

Cimentos reciclados termoativados: estado da arte

Ana Carriço

CERIS, Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, ana.carrico@tecnico.ulisboa.pt

José Alexandre Bogas

CERIS, Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, abogas@civil.ist.utl.pt

Mafalda Guedes

*CeFEMA, Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal,
mafaldaguedes@estsetubal.ips.pt*

Resumo

A recuperação das propriedades hidráulicas de materiais cimentícios, através da sua termoativação, tem sido explorada nos últimos anos como forma de obter um novo ligante reciclado de baixo carbono. Estes novos ligantes apresentam temperaturas de sinterização muito inferiores às do cimento normal (500-700°C) evitando grande parte do estágio relativo à decarbonatação, responsável por cerca de 60% das emissões de CO₂ na produção de cimento. Além disso, o reaproveitamento de materiais cujo valor residual é reduzido e que de outro modo seriam depositados em aterro, alivia a pressão ambiental causada pela extração de recursos naturais. Neste artigo de revisão são abordados os principais avanços ao nível da produção e caracterização destes ligantes, incluindo o processo de termoativação, as fases desidratadas e reidratadas, e a cinética das reações de reidratação envolvidas. Finalmente é discutido a incorporação destes ligantes em materiais de base cimentícia e a forma como estes podem afetar as suas propriedades no estado fresco e endurecido, nomeadamente no que se refere ao tempo de presa, exigência de água, microestrutura e resistência mecânica.

Palavras-chave: Cimento reciclado; Cimento termoativado; Desidratação; Reidratação; Termoativação

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a procura de alternativas sustentáveis a materiais convencionais tem sido destacada pela produção científica dedicada a soluções de baixa emissão e baixo consumo que promovam uma economia circular. O betão é ainda a opção de construção vigente na indústria da construção, e a crescente procura tem aumentado a magnitude do seu impacto no meio ambiente [1]. Várias medidas têm sido tomadas para encontrar soluções que minimizem esse impacto. A incorporação de agregados reciclados tem sido extensivamente estudada e, embora contribua para uma melhor gestão de resíduos de construção e redução do consumo de recursos naturais, não trata diretamente da fonte primária de emissões de CO₂ no betão: a produção de cimento.

O cimento Portland normal (CPN) é responsável por 80-90% das emissões de CO₂ na produção de betão, com mais de 800 kg de CO₂ libertados para a atmosfera por cada tonelada de clínquer produzida [2]. Aproximadamente 85% dessas emissões são causadas pelo processo de sinterização, das quais 60% são devidas à descarbonatação do calcário na matéria-prima [3]. A Agência Internacional da Energia (IEA) indica a captura de carbono e a redução do teor de clínquer nos cimentos, como os caminhos que proporcionam a maior redução de emissões de CO₂. A substituição parcial de clínquer por adições minerais tem sido prática comum em cimentos compostos. De acordo com a EN 197-1 (2012)[4], os cimentos compostos podem acomodar até 35% de uma dada adição mineral e os cimentos ternários podem atingir até 80% de substituição do clínquer. Nos últimos anos, cimentos com baixo teor de carbono também têm vindo a ser desenvolvidos, como é o caso de cimentos ativados por álcalis, no entanto, estas soluções estão longe de serem economicamente viáveis e implementáveis a longo prazo [3].

Recentemente, a recuperação do comportamento hidráulico de materiais cimentícios por ativação térmica tem sido estudada como forma de produzir um novo tipo de ligante cimentício eco-eficiente. A reversibilidade da reação de hidratação foi primeiramente observada no comportamento pós-incêndio de estruturas de betão [5] onde a recuperação de resistência após molhagem não poderia ser apenas explicada pela presença de grãos de cimento anidros na pasta hidratada. Esta propriedade tem vindo a ser explorada submetendo materiais cimentícios a processos de ativação térmica (termoativação) a várias temperaturas. Se as temperaturas de tratamento forem inferiores ao patamar de descarbonatação (650-700°C), a fonte primária de emissões de CO₂ no processo de sinterização poderá ser evitada. Além disso, materiais que seriam considerados resíduos e enviados para aterro são recuperados e transformados num novo ligante com propriedades hidráulicas, sem recorrer ao uso de novas matérias-primas.

2 TERMOATIVAÇÃO

A primeira questão que se coloca é a obtenção da fração cimentícia a partir dos resíduos de materiais cimentícios, compostos por constituintes firmemente aderidos e com propriedades físicas semelhantes, o que torna a sua separação um desafio. De facto, para entender completamente o potencial de ativação térmica de materiais cimentícios hidratados, os estudos tipicamente encontrados na literatura utilizam pasta de cimento hidratada como material precursor, sem a perturbação introduzida pelos agregados.

Outro passo de grande importância é a moagem, realizado principalmente com recurso a moinhos de esferas, com alguns autores identificando várias dificuldades durante esse processo [6, 7]. Em alguns casos, um tratamento a baixa temperatura é aplicado antes da moagem para reduzir a aglomeração entre partículas e a aderência às paredes do moinho. A moagem aumenta a finura do cimento e a área superficial das partículas, ambas características importantes que afetam a reatividade das partículas, a taxa de hidratação e o desenvolