010) e ABCP M70/71 (ABTCP, 1974). Estas normas dividem o processo em 2 procedimentos: 1) preparo do óxido de alumínio para forragem dos cadinhos porosos; 2) ataque ácido.

No primeiro procedimento pesou-se 20 g de óxido de alumínio em um Becker de 1 L, adicionou-se 500 mL de água deionizada e 15 mL de ácido sulfúrico 72%. A solução foi então aquecida em chapa aquecedora até levantar fervura, durante 1h. A mistura foi agitada sempre que se julgou necessário. Após o cozimento, o óxido foi lavado em água corrente em abundância para retirar o excesso de ácido, utilizando peneira. Cessada a lavagem em água corrente, foi lavado com água destilada e armazenado em água destilada.

O segundo passo foi realizar ataque com ácido sulfúrico. Foi pesado aproximadamente 1 g absolutamente seco de serragem livre de extrativo utilizando 4 Erlenmeyer de 50 mL. Foram utilizados 4 cadinhos de porcelana para determinação da umidade da serragem livre de extrativos.

Adicionou-se 15 mL de ácido sulfúrico em cada Erlenmeyer, utilizando um bureta de 100 mL, agitando a solução a cada 15 min com auxílio de bastão de vidro. Os Erlenmeyer permaneceram em banho-maria por 2 h em bandeja de polipropileno mantida em água corrente ($18 - 20$ °C). O conteúdo do Erlenmeyer foi transferido para Becker de 1000 mL utilizando 560 mL de água deionizada tomando cuidado de não deixar nenhum traço de lignina no Becker. Em seguida, a solução foi aquecida em chapa aquecedora por 4 h, adicionando água deionizada fervente sempre que necessário (Figura 25). Após o cozimento, os bécheres de 1000 mL foram cobertos com papel alumínio em repouso por 24 h para que a lignina fosse decantada.



Figura 25 – Cozimento de lignina insolúvel em de ácido sulfúrico a 3%(v/v).

Fonte: o autor

Os 4 cadinhos gooch nº 2 foram forrados com óxido de alumínio. Em seguida, foram secos em estufa ($105 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) por 24 h e tarados. Então, filtrou-se por gravidade todo conteúdo do Becker para que a lignina insolúvel ficasse retida sobre a camada de óxido do cadinho. Após a filtragem os cadinhos gooch contendo lignina foram secos ($105 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) por 24 h, resfriados em dessecador por 1 h e pesados em balança analítica.

A determinação do teor de lignina é feita pela equação:

$$L = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (13)$$

L é o teor de lignina, em percentual (%);

m_1 é a massa inicial equivalente (massa livre de extrativos) seca em estufa ($105 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), expressa em gramas (g);

m_2 é a massa de lignina, expressa em gramas (g).

4.8 Determinação da relação Sirigil/Guaiacil

A determinação da relação Sirigil/ Guaiacil (S/G) foi feita em duplicata a partir de serragem livre de extrativos pela oxidação em nitrobenzeno, conforme recomendado por Lin e Dence (1992). Foram adicionados 200 mg de cada amostras (absolutamente secas em estufa), adicionou-se solução de NaOH (7 mL; 2 M) e nitrobenzeno (0,5 mL). Em seguida, o material oxidado foi extraído com clorofórmio (30 mL; 6 vezes), e HCl foi adicionado a fase aquosa. As amostras foram transferidas para frascos de 50 mL e o volume foi completado com acetonitrila/água (1:1 v/v).

O processo de calibração do equipamento foi realizado conforme Lima et al. (2008). A solução foi então filtrada em membrana com poros de 0,45 μ m e analisada por cromatografia líquida de alta performance (High-performance liquid chromatography – HPLC) em aparatos Shimadzu CBM-10A com detector SPD-10AV UV-Vis, operando a 280 nm. Uma bomba LC-10AD e injetor Rheodyne com looping de 20 mL e RP-18 Lichrosorb (250 x 4 mm, 5 μ m) foram utilizados. O pH da fase líquida de acetonitrila/água (1/6 v/v) foi ajustado para 2,6 com solução tampão de ácido trifluoroacético.

A temperatura foi mantida constante em 40 °C e o fluxo da fase aquosa em 1,5 mL/min. A norma de Vanilina e Siringaldeído (Aldrich, Milwaukee, WI, USA) foi utilizada na quantificação de derivados de unidades guaiacil e sirigil, respectivamente. As curvas de calibração para Vanilina e Siringaldeído foram obtidas nas concentrações de 0,375, 0,750, 1,125, e 1,5 mmol/L para vanilina e 0,825, 1,650, 2,475 e 3,300 mmol/L para siringaldeído. As soluções foram então preparadas na proporção de (1:1 v/v) de acetonitrila/água com pH 2,6.

4.9 Determinação do teor de cinzas

Para determinar o conteúdo mineral da serragem foi utilizado a NBR 13.999 (ABNT, 2017). Foi pesado o equivalente a 1 g de serragem em cadinhos de porcelana e aquecidos em mufla até a temperatura de 525 \pm 5 °C, sendo mantidos nesta temperatura durante 3h. Em seguida, os cadinhos foram resfriados em dessecador por 1 h e pesados em balança analítica (Figura 26).



Figura 26 – Cinzas de *Dinizia excelsa* em cadinhos de porcelana.
Fonte: o autor

O teor de cinzas é determinado pela equação 6:

$$CZ = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (14)$$

CZ é o teor de cinzas, expresso em percentual (%);

m_f é a massa das cinzas, expressa em gramas (g);

m_i é a massa inicial de serragem, expressa em gramas (g).

4.10 Determinação do teor de holocelulose

A determinação da holocelulose foi feita por meio do método de Browning (1963) Foram pesados 2 g de serragem livre de extrativos, previamente secos em estufa (105 ± 2) °C, em Erlenmeyer de 125mL no total de 5 repetições. Em seguida, foram adicionados 55 mL de água deionizada. Acrescentou-se 3 mL de solução de clorito de sódio 20% e 2 mL de solução de ácido acético 20% em cada Erlenmeyer. Os Erlenmeyers foram transferidos para banho-maria a 70°C e tampados com Erlenmeyer de 25 mL invertidos.

A cada 45 min foram adicionados 3 mL de solução de clorito de sódio 20% e 2 mL de solução de ácido acético 20% em cada Erlenmeyer, totalizando 5 aplicações. Em seguida, toda

holocelulose foi transferida do Erlenmeyer para cadinho gooch nº 1 (previamente tarado) utilizando água deionizada. Em seguida, cada cadinho gooch recebeu 15 mL de metanol e foi filtrado com 900 mL de água deionizada em Kitassato com bomba – a - vácuo, respectivamente. O material foi seco em estufa (105 ± 2) °C por 24 h, resfriado em dessecador por 1 h e pesado em balança analítica.

O teor de holocelulose é obtido pela equação 7:

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \times 100 \quad (15)$$

H é o teor de holocelulose, expresso em percentual (%);

m_1 é a massa de holocelulose mais massa do cadinho, expressa em gramas(g);

m_2 é a massa do cadinho tarado, expressa em gramas(g);

m_3 é a massa seca livre de extrativos, expressa em gramas(g).

4.11 Determinação do teor de celulose

A determinação da celulose foi realizada por meio do método de Kennedy, Phillips e Williams (1987). Foram realizadas 5 repetições de aproximadamente 1 g de holocelulose às quais foram adicionados 15 mL de solução de KOH 24% em Erlenmeyer de 25 mL. A mistura foi agitada por meio de mesa agitadora por 15 h, em temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi filtrada em cadinho gooch nº 2, previamente tarado. O resíduo sólido resultante (celulose) foi lavado com 15 mL de ácido acético 1%, e finalmente com 15 mL de acetona. A celulose foi seca em estufa (105 ± 2 °C) por 24 h, resfriada em dessecador e pesada em balança analítica.

O teor de celulose é dado pela equação 8:

$$C = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_3} \right) \times H \quad (16)$$

C é o teor de celulose, expresso em percentual (%);

m_1 é a massa de celulose mais massa do cadinho, expressa em gramas(g);

m_2 é a massa do cadinho tarado, expressa em gramas(g);

m_3 é a massa de holocelulose inicial, expressa em gramas(g).

A determinação de hemiceluloses será feita por diferença entre a quantidade de holocelulose e a quantidade de celulose (equação 9).

$$\text{Hemicelulose(\%)} = \text{Holocelulose(\%)} - \text{Celulose(\%)} \quad (17)$$

4.12 Difração de Raios-X

Para análise de DRX, a proporção água/cimento adotada para pasta de cimento foi 1:3 (g/g). As pastas compostas de cimento e amostras de madeira foram preparadas a partir de 1 g de serragem ou componentes químicos isolados da madeira para 2,5 g de cimento e 3 g de água deionizada, acondicionados em recipiente hermeticamente fechado. As pastas foram hidratadas e maceradas com auxílio de cadinho e pistilo até se tornarem pó. Os ensaios de difração foram conduzidos para 0 h (imediatamente após mistura), 24 h, 72 h e 168 h.

As análises de raios-X (DRX) foram realizadas num difratômetro modelo D2 Phaser Bruker operando com 30 kV, 30 mA e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1540 \text{ \AA}$). As pastas foram compactadas nos sulcos de porta - amostras. O escaneamento foi realizado com ângulo de varredura entre 5° e 70° . As pastas de cimento foram feitas com a adição de serragem em: 1) *in natura*; 2) água fria; 3) sem extrativos removíveis em água quente no Soxhlet; 4) sem extrativos removíveis em tolueno/etanol. Também foram submetidos ao ensaio de DRX a celulose, a holocelulose e as cinzas; além das pastas de cimento/ componentes químicos (celulose, holocelulose, lignina e

cinzas) na mesma proporção serragem/cimento/água mencionada acima.

Os difratogramas foram analisados com auxílio do software Mercury 3.10.3 para identificação das fases cristalinas do cimento e celulose.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição química da madeira

o aspecto visual de cada uma das amostras. O teor de lignina em ambas as espécies foi bastante similar, enquanto que a madeira de *Dipteryx odorata* apresentou maior teor de celulose, hemiceluloses e cinzas. A espécie *Dinizia excelsa* apresentou 3% a mais de extrativos que a *Dipteryx odorata* (Tabela 8 e Figura 27).

Tabela 8 – Teores dos componentes químicos da madeira

Componentes químicos (%) (m/m)	<i>Dinizia excelsa</i>	<i>Dipteryx odorata</i>
Lignina Klason	38,08±0,35	37,61±0,39
Celulose	38,53±1,14	41,22±0,35
Hemiceluloses	24,95±0,17	29,32±0,64
Extrativos totais	17,80±0,58	14,22±0,38
Cinzas	0,70±0,05	1,15±0,03

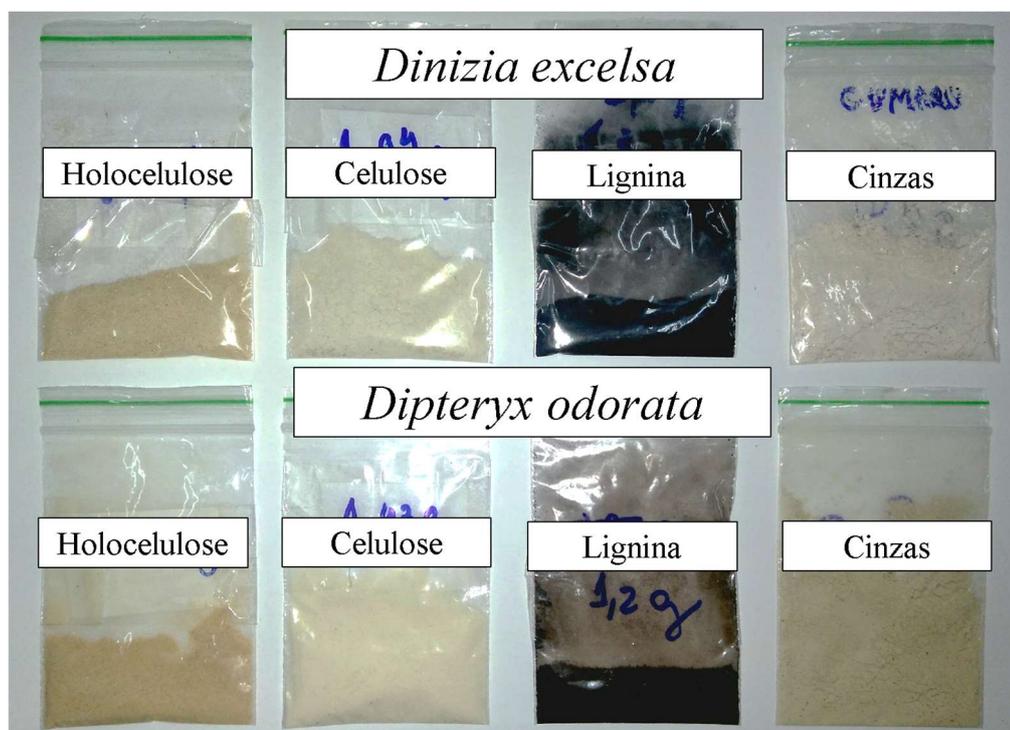


Figura 27 – Componentes químicos da madeira.

Fonte: o autor

5.2 Fases hidratadas do cimento Portland CP V

Na hidratação, inicialmente observou-se que o CaSO_4 foi convertido em gípsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Os picos principais na faixa de 30° a 35° correspondem às fases C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF que foram consumidas para formação das fases hidratadas, tais como AFt, AFm, C-S-H, CH, etc. Após a dissolução do gípsum no meio alcalino, ocorreu a formação de Etringita (SO_4 - AFt), além da formação de monocarbonato de cálcio à medida que o gípsum foi consumido (DANNER et al., 2015; MARCEL et al. 2017; LIU et al., 2017) (Figuras 28, 29 e 30).

Após 24 h, observou-se picos de difração correspondentes às fases Etringita e Portlandita. A fase C-S-H não é facilmente detectada pela difração de raios-X porque é pouco cristalina, sendo considerada como fase amorfa por alguns autores (SOUZA et al., 2014; KAPELUSZNA et al. 2017).

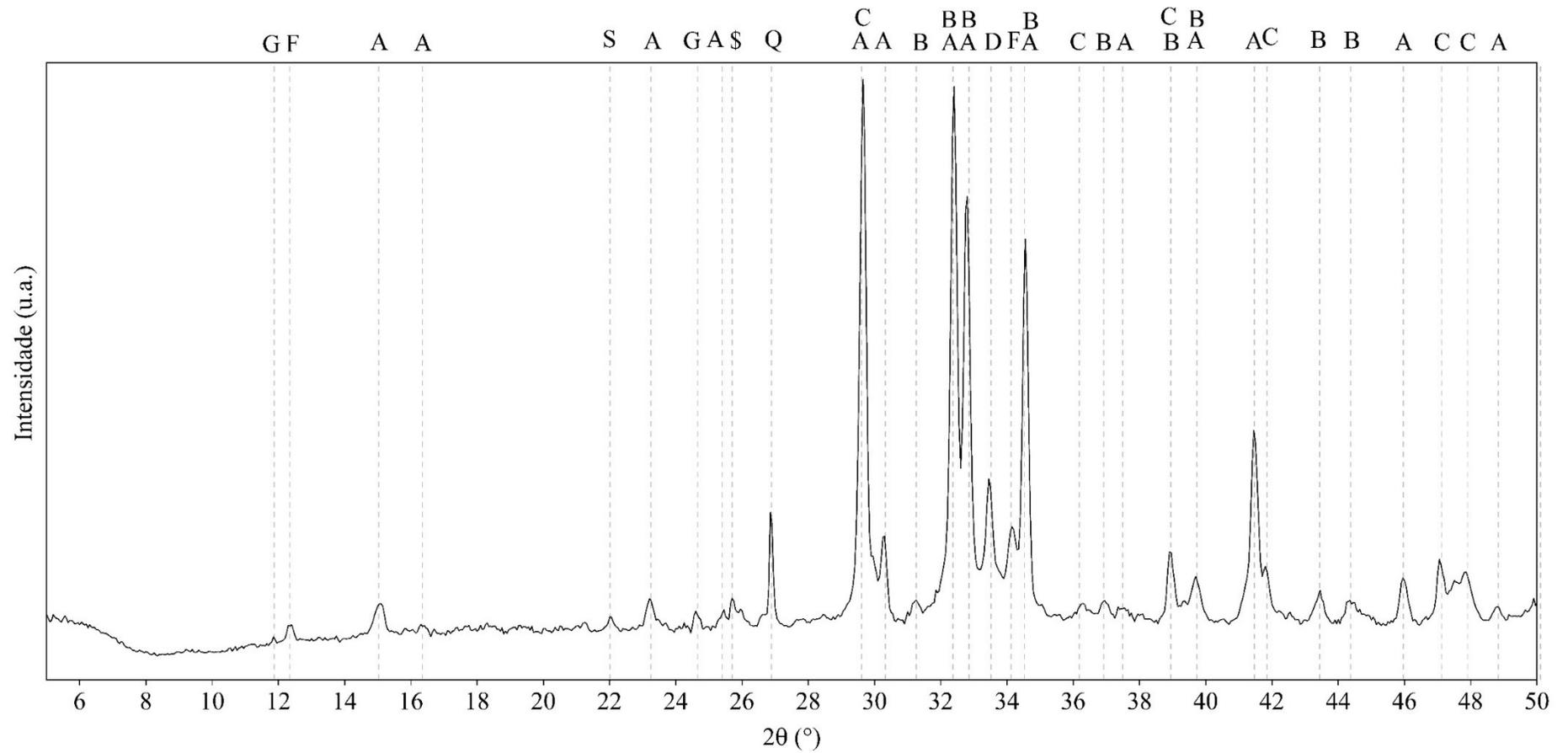


Figura 28 – DRX do cimento Portland. A - Alita (C_3S); B - Belita (C_2S); C - Calcita ($CaCO_3$); D - aluminato tricálcio (C_3A); F – Brownmillerita (C_4AF); G – Gípsum ($CaSO_4 \cdot H_2O$); Q – Quartzo (SiO_2); S – Sílica (SiO_2); \$ - Sulfato de Cálcio ($CaSO_4$).

Fonte: o autor

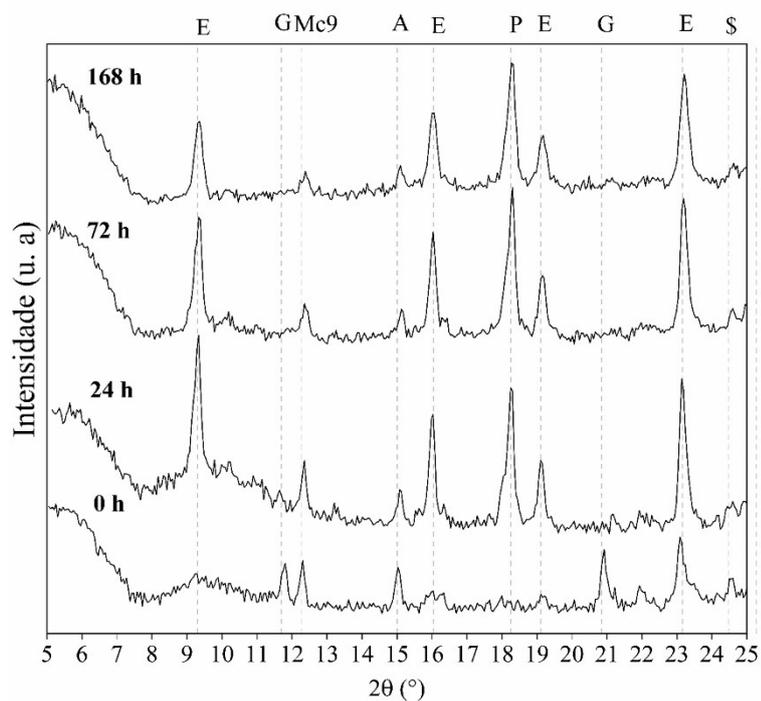


Figura 29 – DRX das fases hidratadas do cimento Portland CPV ARI. A – Alita (C_3S); E – Etringita ($SO_4 - AFt$); G - Gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); Mc9 – Monocarbonato ($CO_3 - AFm$); P – Portlandita (CH); \$ - Sulfato de Cálcio ($CaSO_4$).

Fonte: o autor

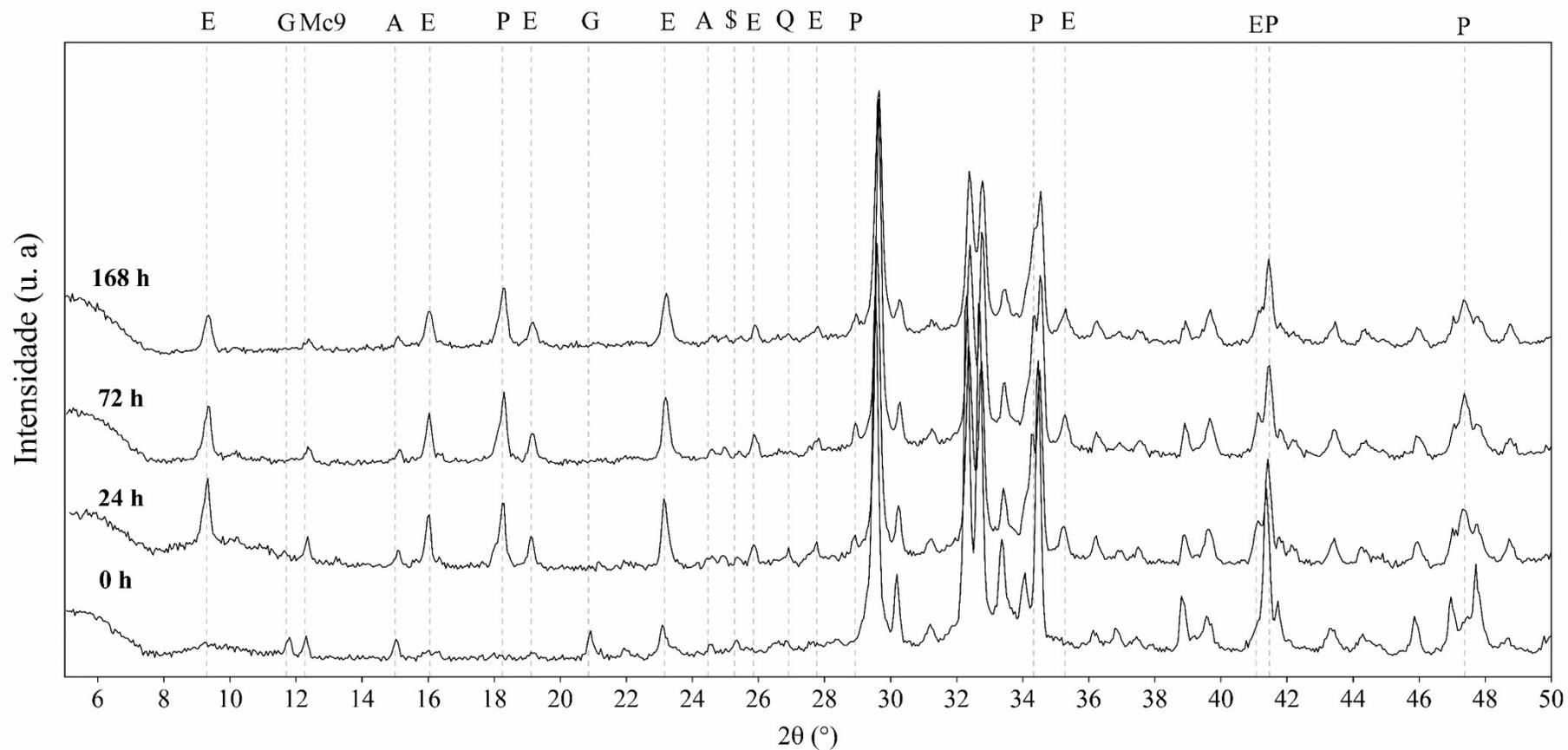


Figura 30 – Hidratação do cimento Portland CP V ARI. A – Alita (C_3S); E – Etringita ($SO_4 - AFt$); G - Gípsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); Mc9 – Monocarbonato ($CO_3 - AFm$); P – Portlandita (CH); \$ - Sulfato de Cálcio ($CaSO_4$).

Fonte: o autor

5.3 Pastas de cimento/celulose

A Figura 31 apresenta o DRX da celulose II isolada a partir de holocelulose pelo método proposto por Kennedy; Phillips e Williams (1987).

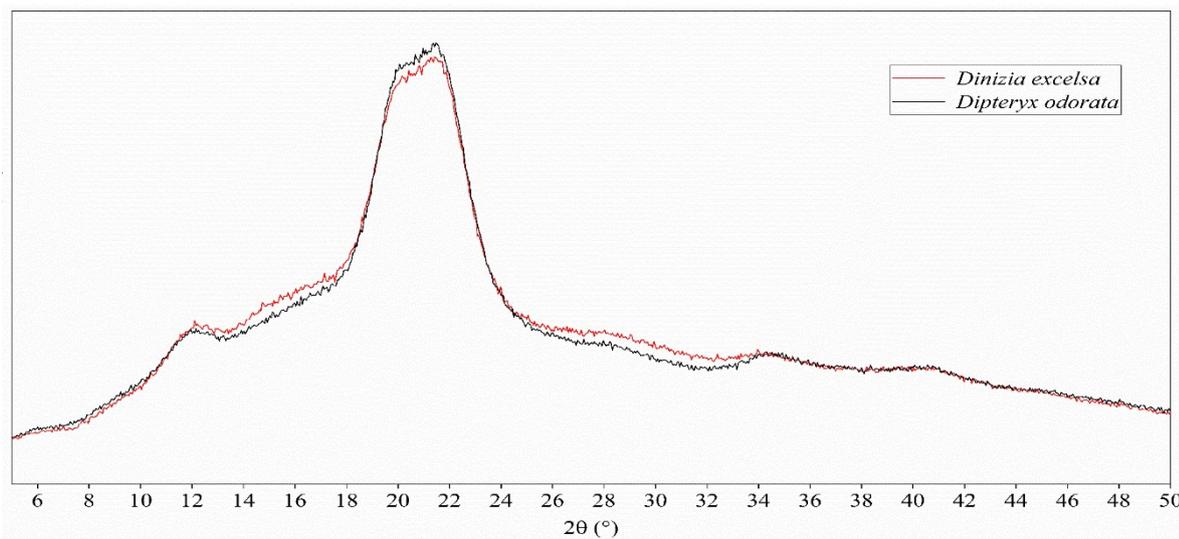


Figura 31 – DRX da celulose II isolado pelo método de Kennedy, Phillips e Williams (1987).
Fonte: o autor

O DRX da pasta composta por cimento e celulose II mostrou formação de gípsum para 0 h (11,7°, 20,9°) com intensidade semelhante para ambas as espécies. Sabe-se que Portlandita precipita sobre a fibra durante a hidratação do cimento (ARDANUY et al., 2011), sendo que os resultados de DRX da celulose obtidos sugerem que esta precipitação ocorre sobre as regiões cristalinas da celulose, e não sobre a lignina ou hemiceluloses.

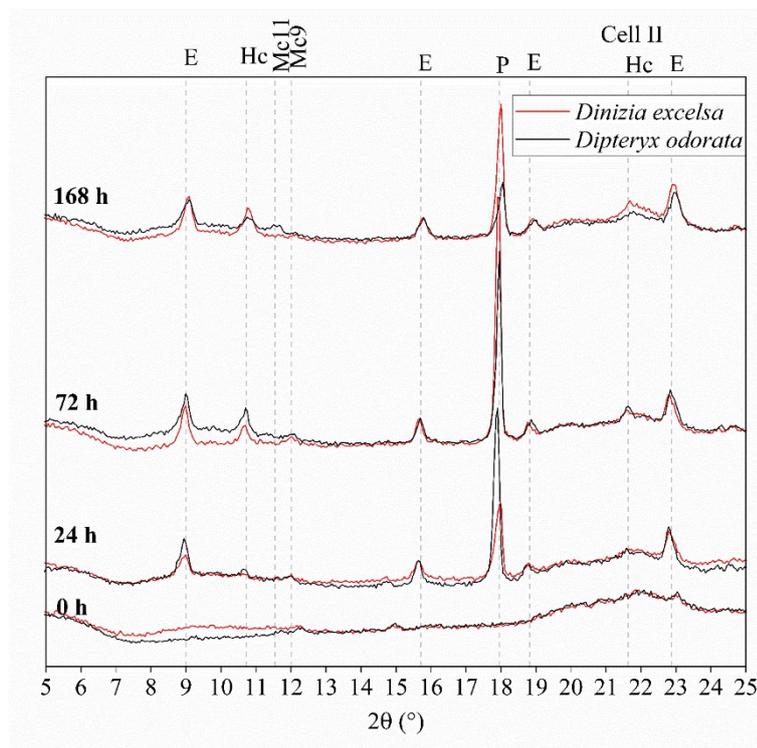


Figura 32 – DRX das fases hidratadas da pasta de cimento/celulose. E – Etringita (SO_4 – AFt); G - Gípsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); Hc – Hemicarboaluminato ($1/2\text{CO}_3$ - AFm); Mc9 – Monocarbonato (CO_3 - AFm); P – Portlandita (CH); \$ - Sulfato de Cálcio (CaSO_4); Cell II – Celulose II.

Fonte: o autor

Na presença de celulose II, o segundo pico principal da Portlandita ($18,2^\circ$) apresentou maior intensidade. Resultados similares também foram observados na literatura e sugerem que a Portlandita sofre orientação preferencial ao precipitar sobre as fibras lignocelulósicas e na celulose (ARDANY et al., 2011; MEJDOUB et al., 2017).

As fibras absorvem íons Ca^{2+} resultante da hidratação do cimento e sofrem mineralização, enrijecendo-se (ARDANY et al., 2011). A grande quantidade de Portlandita degrada as cadeias moleculares da celulose e reduz seu grau de polimerização pela cristalização da CH em suas cavidades, que por sua vez reduz sua flexibilidade e resistência (WEI; MEYER, 2015).

A ligação glicosídica (1-4) entre as unidades β -D-glucopiranoose da celulose supostamente resiste à temperaturas inferiores a 170°C em ambiente alcalino (KNILL; KENNEDY, 2003), embora se saiba que o peso molecular da celulose se reduza ao longo do tempo por meio do processo chamado “*peeling reaction*” (Figura 33), que consiste da mudança de cadeia fechada para cadeia aberta e formação dos ácidos α e β isosacarínico (conhecido em inglês como α/β – ISA) ; metasacarínico e glucometasacarínico (GLAUS; VAN LOON, 2008; SMITH et al.,

2012; SHAW, 2013).

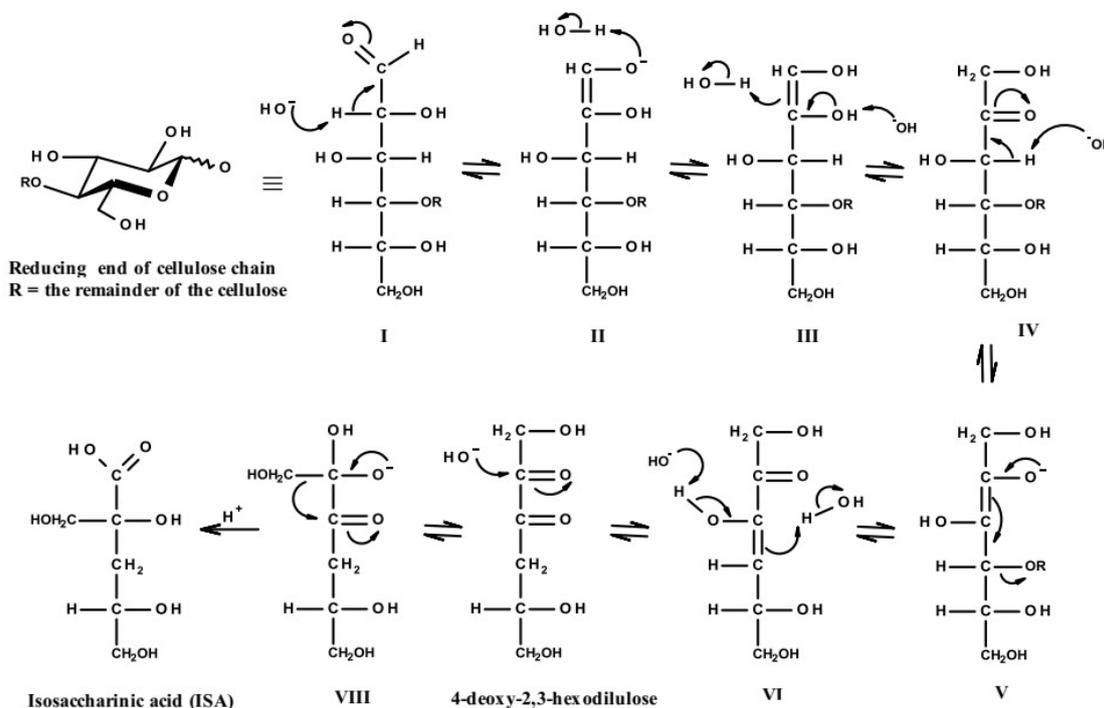


Figura 33 – Degradação da celulose em condição alcalina a ácido sacárico (ISA)

Fonte: Shaw (2013)

Para a degradação de materiais celulósicos contidos em concretos utilizados na construção de depósitos de materiais radioativos a quantidade de α e β ISA formadas corresponderam a cerca de 70% - 90% dos produtos da degradação em temperatura ambiente (VAN LOON et al., 1999). Outros produtos da degradação da celulose ao lado do ISA são os ácidos fórmico, etanoico e lácticos; ao todo existem cerca de 65 possíveis produtos da degradação da celulose em ambiente alcalino reportados na literatura (KNILL; KENNEDY, 2003).

A Figura 34 mostra diferenças de intensidade no pico de CH (18,2°) para ambas as espécies. Supondo que a precipitação de Portlandita seja retardada pela degradação das regiões amorfas, da celulose II, isso indicaria que o *Dipteryx odorata* possui celulose mais cristalina e menos susceptível à degradação alcalina, pois a precipitação de Portlandita sobre a celulose ocorre primeiro para o *Dipteryx odorata* (24 h), e depois para o *Dinizia excelsa* (72 h) (KNILL; KENNEDY, 2003).

As pastas formaram fases CO₃-AFm (hemicarboaluminato de cálcio ou Hc, 10,9°) e

monocarbonato (Mc9) (12.3°) que indicaram que todo gípsum da solução foi consumido; que a fase Etringita foi convertida em monocarbonato pela substituição de SO_4^{2-} por CO_3^{2-} , ou seja, que a calcita ($CaCO_3$) foi consumida para formar Hc/Mc.

Estudos termodinâmicos sugerem que as fases hidratadas mais estáveis durante a hidratação do cimento Portland na presença de calcita são: C-S-H, CH, Mc e calcita (MATSCHEI et al., 2007; LOTHENBACH et al., 2008), enquanto que Hc é estável somente se não houver excesso de calcita (2–3 % de calcita) (ZAJAC et al., 2014). Uma vez que a celulose é hidrofílica, supõe-se que tenha absorvido água da solução e impedido a hidratação do sulfato de cálcio para formar gípsum, assim a fase mais estável nestas condições seria o hemicarboaluminato de cálcio (Hc).

Zajac et al (2014) verificaram formação de Hc no primeiro dia de hidratação em cimento com teor de 2 - 3% de sulfato. O mesmo resultado foi observado para o cimento Portland CP V ARI. A adição de 2 - 3% de sulfato garante quantidade de Etringita suficiente para uma maior resistência à compressão, uma vez que a adição de mais sulfato criaria excesso de Etringita que prejudicaria a resistência final pela expansão incontrolada do concreto (JELENIC et al., 1977; SOROKA, ABAYNEH, 1986).

Na pasta cimento/*Dipteryx odorata* observou-se após 168h o início da formação de Mc. Embora o Mc seja mais estável do que Hc, esta fase se forma apenas a partir do 7 dia em cimentos que possuem pouco sulfato de cálcio (MATSCHEI; LOTHENBACH; GLASSER, 2007).

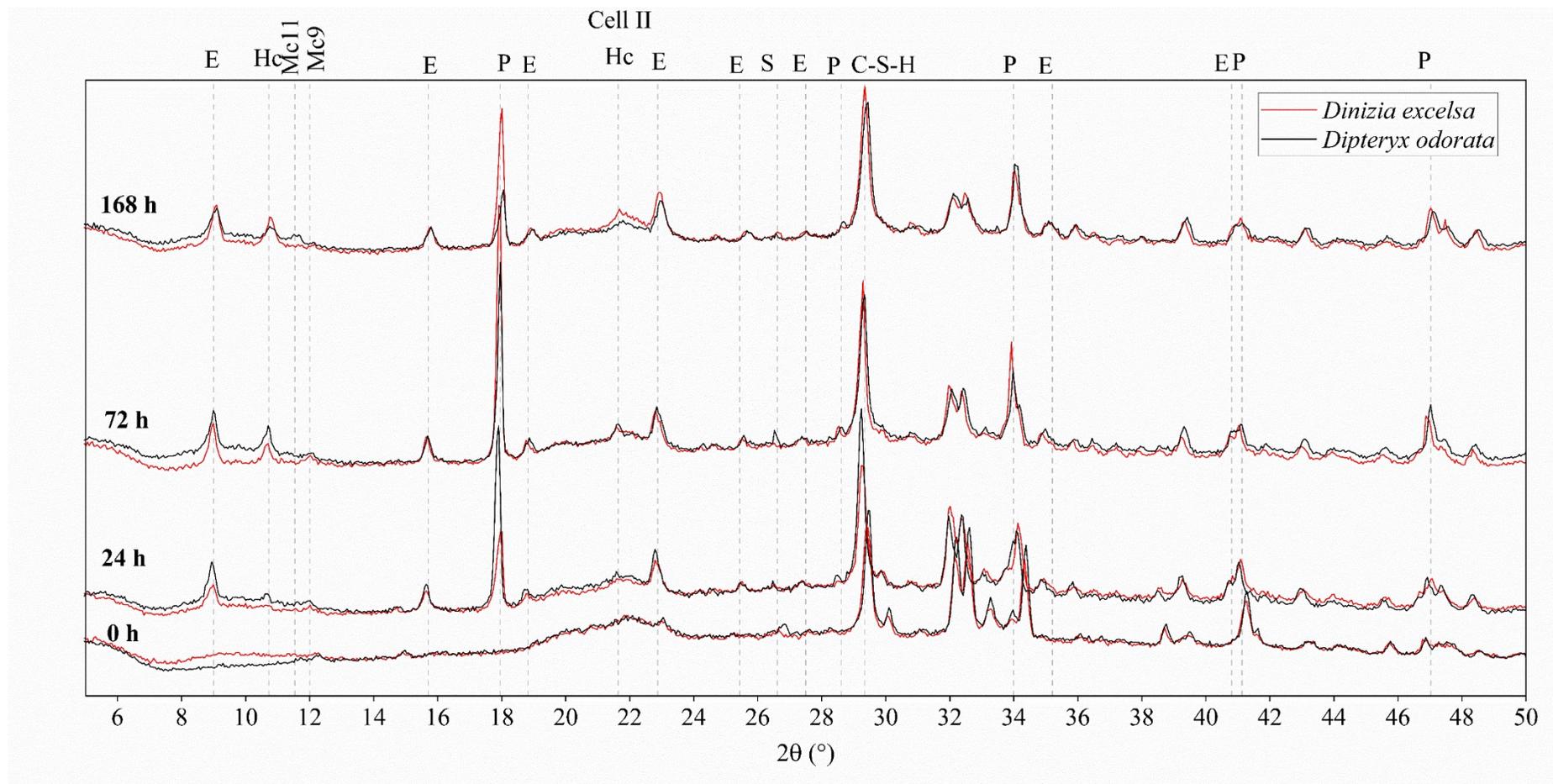


Figura 34 – DRX da pasta de cimento/celulose. E – Etringita ($\text{SO}_4 - \text{AFt}$); G - Gípsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); Hc – Hemicarboaluminato ($1/2\text{CO}_3 - \text{AFm}$); Mc9 – Monocarbonato ($\text{CO}_3 - \text{AFm}$); P – Portlandita (CH); \$ - Sulfato de Cálcio (CaSO_4); Cell II – Celulose II.

Fonte: o autor

5.4 Pasta cimento/ holocelulose

O método Browning (1963) permite isolar holocelulose (Celulose I β e hemiceluloses). A figura 35 apresenta o DRX da holocelulose.

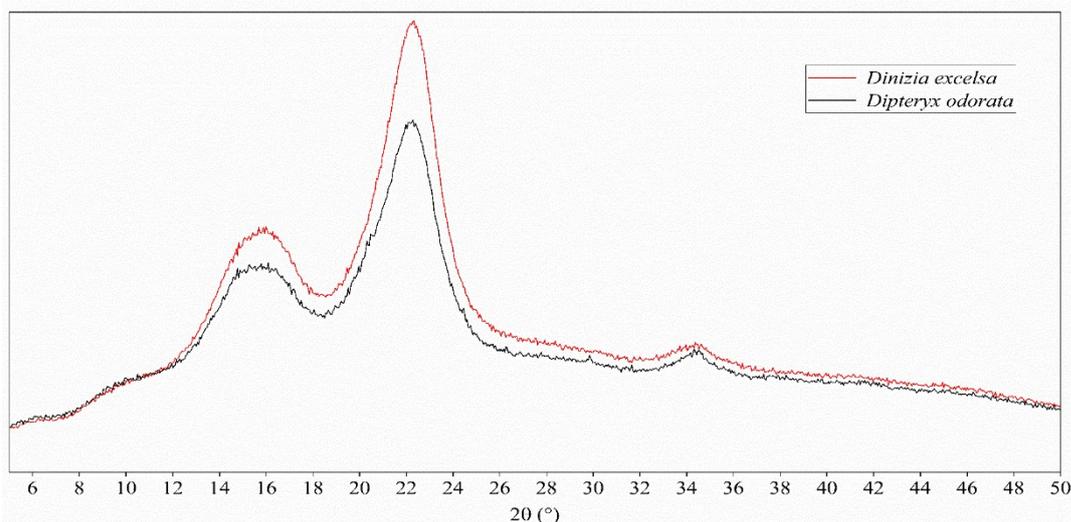


Figura 35 – DRX da holocelulose isolada pelo método Browning (1963). Os picos correspondem a celulose I β .

Fonte: o autor

As pastas de cimento - holocelulose mostraram um efeito de retardo de 7 dias para as espécies estudadas, caracterizando aparecimento de Etringita (E) e moncarbonato de cálcio (Mc) com picos de difração de baixa intensidade (Figura 36). A intensidade dos picos das fases gipsum e moncarbonato foram maiores para pasta de cimento/ holocelulose de *Dipteryx odorata*, portanto, possivelmente há diferenças de sacarídeos entre espécies. O pico de Etringita foi quase imperceptível e, por não ter se formado Portlandita, considera-se que houve retardo similar ao descrito por Kochova et al. (2017) pela adição de sacarídeos (glucose, frutose e sacarose) no cimento Portland.

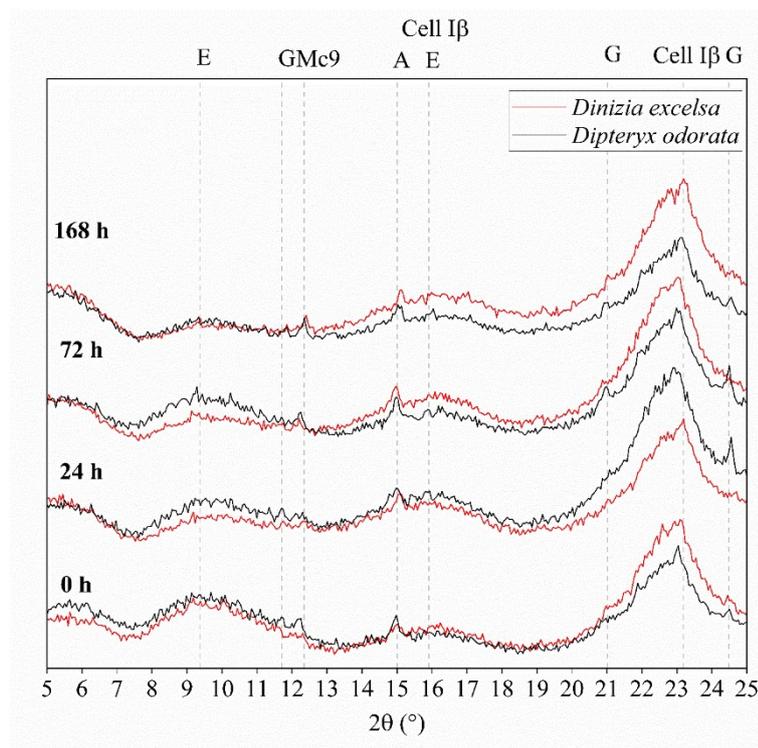


Figura 36 – Fases hidratadas da pasta cimento – holocelulose. E – Etringita ($\text{SO}_4 - \text{AFt}$); G - Gípsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); Mc9 – Monocarbonato ($\text{CO}_3 - \text{AFm}$); P – Portlandita (CH); \$ - Sulfato de cálcio (CaSO_4); Cell I β – Celulose I β

Fonte: o autor

As bandas Cel I β ($19^\circ - 23^\circ$, $15^\circ - 16^\circ$) são atribuídas aos picos da celulose I β com índice de Miller [200], [$\bar{1}10$] e [110] (FRENCH, 2014) (Figura 37).

Esse efeito de retardo foi atribuído às hemiceluloses, porque a pasta cimento/celulose não apresentou retardo na hidratação (houve formação de Etringita e Portlandita). Na literatura, há relatos dos diferentes efeitos de sacarídeos na hidratação do cimento Portland, sendo a β -D-glucose o monossacarídeo mais estudado (KNILL; KENNEDY, 2003; GLAUS; VAN LOON, 2008; SMITH et al., 2012). O efeito de retardo da glucose foi comprovado por meio de calorimetria isotérmica (KOCHOVA et al., 2017) e relacionado à formação de ácido isosacarínico (α/β -ISA) e de pelo menos 65 outros produtos da degradação da glucose em meio alcalino, a maioria ácidos carboxílicos (KNILL; KENNEDY, 2002).

Entretanto, a sacarose é um dissacarídeo com efeito de retardo 6 vezes mais potente do que a glucose (SMITH et al., 2012), sendo necessário apenas 0,1% (g/g) para retardar a hidratação do cimento Portland por uma semana (KOCHOVA et al., 2017).

Aos produtos da hidrólise alcalina de polissacarídeos são atribuídos mais efeitos de inibição em comparação aos extrativos (GOVIN et al., 2005). Resultado similar foi verificado por meio de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para H^1 , C^{13} , Al^{27} e Si^{29} em amostra de maltodextrina. Para β -D-glucose foi observado resultado similar de inibição. No entanto, a sacarose mostrou-se estável em ambiente alcalino, ou seja, não ocorreu “*peeling reaction*” de sua molécula, que precipitou preferencialmente sobre as partículas de C_3S causando retardo da hidratação (SMITH et al., 2012). Por outro lado, a sacarose não apresentou inibição da hidratação do C_3A , o que indica um comportamento seletivo (BISHOP; BARRON, 2006).

Após 72 h, detectou-se o pico de monocarbonato (CO_3 -AFm) (12.3°; Mc9) que indica a instabilidade da fase SO_4 -AFt. Esta instabilidade geralmente está associada ao consumo da fase gípsum (MACIEL et al., 2018). Verificou-se também que a presença de gípsum e C_3A resultou na formação de pequenas quantidades de Etringita, conforme observado para a banda entre 8 e 12 °. Supõe-se que as hemiceluloses não interfiram na hidratação do C_3A e que a aparente interferência ocorra devido à alta proporção de hemiceluloses presentes na pasta cimento/holocelulose (relação 1g de holoceluloses/ 2,5 g de cimento e 3 g de água).

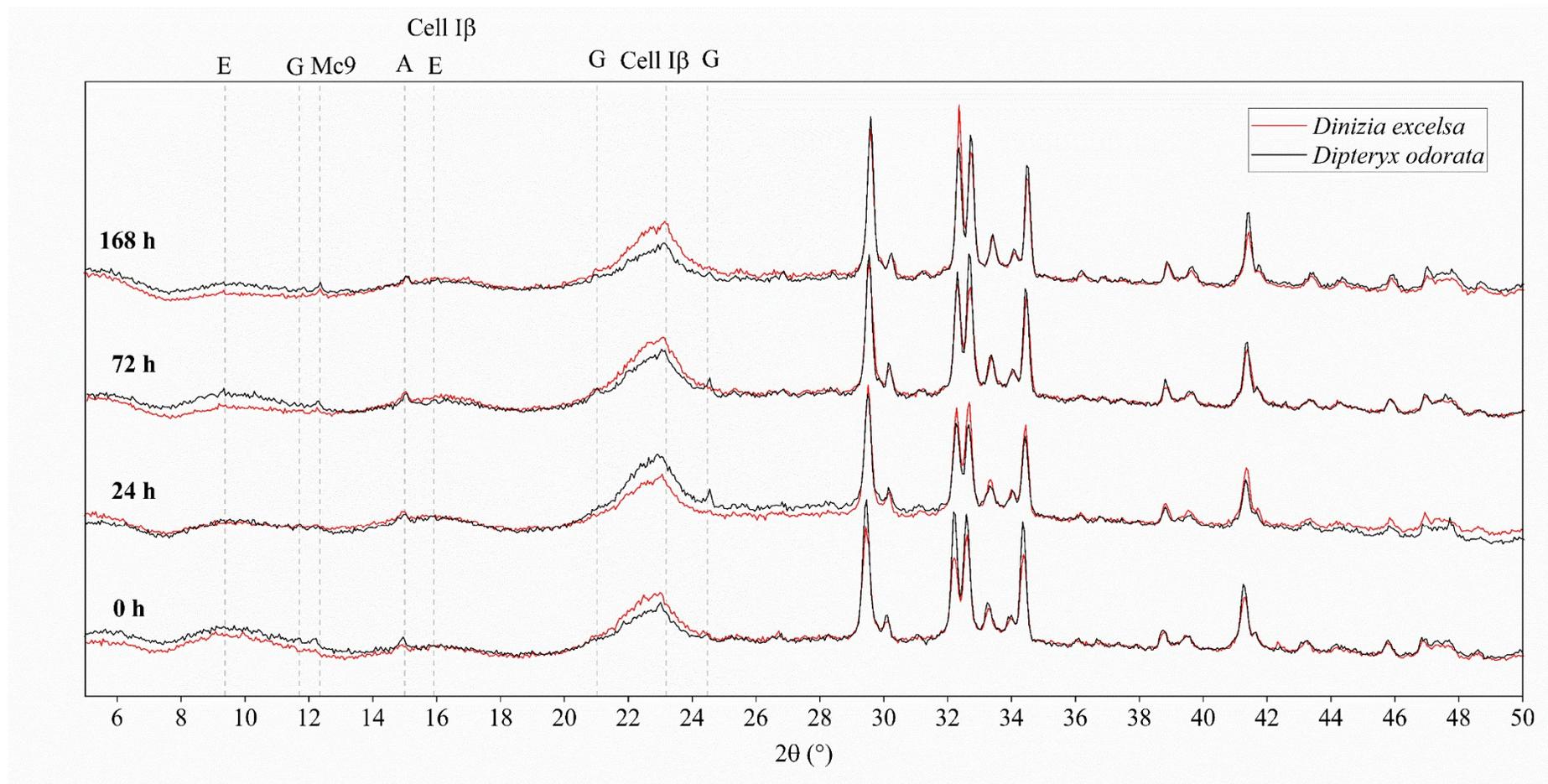


Figura 37 – DRX da pasta de cimento-holocelulose. E – Etringita ($\text{SO}_4 - \text{AFt}$); G - Gípsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); Mc9 – Monocarbonato ($\text{CO}_3 - \text{AFm}$); P – Portlandita (CH); \$ - Sulfato de Cálcio (CaSO_4); Cell I β – Celulose I β

Fonte: o autor

5.5 Pasta cimento - lignina

A figura 38 apresenta o teor de lignina e a relação S/G (Siringil/Guaiacil) para *Dinizia excelsa* (1,68) e *Dipteryx odorata* (0,78). Os valores indicaram que a lignina de *Dipteryx odorata* é mais condensada do que a de *Dinizia excelsa*, uma vez que possui maior quantidade de ligações cruzadas (FERRER et al., 2008), sendo, portanto, mais difíceis de serem removidas quimicamente da fibra de celulose (MENG; CAMPBELL, 1996).

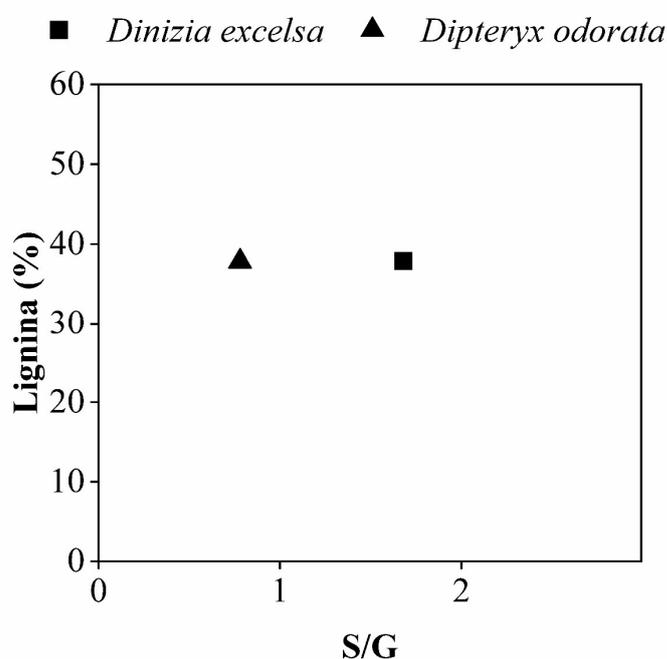


Figura 38 – Relação Siringil/ Guaiacil e teor de lignina para serragens *in natura*

Fonte: o autor

O DRX da pasta de cimento/ lignina foi muito similar para as duas espécies estudadas, indicando a formação de duas fases hidratadas predominantes: Etringita (E) e monocarbonato de cálcio (Mc9). O pico de Portlandita (18,2°) manteve-se pouco intenso durante as 168 h de hidratação (Figura 39; Figura 40). A lignina não é resistente ao meio alcalino (MISSION et al., 2009; CHANG et al., 2017; GROSSMAN; WILFRED, 2019), o que sugere que a Portlandita foi consumida para degradar a estrutura da lignina (WILD; KHATIB, 1997).

A literatura afirma que durante a reação da lignina com Ca(OH)_2 os radicais e grupos funcionais presentes em sua estrutura adsorvem os íons Ca^{2+} , aumentando seu peso molecular até a

saturação e precipitação, visto que em soluções alcalinas a lignina torna-se carregada negativamente (SUNDIN, 2000; AJAO et al., 2018). No ambiente alcalino do cimento um processo semelhante pode ocorrer, ou seja, a lignina pode absorver íons Ca^{2+} impedindo formação de Portlandita e precipitar sobre as partículas de cimento impedindo que as fases anidras se hidratem, embora seu efeito de retardo na hidratação seja menor do que o de extrativos (KOCHOVA et al., 2017).

Existem duas hipóteses sobre como a lignina causa inibição ao ser despolimerizada no ambiente alcalino do cimento Portland: 1) não sofre degradação de suas estruturas monolignóis ocorrendo precipitação, maturação e desfibrilação sobre as partículas de cimento (LU et al., 2017); 2) há degradação de suas unidades monolignóides em compostos orgânicos de menor peso molecular que interagem com as partículas do cimento.

Testes de calorimetria isotérmica sugerem que a lignina cria uma barreira física/química sobre a superfície das partículas de cimento (impedindo que hidratem) (KHALIL; WARD, 1973; MOHR; BIERNACKI; KURTIS, 2006). Embora, funcione como uma camada protetora, a lignina não seria capaz de evitar a dissolução de todas as partículas e, à medida que a solução satura de íons Ca^{2+} e OH^- , é gradativamente degradada (TONOLI, et al., 2012).

Os resultados do DRX da pasta cimento/lignina sugerem que a lignina da espécie *Dinizia excelsa* degrada mais facilmente que da *Dipteryx odorata*, uma vez que o pico principal de C-S-H ($29,6^\circ$) é mais intenso, embora esta fase seja considerada pouco cristalina (SOUZA et al., 2014). A maior estabilidade da lignina da *Dipteryx odorata* possivelmente resultará num maior período de indução e retardo da hidratação do cimento Portland.

A presença de etriginta ($\text{SO}_4 - \text{AFt}$) na pasta confirmou que ocorreu a dissolução de C_3A e o consumo de C_2H e indica que o retardo da hidratação do cimento ocorreu por meio da interação da lignina com a fase anidra C_3S (Figura 39). A formação de Mc_9 é um indicativo de que a fase gípsum foi completamente consumida (BAQUERIZO et al., 2015).

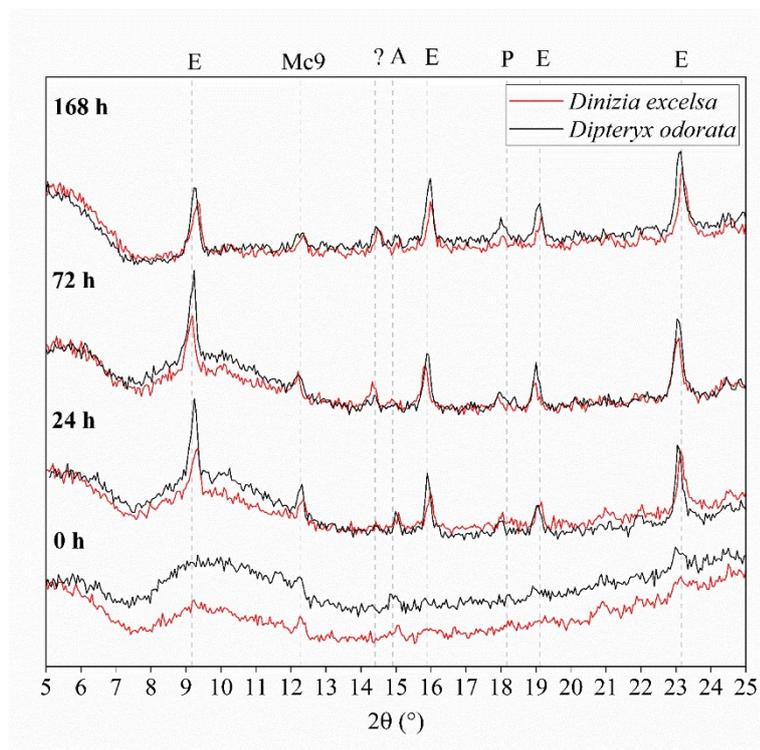


Figura 39 – Fases hidratada da pasta cimento-lignina. A – Alita (C_3S); E – Etringita ($SO_4 - AFt$); G - Gípsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); Mc9 – Monocarbonato ($CO_3 - AFm$); P – Portlandita (CH);
 Fonte: o autor

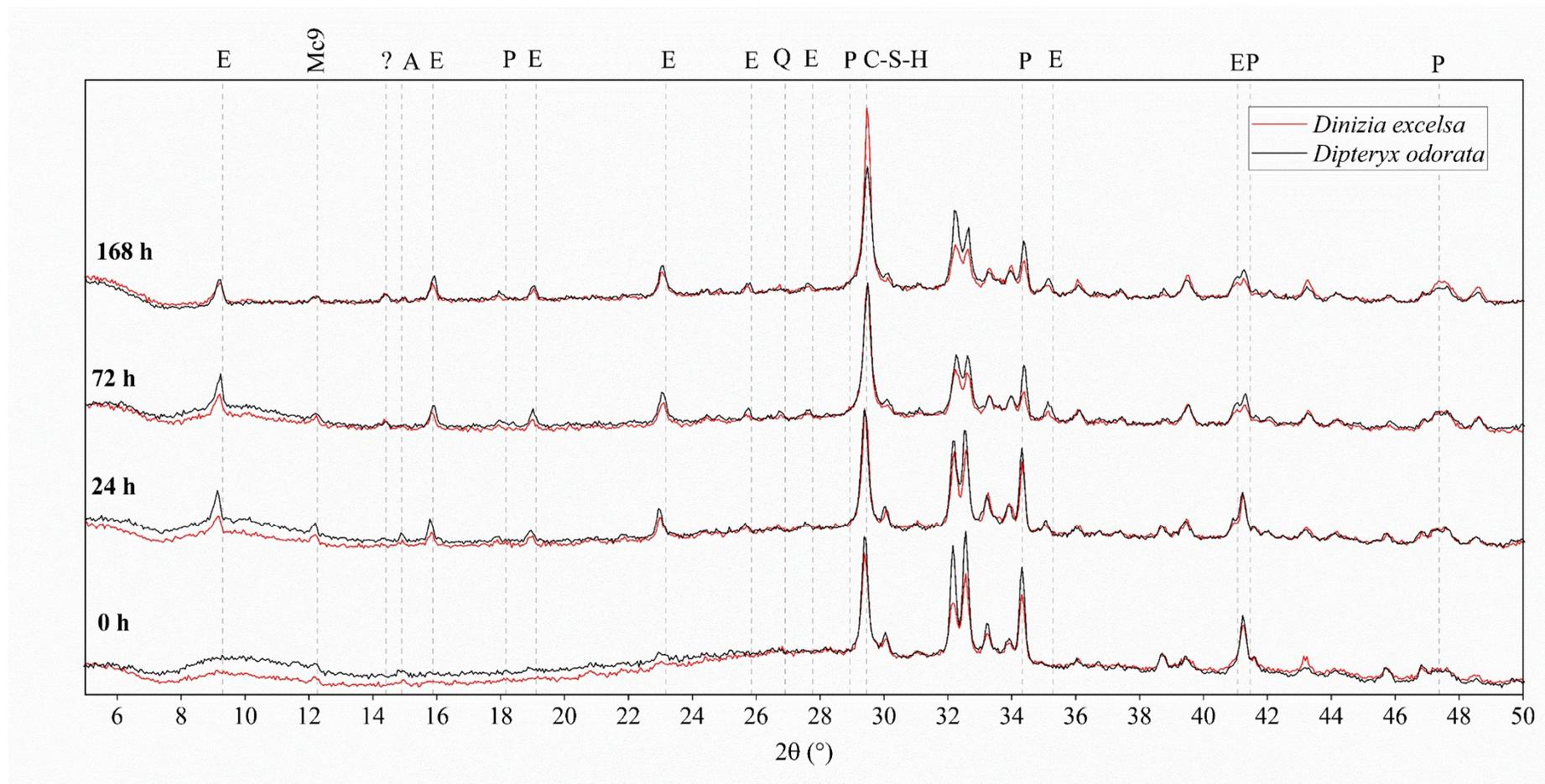


Figura 40 – DRX da pasta cimento-lignina. A – Alita (C_3S); E – Etringita ($SO_4 - AFt$); G - Gípsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); Mc9 – Monocarbonato ($CO_3 - AFm$); P – Portlandita (CH).

Fonte: o autor

5.6 Pasta cimento/cinzas

A Figura 41 apresenta o DRX das cinzas de *Dinizia excelsa* e sua composição química.

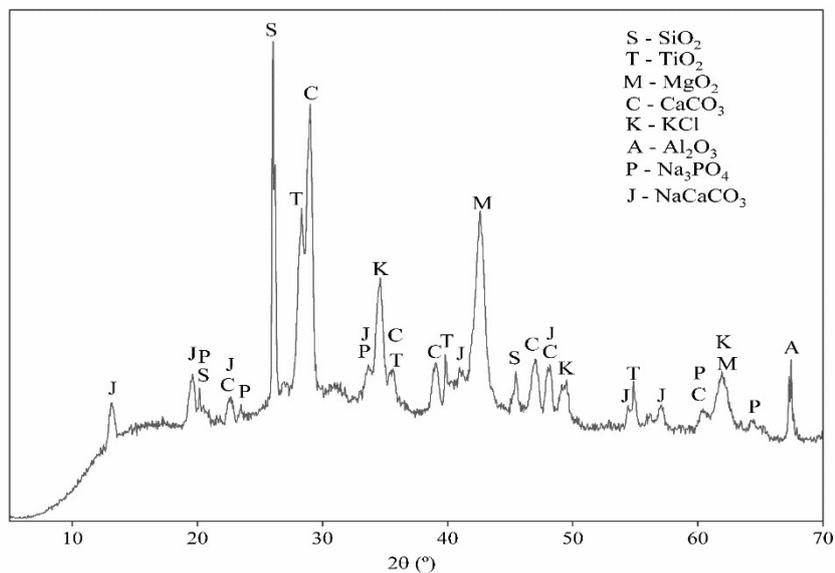


Figura 41 - Cinzas de *Dinizia excelsa*

Fonte: o autor

A figura 42 apresenta o DRX das cinzas de *Dipteryx odorata* e sua composição química.

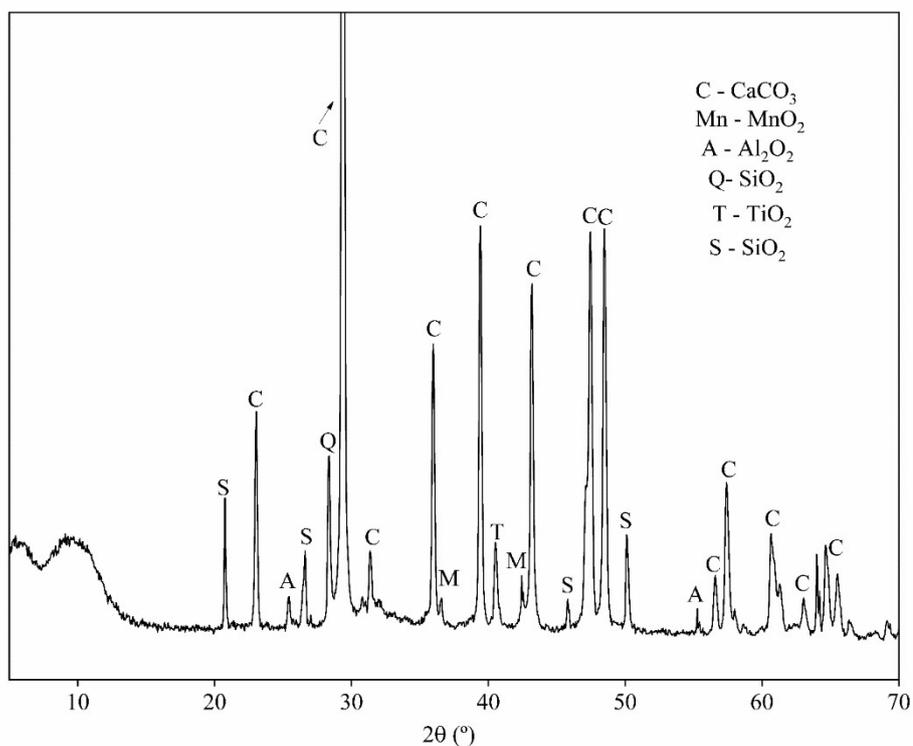


Figura 42 - Cinzas de *Dipteryx odorata*

Fonte: o autor

A pasta de cimento/cinzas não apresentou efeito de retardo da hidratação do cimento e observou-se normalmente a formação de Etringita e Portlandita (Figura 43; Figura 44). A principal diferença verificada entre as pastas contendo cinzas foi que na espécie *Dinizia excelsa* foi detectado picos de difração mais intensos de quartzo e Portlandita, enquanto para *Dipteryx odorata* verificou-se mais OH – AFm.

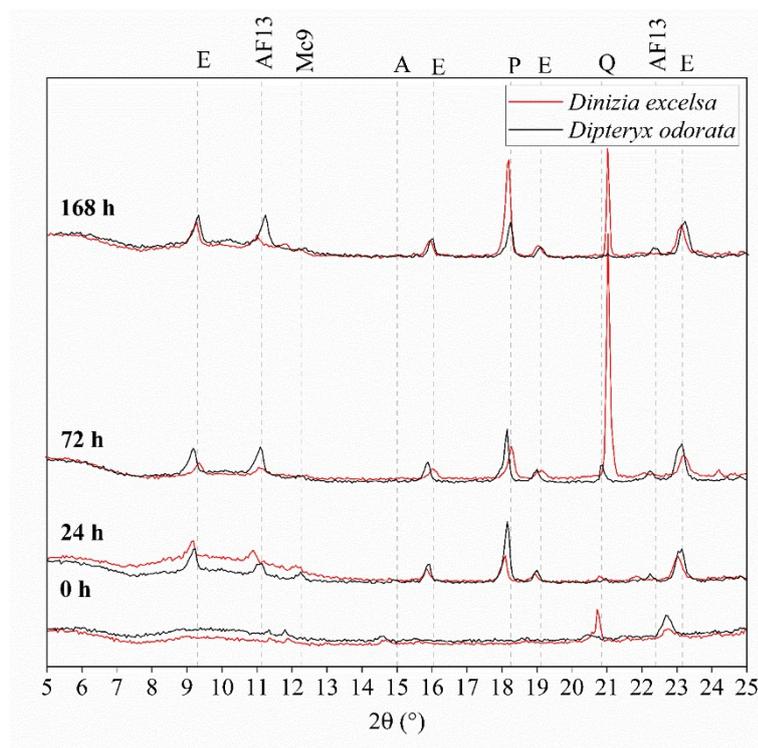


Figura 43 – DRX das fases hidratadas da pasta cimento – cinzas. A – Alita (C_3S); E – Etringita ($SO_4 - AFt$); G - Gípsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); AF13 – Hidróxido AFm (OH – AFm); Mc9 – Monocarbonato ($CO_3 - AFm$); P – Portlandita (CH).

Fonte: o autor

A provável maior quantidade de sílica nas cinzas que compõe a pasta de *Dinizia excelsa* está explicitada pelo DRX das cinzas isoladas que apresenta maior intensidade para fase quartzo nesta espécie. Cimento com adição de cinzas com maior teor de sílica pode acelerar a hidratação do cimento Portland, uma vez que a sílica forma C-S-H (ANTIOHOS; TSIMAS, 2005).

Para a madeira de *Dipteryx odorata* a maior quantidade da fase hidratada OH – AFm é explicada pela temperatura e umidade relativa do ambiente (BAQUERIZO et al., 2015). Em Macapá as temperaturas e umidades relativas do ar são sempre elevadas ($26 \pm 5^\circ C$ e $70 \pm 10\%$) (ADAIME et al., 2018).

Embora a pasta de cinzas de *Dipteryx odorata* apresente maior teor de calcita, esta não é reativa e age com “*filler*” no cimento (VOGLIS et al., 2005; LOTHENBACH et al., 2008). Devido à presença de sulfato, a umidade e a temperatura a fase hemicarboaluminao torna-se instável e converte-se em OH-AFm (AF13) (BAQUERIZO et al., 2015).

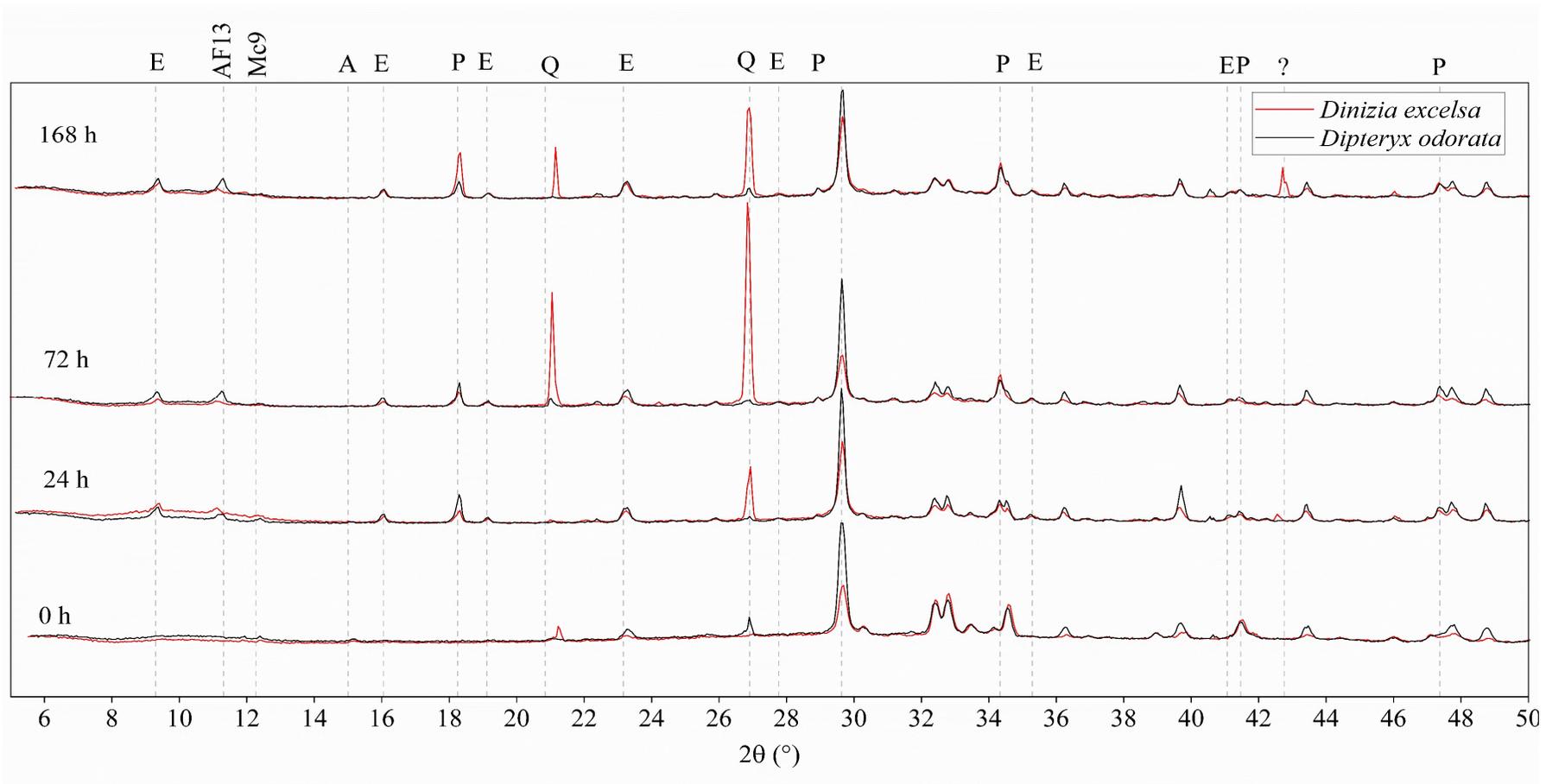


Figura 44 – DRX da pasta de cimento – cinzas. E – Etringita (SO_4 – AFt); G - Gípsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); AF13 – Hidróxido AFm (OH – AFm); Mc9 – Monocarbonato (CO_3 - AFm); P – Portlandita (CH).

Fonte: o autor

35.7 Pasta de cimento e serragens

Para melhor compreender como a remoção de extrativos afeta a hidratação do cimento Portland foram realizadas 5 condições de extração. No entanto, a remoção de extrativos por banho maria não foi utilizada para produção da pasta cimento/ serragem por ser a extração com água quente que removeu menos extrativos.

A Tabela 9 são apresentados os valores de extrativos removidos pelas 5 condições de extração. Foram escolhidos os 4 tratamentos para realizar DRX de pastas cimento/ serragem de cada espécie (Figura 45).

Tabela 9 – Remoção de extrativos por diferentes condições de extração

Remoção por (%)	<i>Dinizia excelsa</i>	<i>Dipteryx odorata</i>
Água fria	5,90±0,97 (≈33%)	3,58±0,13(≈25%)
Banho-maria	11,37±0,33 (≈63%)	6,67±0,44 (≈47%)
Filtração em água quente	14,58±0,31(≈81%)	9,72±0,49(≈68%)
Água quente em Soxhlet	17,64±0,28 (≈99%)	13,09±0,11 (≈92%)
Tolueno/etanol em Soxhlet	17,80±0,58(100%)	14,22±0,38(100%)

Fonte: o autor



Figura 45 – Serragens sob diferentes condições.

Fonte: o autor

Os extrativos da *Dinizia excelsa* foram mais facilmente extraídos com água do que os extrativos da *Dipteryx odorata*. Este resultado sugere que os extrativos da *Dinizia excelsa* são mais polares e solubilizam mais facilmente em água enquanto da *Dipteryx odorata* apresentam maior teor de extrativos apolares.

Nas serragens podem haver extrativos polares de fácil e difícil remoção com água, que podem ser mais ou menos retardadores de hidratação do cimento. O efeito de retardo pode ocorrer durante o início, meio e fim (não necessariamente nessa sequência) do processo. Além disso, existem extrativos apolares que não foram removidos com água e permanecem em todos os tratamentos, exceto tolueno/etanol. De acordo com a literatura, alguns extrativos polares são menos retardadores que outros (GOVIN et al, 2005). Além disso, também pode ocorrer um comportamento seletivo, onde os extrativos apresentam preferência por inibirem a hidratação do C₃S e não inibirem do C₃A (SMITH et al., 2012).

De acordo com a estrutura física das fibras lignocelulósicas pode-se pensar numa ordem sequencial de interação entre os elementos do clínquer com os componentes químicos da madeira: 1) interação com extrativos/ minerais/ açúcares; 2) interação com lignina; 3) interação com hemiceluloses; e por último 4) interação com celulose.

5.7.1 Pasta de cimento/ serragem *in natura*

Na pasta de cimento/ serragem *in natura* formou-se gípsum após 24 h para ambas as espécies. No entanto, foi possível destacar que para pasta de *Dinizia excelsa* há uma banda entre 8° – 12° similar às pastas de cimento/ holocelulose e cimento/ lignina, que corresponde à fase Etringita. Logo, percebe-se que a hidratação da pasta com *Dinizia excelsa* procede mais rapidamente que da *Dipteryx odorata* e, que parte da Etringita formada é logo convertida à monocarbonato, ou seja, que o gípsum esgotou-se durante a reação, provavelmente consumido pelos extrativos/açúcares presentes na serragem (DOUDART DE LA GRÉE; YU; BROUWERS, 2017).

Os extrativos podem formar quelatos que recobrem a superfície das partículas de C₃A e C₃S, impedindo que se dissolvam durante a hidratação. Não há formação de Portlandita, indicando que esta fase está sendo consumida pelos compostos orgânicos presentes na madeira (tanto extrativos, quanto lignina). A intensidade do pico principal da calcita (29,9°) reduziu (em relação aos demais picos anidros), sugerindo que essa fase foi consumida na formação de CO₃-

AFm (Figura 46; Figura 47).

De forma geral, os resultados indicam que os extrativos da *Dipteryx odorata* são mais inibidores que da *Dinizia excelsa*, pois mesmo após 168 h não observou-se a formação de gípsum e Etringita nessa pasta.

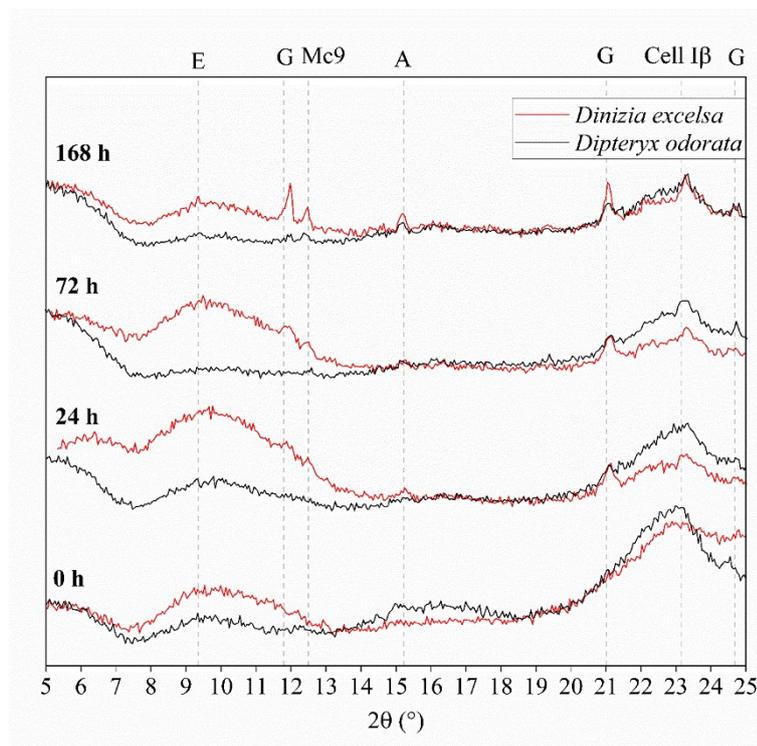


Figura 46 – Pasta cimento – serragem *in natura*. A – Alita (C_3S); E – Etringita ($SO_4 - AFt$); G - Gípsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); Mc9 – Monocarbonato ($CO_3 - AFm$); P – Portlandita (CH); Cel I β – Celulose I β .

Fonte: o autor

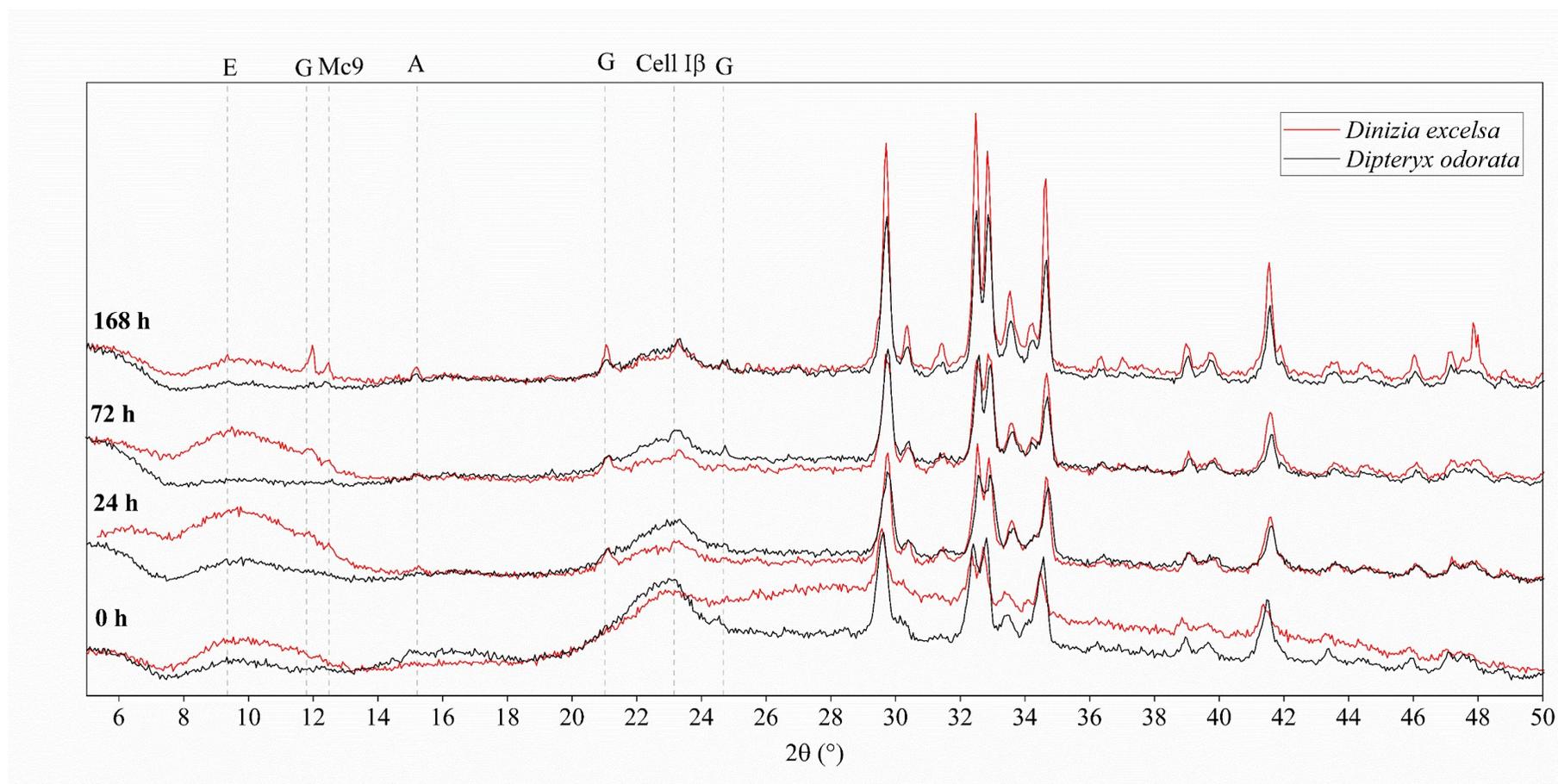


Figura 47 – Pasta cimento – serragem *in natura*. A – Alita (C_3S); E – Etringita ($SO_4 - AFt$); G - Gípsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); Mc9 – Monocarbonato ($CO_3 - AFm$); P – Portlandita (CH); Cel I β – Celulose I β .

Fonte: o autor

5.7.2 Pasta de cimento/ serragem tratada com água fria

De acordo com a NBR 14577/ 2017 (ABNT, 2017), a extração com água fria remove extrativos (tais como taninos, gomas), açúcares e minerais, enquanto que a extração em água quente remove amido. No DRX da pasta cimento/água fria o efeito da remoção de extrativos da *Dinizia excelsa* (cerca de 33%) permitiu a formação de Etringita a partir de 24 h e de Portlandita entre 24 e 72 h. Para a pasta de *Dipteryx odorata*/ água fria observou-se uma menor remoção de extrativos (cerca de 25%), picos de Etringita de baixa intensidade e não ocorreu formação de Portlandita e a Etringita (Figura 48; Figura 49).

Os resultados sugerem que os extrativos, açúcares ou minerais retardadores presentes na *Dinizia excelsa* são mais facilmente removidos com água. Os extrativos que não foram removidos e permaneceram na serragem da *Dinizia excelsa* não impediram a hidratação de C_3A e sua reação com gípsum (extrativos polares difíceis de remover com água que no entanto não são retardadores eficientes), enquanto um efeito contrário foi verificado para a *Dipteryx odorata* (extrativos polares difíceis de serem removidos, mas que são retardadores mais eficientes).

Embora a hidratação da pasta cimento/*Dinizia excelsa* tenha sido aparentemente melhor, houve consumo de Portlandita entre 72 h e 168 h, indicando que alguns extrativos reagem apenas no período intermediário da hidratação e não no início. Para que ocorra a degradação, possivelmente o meio atingiu o nível saturação de Portlandita (168 h de hidratação); quando isso ocorreu essa fase foi consumida.

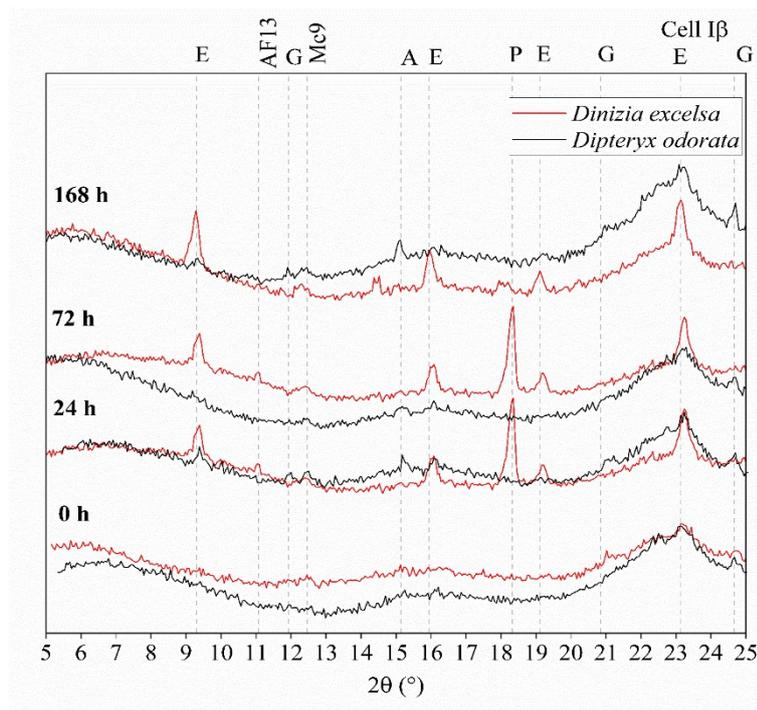


Figura 48 – DRX das fases hidratadas da pasta cimento – serragem água fria. A – Alita (C_3S); E – Etringita ($SO_4 - AFt$); G - Gípsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); AF13 – Hidróxido AFm ($OH - AFm$); Mc9 – Monocarbonato ($CO_3 - AFm$); P – Portlandita (CH).

Fonte: o autor

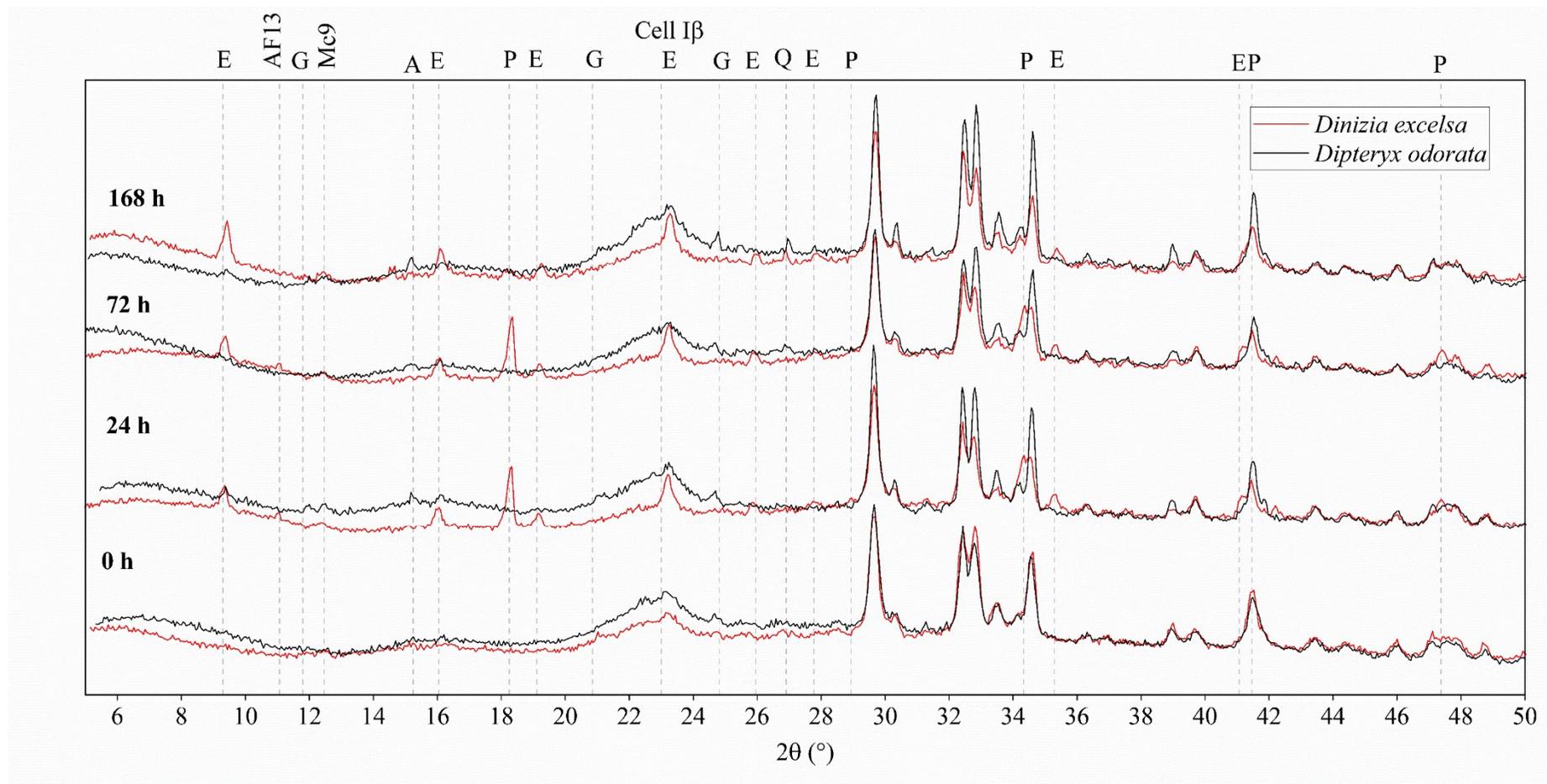


Figura 49 – DRX das fases hidratadas da pasta cimento – serragem água fria. A – Alita (C_3S); E – Etringita ($SO_4 - AFt$); G - Gípsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); AF13 – Hidróxido AFm ($OH - AFm$); Mc9 – Monocarbonato ($CO_3 - AFm$); P – Portlandita (CH).

Fonte: o autor

5.7.3 Pasta de cimento/serragem tratada com água quente Soxhlet

Nas Figuras 50 e 51 são apresentados os resultados de DRX das pastas cimento/ serragem tratada em água quente no extrator Soxhlet. Os efeitos da remoção de extrativos foi similar para ambas as espécies. Os picos das fases hidratadas para a *Dinizia excelsa* foram mais intensos, o que pode ser justificado pela maior remoção de extrativos (99%) em comparação com a *Dipteryx odorata* (92%).

A remoção de todos os extrativos polares com água quente no Soxhlet é um indicativo que os extrativos apolares que não foram removidos são pouco retardadores, pois a hidratação ocorreu normalmente até 168 h. Os resultados obtidos também sugerem que esse método de remoção de extrativos com água quente em Soxhlet seria promissor para o tratamento desses materiais.

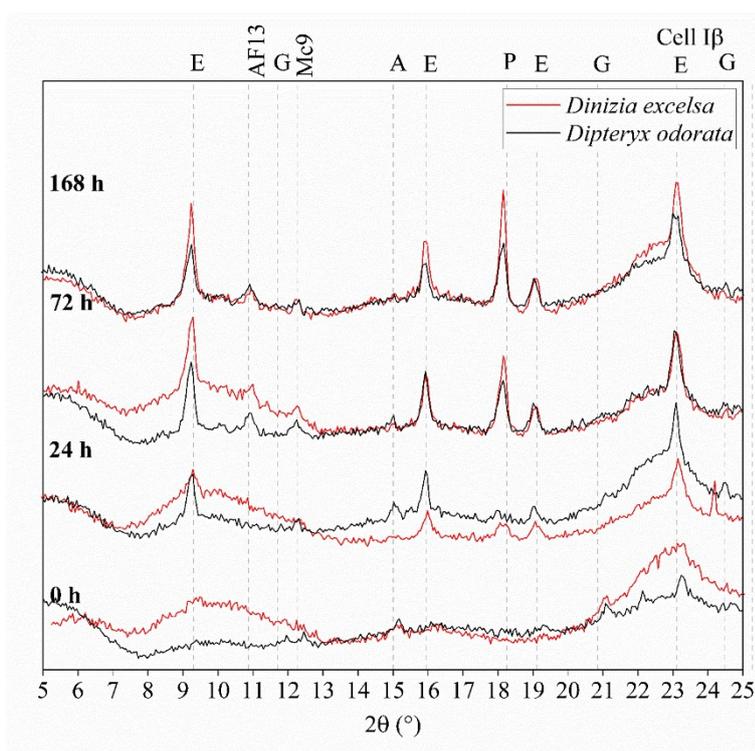


Figura 50 – DRX das fases hidratadas da pasta cimento – serragem tratada em água quente em Soxhlet. A – Alita (C_3S); E – Etringita ($SO_4 - AFt$); G - Gípsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); AF13 – Hidróxido AFm ($OH - AFm$); Mc9 – Monocarbonato ($CO_3 - AFm$); P – Portlandita (CH); Cel I β – Celulose I β

Fonte: o autor

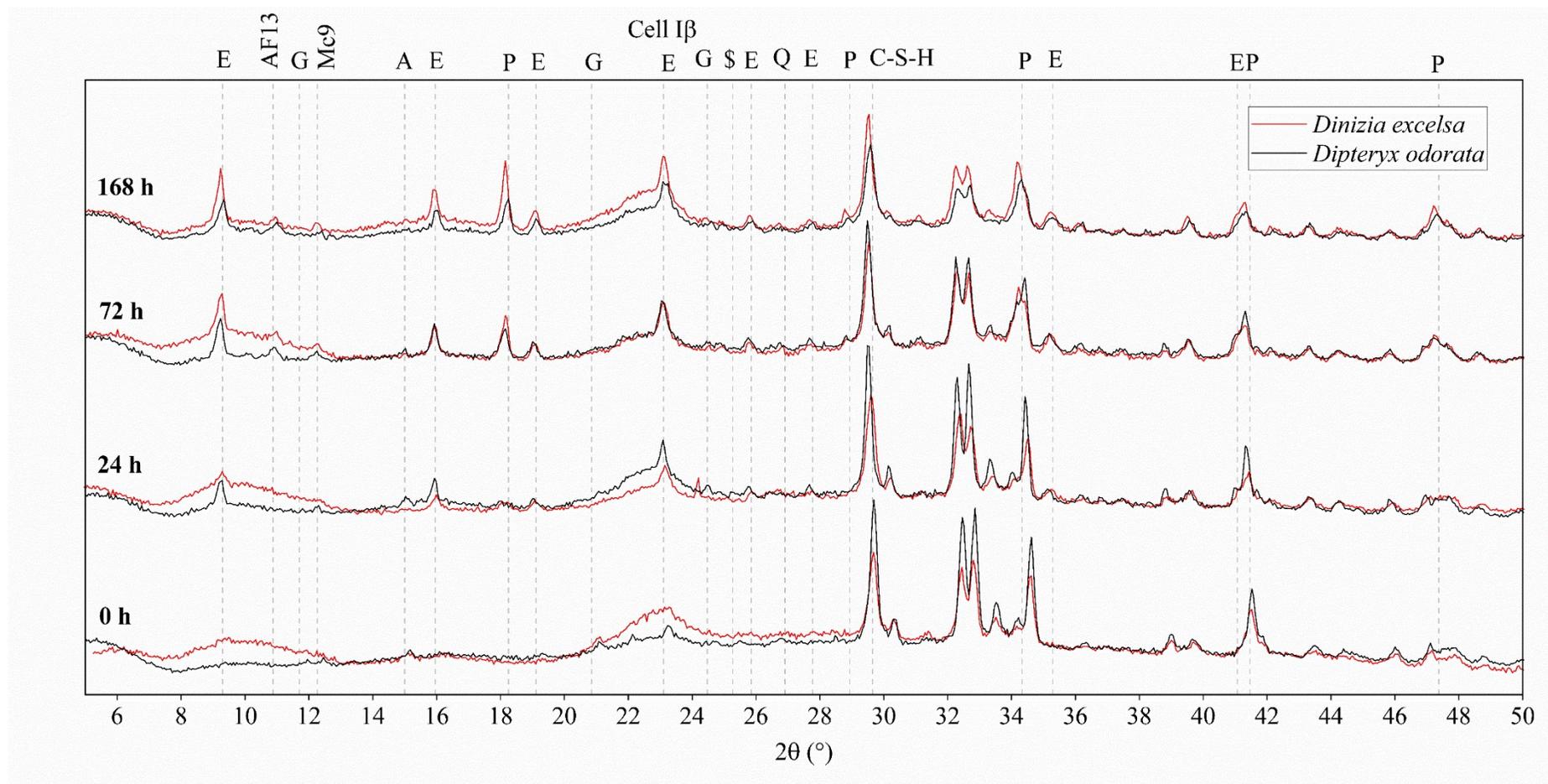


Figura 51 – DRX da pasta de cimento – serragem tratada em água quente em Soxhlet. A – Alita (C_3S); E – Etringita ($SO_4 - AFt$); G - Gípsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); AF13 – Hidróxido AFm ($OH - AFm$); Mc9 – Monocarbonato ($CO_3 - AFm$); P – Portlandita (CH); Cel I β – Celulose I β

Fonte: o autor

5.7.4 Pasta de cimento/serragem livre de extrativos

As Figuras 52 e 53 apresentam os resultados de DRX da pasta de cimento/ serragem livre de extrativos. Supondo que absolutamente todos os extrativos tenham sido removidos e que o efeito dos minerais não seja significativo haverá maior exposição e contato dos elementos do clínquer e produtos da hidratação com a lignina.

Como a lignina da *Dinizia excelsa* é menos estável que da *Dipteryx odorata*, deve ser degradada com maior facilidade expondo as hemiceluloses e a celulose. A Portlandita precipita sobre a celulose conforme foi verificado anteriormente (Figura 34). Logo, o pico de Portlandita para o *Dinizia excelsa* corrobora com essa hipótese. Para precipitar sobre a celulose, as hemiceluloses devem ser degradadas, de forma que, se fossem inibidoras, ocorreria consumo de Portlandita e não formaria picos para as fases hidratadas Etringita e monocarbonato.

Outro aspecto interessante concerne à presença de Etringita a partir de 24 h, o que sugere que a degradação da lignina não retarda a hidratação da fase C₃A e nem a interação dessa fase com o gípsum. Portanto, as moléculas de lignina de ambas as espécies são seletivas e interverem preferencialmente na hidratação das partículas de C₃S, provavelmente ligadas a camada gel protetora C-S-H.

Diferente do efeito de inibição da hidratação do cimento observado para a pasta cimento/holocelulose (Figura 37), a pasta cimento/(*Dinizia excelsa* livre de extrativos) não apresentou indícios de retardamento, o que pode estar associado a uma quantidade inferior de hemiceluloses expostas ao meio, uma vez que essa espécie possui maior relação S/G e, portanto, possivelmente apresentou maior degradação da lignina durante o processo de hidratação. Por outro lado, a espécie *Dipteryx odorata* apresenta menor relação S/G e, portanto, possivelmente resultou numa menor exposição das hemiceluloses e, conseqüentemente, maior inibição da hidratação.

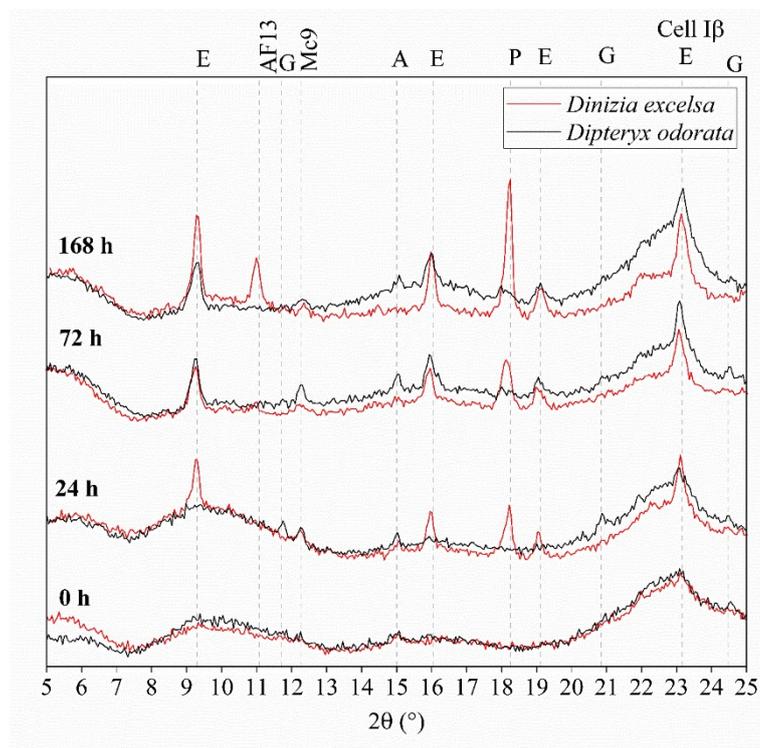


Figura 52 – DRX das pastas hidratadas de cimento – serragem livre de extrativos. A – Alita (C_3S); E – Etringita ($SO_4 - AFt$); G - Gípsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); AF13 – Hidróxido AFm ($OH - AFm$); Mc9 – Monocarbonato ($CO_3 - AFm$); P – Portlandita (CH); Cel I β – Celulose I β .

Fonte: o autor

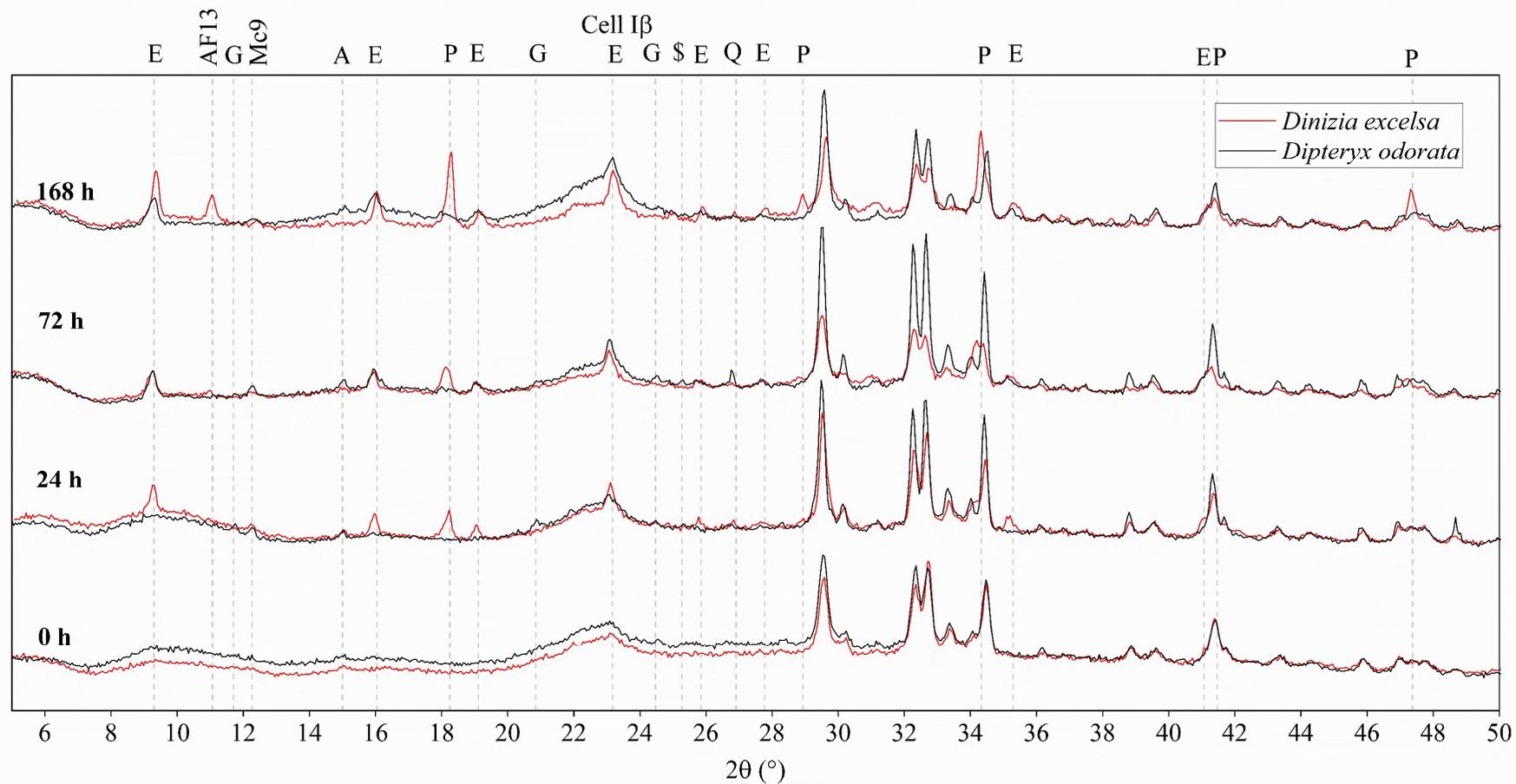


Figura 53 – DRX da pasta de cimento - serragem livre de extrativos. A – Alita (C_3S); E – Etringita ($SO_4 - AFt$); G - Gípsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); AF13 – Hidróxido AFm ($OH - AFm$); Mc9 – Monocarbonato ($CO_3 - AFm$); P – Portlandita (CH); Cel I β – Celulose I β .

Fonte: o autor

CONCLUSÃO

Os resultados de DRX das pastas cimento/celulose para as duas espécies de madeira estudadas (*Dinizia excelsa* e *Dipteryx odorata*) indicaram que a cristalização da Portlandita ocorre preferencialmente sobre as regiões cristalinas das microfibrilas de celulose, pois essa mesma fase não foi detectada nas pastas contendo hemiceluloses e lignina, que são amorfas.

Para a proporção da pasta cimento/hemicelulose avaliada, as hemiceluloses atuaram como inibidoras químicas das reações de hidratação do cimento, visto que após sete dias de cura nenhuma fase hidratada foi detectada nos difratogramas.

As análises de cromatografia da lignina das duas espécies de madeira estudadas mostraram que as mesmas apresentam características diferentes e que a relação S/G (Siringil/ Guaiacil) é determinante na estabilidade da lignina durante a hidratação do cimento. Os valores maiores de S/G para *Dinizia excelsa* favoreceram a degradação da lignina em meio alcalino, e conseqüentemente, a maior exposição das micro - fibrilas de celulose, o que permitiu a precipitação de Portlandita. As pastas cimento/cinzas das madeiras não indicaram qualquer indício de inibição ou retardamento das reações de hidratação do cimento.

A comparação de pastas de cimento/madeira utilizando serragem *in natura* e pré - tratada com água quente em Soxhlet (para remoção de extrativos solúveis em água) comprovou que os extrativos solúveis em água são eficientes retardadores da hidratação do cimento, porém foram facilmente removidos com água quente em Soxhlet para *Dinizia excelsa*. O tratamento com água quente em Soxhlet apresentou melhor resultado para ambas as espécies e pode ser utilizado para melhorar a compatibilidade de compósitos cimento-madeira.

As pastas de cimento/ serragem de *Dipteryx odorata* obteve o pior desempenho por dois motivos: 1) seus extrativos retardam mais que da *Dinizia excelsa*; 2) apresentam menor relação S/G, são mais difíceis de serem degradadas; e 3) as hemiceluloses dessa espécie são mais inibidoras que da *Dinizia excelsa*.

A lignina apresenta um comportamento seletivo em relação à inibição da hidratação, retardando preferencialmente a hidratação das partículas de C₃S. Os resultados indicaram que a lignina não inibe a hidratação da fase C₃A.

O efeito de retardo das hemiceluloses não foram observados para pastas de cimento/ serragem de *Dinizia excelsa*, provavelmente porque a lignina não degrada completamente no ambiente alcalino e, assim, seu efeito inibidor não foi significativo.

Os resultados experimentais sugerem que madeiras com extrativos facilmente removíveis em água quente, com maior relação de S/G e hemiceluloses que menos retardam, tal como observado para a *Dinizia excelsa*, seriam mais adequadas para utilização em compósitos cimento/ madeira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, T.; ABBASI, S. A. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 3, p. 919 - 937, 2010.

ACHYUTHAN, K. E.; ACHYUTHAN, A. M.; ADAMS, P. D.; DIRK, S. M.; HARPER, J. C.; SIMMONS, B. A.; SINGH, A. K. Supramolecular self-assembled chaos:polyphenolic lignin's barrier to cost-effective lignocellulosic biofuels. **Molecules**, v. 15, n. 12, p. 8641 - 8688, 2010.

ADAIME, R.; SOUZA, M. S. M.; SANTOS, J. C. R.; DEUS, E. G. Pioneer tree species as fruits flies parasitoids reservoir in the Brazilian Amazon. **Biotaneotropica**, v. 18, n. 2, p. 1 – 8, 2018.

ADLER, E. Lignin chemistry – pasta, present and future. **Wood Science and Technology**, v. 11, n. 3, p. 169 - 218 , 1977.

AJAO, O.; JEAIDI, J.; BENALI, M.; RESTREPO, A.; EL MEHDI, N.; BOUMGHAR, Y. Quantification and variability analysis of lignin optical properties for colour – dependent industrial application. **Molecules**, v. 23, n. 2, p. , 2018.

ALBERTO, M. M.; MOUGEL, E.; ZOULALIAN, A. Compatibility of some tropical hardwoods species with Portland cement using isothermal calorimetry. **Forest Product Journal**, v. 50, n. 9, p.83-88, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. ASTM D1037 – Standard methods of evaluating the properties of wood-base fiber and particle panel materials. Philadelphia: 1999.

ANTIOHOS, S.; TSIMA, S. Investigating the role of reactive silica in the hydration mechanisms of high – calcium fly/ ash/ cement systems. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 2, p. 171 - 181, 2005.

ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; GARCIA-HORTAL, J. A.; BARRA, M. Fiber-matrix interactions in cement mortar composites reinforced with cellulosic fibers. **Cellulose**, v. 18, n. 2, p. 281 – 289, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 11.941-02: Determinação de densidade básica em madeira. Rio de Janeiro, 2003.

_____ NBR 13.999: Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525°C. Rio de Janeiro, 2003.

_____ NBR 14.660 - Madeira - Amostragem e preparação para análise. Rio de Janeiro, 2004.

_____. NBR 14.853: Determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, 2010.

_____. NBR 5.733: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.

_____. NBR 7.215: Ensaio de Argamassa no Estado Fresco. Rio de Janeiro, 1996.

_____. NBR 7.989 Pasta celulósica e madeira – Determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro, 2010.

_____. NBR NM 65/03 Cimento Portland: determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2003.

ATALLA, R. H.; BARTUSKA, V. J.; GAST, J. C.; MACIEL, G. E.; SINDORF, D. W. **Chain structure and macromolecules**. Sindorf, Appleton, Wisconsin : the Institute, Editon., 1980.

ATALLA, R. H.; VANDERHART, D. L. Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms. **Science**, v. 223, n. 4633, p. 283-285, 1984.

BAQUERIZO, L. G.; MATSCHEI, T.; SCRIVENER, K. L.; SAEIDPOUR, M.; WADSÖ, L. Hydration states of AFm cement phases. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 143 – 157, 2015.

BENSTED, J. Some applications of conduction calorimetry to cement hydration. **Advances in Cement Research**, v. 1, n. 1, p. 35-44, 1987.

BERALDO, A.; BALZAMO. Compuestos no-estructurales de cementos comerciales y aserrín de maderas argentinas. **Ciencia y tecnología**, v. 11, n. 3, p. 233 - 250, 2009.

BISHOP, M.; BARRON, A. R. Cement hydration inhibition with sucrose, tartaric acid, and lignosulfate: analytical and spectroscopic study. **Applied Chemistry**, v.45, n. 21, p. 7042 - 7049, 2006.

BREVAL, E. C₃A hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 6, n. 1, p. 129-127, 1976.

BROWN, P. W.; LACROIX, P. The kinetic of entrigite formation. **Cement and Concrete Research**, v. 19, n. 6, p. 870 - 884, 1989.

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of Cement Hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208 - 1223, 2011.

CHANG, M.; LI, D.; WANG, W.; CHEN, D.; ZHANG, Y.; HU, H.; YE, X. Comparasion of sodium hydroxide and calcium hydroxide pretreatment on the enzymatic hydrolysis and lignin recovery of sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, p. 1 - 15 , 2017.

- COLLEPARDI, M.; BALDINI, G.; PAURI, M.; CARRADI, M. Tricalcium aluminate hydration in the presence of lime, gypsum or sodium sulfate. **Cement and Concrete Research**, v. 8, n. 5, p. 571 - 580, 1978.
- DAMIDOT, D.; BELLMANN, F.; MÖSER, B.; SOVOIDNICH, T. Calculation of the dissolution rate of tricalcium silicate in several electrolyte compositions. **Cement - Wapno-Beton**, v. 12/74, n. 2, p. 57 - 67, 2007.
- DAMIDOT, D.; NONAT, A. C3S hydration in dilute and stirred suspensions: (I) study of the tow kinetic steps. **Advances in Cement Research**, v. 6, n. 21, p. 27 - 35, 1994.
- DANNER, T.; JUSTNES, H.; GEIKER, M.; LAUTEN, R. A. Early hydration of C₃A–gypsum pastes with Ca- and Na-lignosulfonate. **Cement and Concrete Research**, 2015.
- DEMIRBAS, M. F. Biorefineries for biofuel upgrading: a critical review. **Applied Energy**, v. 86, n. 1, p. 151-161, 2009.
- DIQUÉLOU, Y.; GOURLAY, E.; ARNAUD, L.; KUREK, B. Impact of hemp shiv on cement setting and hardening: influence of the extracted components from the aggregates and study of the interfaces with the inorganic matrix. **Cement & Concrete Composites**, v. 55, n.1, p. 112 - 121, 2015.
- DONG, Z.; YU, Y.; SONG, P.; MA, L.; LU, F. Effects of two types of waste wood species on the hydration characteristic of Portland cement. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 14, n. 1, p. 13 - 20, 2016.
- DOUDART DE LA GRÉE, G. C. H.; YU, Q. L.; BROWERS. Assessing the effect of CaSO₄ content on the hydration kinetics, microstructure and mechanical properties of cements containing sugars. **Construction and Building Materials**, v. 143, p. 48 – 60, 2017.
- EVERT, R. F. **ESAU's plants anatomy: meristems, cells, and tissues of the plant: their structure, function, and development**. Madison: Wiley Interscience, 2006, 606 p.
- FAN, M.; NDIKONTAR, M. K.; ZHOU, X.; NGAMVENG, J. N. Cement-bonded composites made from tropical woods: compatibility of wood and cement. **Construction and Building Materials**, v. 36, n. 17, p. 135 - 140, 2012.
- FARMI, R.; BRIDGWATER, A. V.; DARVELL, L. I.; JONES, J. M.; YATES, N.; THAIN, S.; DONNISON, I. S. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow. **Fuel**, v. 86, n. 10 - 11, p. 1560 - 1569, 2007.
- FERRER, J. L.; AUSTIN, M. B.; STEWART JR., C.; NOEL, J. P. Structure and function of enzymes involved in the biosynthesis of phenylpropanoids. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 46, n. 3, p. 356 - 370, 2008.
- FIORELLI, J.; GALO, R. G.; CASTRO JUNIOR, S. L.; BELINI, U. L.; LASSO, P. R. SAVASTANO JR., H. Multilayer particleboard produced with agroindustrial waste and

amazonian vegetable fibers. **Waste Biomass Valor**, v. 8, n. 39, p. 1 - 11, 2017.

FOCHER, B.; PALMA, M.T.; CANETTI, M.; TORRI, G.; CONSENTINO, C.; GASTALDI, G. Structural differences between non-wood plant celluloses: evidence from solid state NMR, vibrational spectroscopy and X-ray diffractometry. **Industrial Crops and Products**, v. 13, n. 3, p. 193 - 208, 2001.

FONSECA, F. O. **Contribuição para o desenvolvimento de compósito cimento-madeira com materiais da região amazônica**. 2005. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Belém, 2005.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction pattern for cellulose polymorphs. **Cellulose**, v. 21, n. 2, p. 885 – 896, 2014.

FRENCH, A. D.; CINTRÓN, M. S. Cellulose polymorphy size, and the Segal Crystallinity Index. **Cellulose**, v. 20, n. 1, p. 583 - 588, 2013.

FU, T.; MOON, R. J.; ZAVATTIERI, P.; YOUNGBLOOD, J.; WEISS, W. J. Cellulose nanomaterials as additives for cementitious materials. In: JAIWAID, M.; BOUFI, S.; KHALIL, A. H. P. S. **Wood head publishing series in composites science and engineering**. [S. I.]: Cellulose-Reinforced Nanofiber Composites, 2017. cap. 20, p. 455-482.

GARCEZ, M.; GARCEZ, E.; MACHADO, A.; GATTO, D. Assessment of mix proportions for developing lightweight cementitious composites with wood wastes. **Revista Árvore**, v. 41, n. 1, p. 1 - 9, 2017.

GARRAULT, S.; NONAT, A. Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: Experimental study and numerical simulations. **Langmuir**, v. 17, n. 26, p. 8131 - 8138, 2001.

GARRAULT-GAUFFINET, S.; NONAT, A. Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation. **Journal of Crystal Growth**, v. 200, n. 3 - 4, p. 565 - 574, 1999.

GARTNER, E. M.; JENNINGS, H. M. Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 10, p. 743 - 749, 1987.

GARTNER, E. M.; YOUNG, J. F.; DAMIDOT, D. A. JAWED, I. Hydration of Portland cement. In: BENSTED, J., BARNES, P. (ed.). **Structure and performance of cements**, London: Spon Press, 2002. cap. 3, p. 83.

GEIB, S. M.; FILLEY, T. R.; HATCHER, P. G.; HOOVER, K.; CARLSON, J.; JEMENEZ-GASCO, M. M.; AKIKO, N.; SLEIGHTER, R.; TIEN, M. Lignin degradation in wood-feeding insects. **Proceeding of National American Science**, v. 105, n. 35, p.12932 – 12937, 2008.

GLAUS, M. A.; VAN LOON, L. R. Degradation of cellulose under alkaline conditions: new insights from a 12 years degradation study. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 8 , p. 2906 – 2911, 2008.

GOAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 2, p. 504 - 517, 2008.

GOMEZ, L. D.; STEELE-KING, C. G.; MCQUEEN-MASON, S. J. Sustainable liquid biofuels from biomass: the writing's on the walls. **New Phytologist**, v. 178, n. 3, p. 473 - 485 , 2008.

GOVIN, A.; PESCHARD, A.; FREDON, E.; GUYONNET, R. New insights into wood and cement interaction. **Holzforschung**, v. 59, n. 3 , p. 330-335, 2005.

GROSSMAN, A.; WILFRED, V. Lignin-based polymers and nanomaterials. **Current Opinion in Biotchnology**, v. 56, p. 112 – 120, 2019

HANIFFA, M. M.; CHING, Y.; ABDULLAH, L.; POH, S.; CHUAH, C. Review of bionanocomposite coating films and their application. **Polymers**, v. 8, n. 7, p. 1 - 33 , 2016.

HILLIS, W.E.. Formation of robinetin crystals in vessels of Intsia species. **IAWA Journal**., v. 17, n. 4, p. 405 – 419, 1996.

HOYOS, C. G.; CRITIA, E.; VÁZQUEZ, A. Effect of cellulose microcrystalline particles on properties of cement-based composites. **Materials and Design**, v. 51, p. 810 - 818, 2013.

INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICAS – IBT. **Informação sobre madeiras**. 2019. Disponível em: <https://www.ipt.br/consultas_online/informacoes_sobre_madeira/busca>. Acesso em: 03 fev. 2019.

JEFFRIES, T. Biodegradation of lignin-carbohydrate complexes. **Biodegradation**, v. 1, n. 2 - 3, p.163 - 176, 1990.

JELNIC, I.; PANOVI, A.; HALLE, R. GASESA, T. Effect of gypsum on the hydration and strength development of commercial Portland cements containing alkalis sulfates. **Cement and Concrete Research**, v. 7, n. 3, p. 239 – 246, 1997.

JENNINGS, H. M. Aqueous solubility relationships for two types of calcium silicate hydrate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 8, p. 614 - 618, 1986.

JENNINGS, H. M.; DALGLEISH, B. J.; PRATT, P. L. Morphological development of hydrating tricalcium silicate as examined by electron microscopy techniques. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 10, p. 567 - 572, 1981.

JENNINGS, H. M.; PRATT, P. L. An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding Portland cement during the induction period. **Cement and Concrete Research**, v. 9, n. 4, p. 501 - 506, 1979.

- JIANG, F.; LI, T.; LI, Y.; ZHANG, Y.; GONG, A; DAI, J.; HITZ, E.; LUO, W.; HU, L. Wood-based nanotechnologies toward sustainability. **Advanced Materials**, v. 30, n. 1, p. 1-39, 2017.
- JORGE, F. C.; PERREIRA, C.; FERREIRA, J. M. F. Wood-cement composites: a review. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 62, n. 5, p. 370 - 377, 2004.
- KANTRO, D. I. Tricalcium silicate hydration in the presence of various salts. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 3, n. 4, p. 312 - 321, 1975.
- KARADE, S. R.; IRLE, M.; MAHER, K. Assessment of wood-cement compatibility: a new approach. **Holzforschung**, v. 57, n. 6, p. 672 – 680, 2013.
- KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAM, E. P. A. **Wood and cellulosic: industrial utilization, biotechnology, structure and properties**. Chichester: E. Horwood, 1987. 1130 p.
- KAPELUSZNA, E.; KOTWICA, L. R.; ROZYCHKA, A.; GOLEK, L. Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca/Si and Al/Si: microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis. **Construction and Building Materials**, v. 155, p. 643 – 453, 2017.
- KHALIL, S. M.; WARD, M. A. Influence of a lignin based admixture on the hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 3, n. 6, p. 677 – 688, 1973.
- KLEMM, D. P.; HEINZE, B.; HEINZE, T. U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive cellulose chemistry: fundamentals and analytical methods**, Weinheim: Wiley-Vch, 1998. p. 286.
- KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358 - 3393, 2005.
- KNILL, C. J.; KENNEDY, J. F. Degradation of cellulose under alkaline conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, n. 3, p. 281 – 300, 2003.
- KOCHOVA, K.; SCHOLLBACH, K.; GAUVIN, F.; BROUWERS, H. J. H. Effect of saccharides on the hydration of ordinary Portland cement. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 268 - 275, 2017.
- KOSTOV, I. **Mineralogy**. Sofia: Technika, 1993, 734 p.
- KURODA, K.; NISHIMURA, N.; IZUMI, A.; DIMMEL, D. R. Pyrolysis of lignin in the presence of tetramethylammonium hydroxide: a convenient method for S/G ration determination. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 5, p.1022 - 1027, 2002.

- LATORRACA, J. V. F.; IWAKIRI, S. Efeitos do tratamento das partículas de *Eucalyptus dunnii* (maid), da variação da relação madeira-cimento e do uso de aditivo sobre a propriedades físicas e mecânicas de chapas de madeira-cimento. **Cerne**, v. 6, n. 1, p. 68-76, 2000.
- LI, L.; POPKO, J. L.; UMEZAWA, T.; CHIANG, V. 5-Hydroxyconiferyl aldehyde modulates enzymatic methylation for syringyl monolignol formation, a new view of monolignol biosynthesis in angiosperms. **Journal of Biological Chemistry**, v. 275, n. 9, p. 6537 – 6545, 2000.
- LIMA, C. F.; BARBOSA, L. C. A.; MARCELO, C. R.; SIVÉRIO, F. O. COLODETTE, J. L. Comparison between analytical pyrolysis and nitrobenzene oxidation for determination of syringyl/guaiacyl ration in *Eucalyptus spp.* Lignin. **Bioresouce**, v. 3, n. 3, p. 701 – 712, 2008.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Heideberg: Springer-, 1992, 567 p.
- LIU, Z.; JIAO, W.; SHA, A.; GAO, J. HAN, Z. XU, W. Portland cement hydration behavior at low temperatures: views from calculation and experimental study. **Advances in Material Science and Engineering**, p. 1- 9, 2017
- LOO, V. S.; KOPPEJAN, J. **The handbook of biomass combustion and cofiring**. London: Earthscan, 2008, 442 p.
- LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 6, p. 848 – 860, 2008.
- LU, Y.; LU, Y.; HU, H.; XIE, F.; WEI, X.; FAN, X. Structural characterization of lignin and its degradation productus with spectoscopic methods. **Journal of Spectroscopy**, v. 2017, p. 1 – 15, 2017.
- MARCEL, M. H.; SOARES, G. S.; ROMANO, R. C. O.; CINCOTTO, M. A. Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1 – 16, 2018.
- MAGDZIARZ, A.; DALEI, A. K.; KOZINSKI, J. A. Chemical composition, character and reactivity of renewable fuel ashes. *Fuel*, v. 176, [S. I]. , p. 135 – 145, 2016.
- MANSFIELD, S. D. Solution for dissolution – engineerign cell walls for deconstruction. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 20, n. 3, p. 286 - 294, 2009.
- MATSCHER, T. LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The role of calcium carbonate in cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v.37, n. 4, p. 551 – 558, 2007.
- MCCANN, M. C.; HAMMOURI, M.; WILSON, R.; BELTON, P; ROBERTS, K. Fourier transform infrared microspectrocopy is a new what to look at plant cell walls. **Plant Physiology**, v. 100, n. 4, p. 1940 - 1947, 1992.

- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource**, v. 83, n. 1, p. 37 - 46, 2002.
- MEJDOUB, R.; HAMM, H.; SUNOL, J. J.; KHITOUNI, M.; M'NIF, A.; BOUFI, S. Nano fibrillated cellulose as a reinforcement in Portland cement: thermal, mechanical and microstructural properties. **Journal of Composite Materials**, v. 51, n. 17, p. 2491 - 2503, 2017.
- MENG, H.; CAMPBELL, W. Biochemistry and molecular biology of lignin – specific O-methyltransferases from woody plant species. In: LEWIS, N. G.; SARKENEN, S. **Lignin and lignan biosynthesis**. Washington: American Chemical Society Washington, 1996. cap. 4, 64p.
- METHEWS, S. L.; PAWLAK, J.; GRUNDEN, A. M. Bacterial biodegradation and bioconversion of industrial lignocellulosic streams. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 99, n. 7, p. 2939 – 2954, 2015.
- MISSON, M.; HARON, R.; KAMARODDIN, M. F. A.; AMIN, N. S. Pretreatment of empty palm fruit bunch for lignin degradation. **Journal Technologi**, v. 50, n. 6, p. 89 – 98, 2009.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848 - 889, 2006.
- MOHR, B. J.; BIERNACKI, J. J.; KURTIS, K. E. Microstructural and chemical effects of wet/dry cycling on pulp fiber – cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 7, p. 1240 – 1251, 2006.
- MOREIRA, A. B. S.; MACÊDO, A. N.; SOUZA, P. S. L. Masonry concrete block strength compound with sawdust according to residue treatment. **Acta Scientiarum**, v. 34, n. 3, p. 269 - 276, 2012.
- NAKAMURA, Y.; FISHIKI, H.; HIGUCHI, T. Metabolic differences between gymnosperms and angiosperms in the formation of syringyl lignin. **Phytochemistry**, v. 13, n. 9, p. 1777 - 1784, 1974.
- NICOLEAU, L.; NONAT, A. A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 86, n. 1, p. 1-11, 2016.
- NIMZ, D. D. H. Beech lignin – proposal of a constitutional scheme. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 13, n. 5, p. 313 – 321, 1974.
- NORMEN FÜR HOLZFASERPLATEN SPANPLATTEN SPERRHOLZ. DIN 52362 – Testing of wood chipboards, bending test, determination of bending strength. Germany: 1982. 40 p.
- NOVAES, E.; KIRST, M.; CHIANG, V.; WINTER-SEDEROFF, H.; SEDEROFF, R. Lignin and biomass: a negative correlation for wood formation and lignin content in trees. **Plant Physiology**, v. 154, n. 2, p. 555 - 561, 2010.

O'NEILL, M. A.; YORK, W. S. The composition and structure of plant primary cell walls. In: ROSE, J. K. C. **The plant cell wall**. New York: Cornell University, cap. 1, p. 1 – 44, 2003.

OKINO, E. Y. A.; SOUZA, M. R.; SANTANA, M. A. E.; ALVES, M. V. S.; SOUZA, M. E. S.; TEIXEIRA, D. E. Cement-bonded wood particleboard with a mixture of *Eucalypty* and rubberwood. **Cement & Concrete Composites**, v. 26, n. 6, p. 729 - 744, 2004.

OLORUNNISOLA, A. O. Effects of pre-treatment of rattan (*Laccosperma secundioflorum*) on the hydration of Portland cement and the development of a new compatibility index. **Cement & Concrete Composites**, v. 30, n. 1, p.37 - 43, 2008.

PARCHEN, C. F. A.; IWAKIRI, S.; ZELLER, F.; PRATA, J. G. Vibro-dynamic compression processing of low-density wood-cement composites. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 74, n. 1, p.75 - 81, 2016.

PARK, S.; BAKER, J.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A.; JOHNSON, D. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for biofuels**, v. 3, n. 1, p. 1 – 10, 2010.

PEHANICH; J. L.; BLANKENHORN, P. R.; SILSBEE, M. R. Wood fibers surface treatment level effects on selected mechanical properties of wood fiber-cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 1, p. 59 - 65, 2004.

PEREIRA, C.; JORGE, F. C.; IRLE, M.; FERREIRA, J. M. F. Characterizing the setting of cement when mixed with cork, blue gum, or maritime pine, grown in Portugal I: temperature profiles and compatibility indices. **Journal of Wood Science.**, v. 52, n. 4, p. 311 - 317, 2006.

QUARCIONI, V. **A Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland** .: estudo em pasta. 2008. 172 f. Tese - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

QUIROGA, A.; MARZOCCHI, V.; RINTOUL, I. Influence of wood treatments on mechanical properties of wood-cement composites and of *Populus euroamericana* wood fibers. **Composites Part B-Engineering**, v. 84, n. 4, p. 25 - 32, 2016.

RONQUIM, R. M.; FERRO, F. S.; ICIMOTO, F. H.; CAMPOS, C. I.; BERTOLLINI, M. S.; CHRISTOFORO, A. L.; LAHR, F. A. R. Physical and mechanical properties of wood-cement composite with lignocellulosic grading waste variation. **International Journal of Composite Materials**, v. 4, n. 2, p. 69 - 72, 2014.

SÁ, V. A.; BUFALINO, L.; ALBINO, V. C. S.; CORRÊA, A. A.; MENDES, L. M.; ALMEIDA, N. A. Mixture of three reforestation species on the cement-wood panels production. **Revista Árvore**, v. 36, n. 3, p. 549-557, 2012.

SANTOS, R. C.; MENDES, L. M.; MORI, F. A.; MENDES, R. F. Aproveitamento de resíduos de madeira de candeira (*Eremanthus erythropappus*) para produção de painéis cimento-madeira. **Cement & Concrete Composites**, v. 14, n. 3, p.241-250, 2008.

SARKO, A.; MUGGLI, R. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. III. *Valonia* cellulose and cellulose II. **Macromolecules**, v. 7, n. 4, p. 486 - 494, 1974.

SAUVAT, N.; SELL, R.; MOUGEL, E.; ZOULALIAN, A. A study of Ordinary Portland Cement hydration with wood by isothermal calorimetry. **Holzforschung**, v. 53, n. 1, p.104 - 108, 1999.

SAVASTANO JR, H. **Materiais a base de cimento reforçados com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000, 187 p.

SHAW, P. B. **Studies of the alkaline degradation of cellulose and the isolation of isosaccharic acids**. 2013. Thesis (Doutoral) – Departmente of Chemical and Biological Science, University of Huddersfield Repository, [S. I.], 2013.

SCHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Annual Review of Plant Biology**, v. 61, n. 11, p. 263 - 289, 2010.

SCHWARZ, W. Novel cement matrices by accelerated hydration of the ferrite phase in Portland cement via chemical activation: kinetics and cementitious properties. **Advanced Cement Based Materials**, v. 2, n. 5, p. 189-200, 1995.

SLUITER, J. B.; RUIZ, R. O.; SCARLATA, C. J.; SLUITER, A. D.; TEMPLETON, D. W. Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks. 1. Review and Description of Methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 16, p. 9043 - 9053, 2010.

SMITH, B. J.; ROBERTS, L., R.; FUNKHOUSER, G. P.; GUPTA, V.; CHMELKA, B. F. Reactions and surface interaction of saccharides in cement slurries. **Langmuir**, v. 28, n. 40, p. 14202 - 14217, 2012.

SOROKA, I.; ABAYNEH, M. Effect of gypsum on properties and internal structure of PC paste. **Cement and Concrete Research**, v. 16, n. 4, p. 495-504, 1986.

SOUZA, A. A. C. **Utilização de resíduos da indústria madeireira para fabricação de chapas cimento-madeira**. 2006. 165f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Belém, 2006.

SOUZA, M. S. S.; FAIRBAIRN, E. M. R.; TOLEDO FILHO, R. D.; CORDEIRO, G. C. Influence of initial CaO/ SiO₂ ration on the hydration of rice husk ash-Ca(OH)₂ and sugar cane bagasse ash-Ca(OH)₂ pastes. **Química Nova**, v. 37, n. 10, 2014.

STEIN, H. N.; STEVELS, J. M. Influence of silica on the hydration of 3CaO, SiO₂. **Journal of Applied Chemistry**, v. 14, n. 8, p. 338 - 346, 1964.

SUNDIN, J. **Precipitation of Kraft lignina under alkaline condition**. 2000. 72 p. Thesis – Royal Institute of Technology, Stockholm, 2000.

- THOMAS, J. J.; GAHAZIZADEH, S.; MASOERO, E. Kinetic mechanisms and activation energies for hydration of standard and highly reactive forms of β -dicalcium silicate (C_2S). **Cement and Concrete Research**, v. 100, p. 322 - 328, 2017.
- TONOLI, g. h. d.; BELGACEM, J. B.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; ROCCO LAHR, F. A.; SAVASTANO, H. Impact of bleaching pine fiber on the fiber/ cement interface. **Journal of Material Science**, v. 47, n. 9, p. 4167 - 4177, 2012.
- VAN LOON, L. R.; GLAUS, A. M.; LAUBE, A.; STALLONE, S. Degradation of Cellulosic Materials Under the Alkaline Conditions of a Cementitious Repository for Low- and intermediate-Level Radioactive Waste. II. Degradation Kinetics. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 7, n. 1, p. 41 – 51, 1999.
- VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913 - 933, 2010.
- VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, n. 2, p. 40-76, 2013.
- VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G.; MORGAN, T. J. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. **Fuel**, v. 94, n. 1, p. 1 - 33, 2012.
- VEK, V.; OVEN, P.; POLJANSEK, I. Review on lipophilic and hydrophilic extractives in tissues of common beech. **Drvna Industrija**, v. 67, n. 1, p. 85 - 96, 2016.
- VOGLIS, N.; KAKILI, G.; CHANIOTAKIS, E.; TSIVILIS, S. Portland – limestone cements. Their properties and hydration compared to those of other composites cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 2, p. 191 – 196, 2005.
- WADA, M.; SUGIYAMA, J.; OKANO, T. Native cellulose on the basis of two crystalline phases ($I\alpha/I\beta$) system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 49, n. 8, p. 1491- 1496, 1993.
- WEI, J.; MEYER, C. Degradation mechanism of natural fiber in the matrix of cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 1 – 6, 2015.
- WEI, Y. M.; ZHOU, Y. G.; TOMITA, B. Hydration behavior of wood cement-based composite I: evaluation of wood species effects on compatibility and strength with ordinary Portland cement. **Journal of Wood Science**, v. 46, n. 4, p. 296 - 302, 2000.
- WIEDENHOEFT, A. Structure and function of wood. In: Forest Product Laboratory. **Wood as an engineering material**. Madison: Department of Agriculture, 2010. cap. 3, p. 62 - 79.
- WILD, S.; KHATIB, J. M. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 46, n. 1, p. 137 – 146, 1997.

WONG, D. W. S. Structure and action mechanism of ligninolytic enzymes. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 157, n. 2, p. 174 - 209, 2009.

YLMÉN, R.; JAGLID, U.; STEENARI, B.; PANAS, I. Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 5, p. 433 - 439, 2009.

YOUNG, J. F.; BERGER, R. L.; LAWRENCE JR., F. V. Studies on the hydration of tricalcium silicate pastes III. Influence of admixtures on hydration and strength development. **Cement and Concrete Research**, v. 3, n. 6, p. 689 - 700, 1973.

YOUNG, J. F.; TONG, H. S. Microstructure and strength development of beta-dicalcium silicate pastes with and without admixture. **Cement and Concrete Research**, v. 7, n. 6, p. 627 - 636, 1977.

YOUNG, J. F.; TONG, H. S.; BERGER, R. L. Compositions of solutions in contact with hydrating tricalcium silicate pastes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 60, n. 5 - 6, p. 193 - 198, 1977.

ZAJAC, M.; ROSSBERG, A.; LE SAOUT, G.; LOTHENBACH, B. Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 46, n. 12, p. 99 - 108, 2014.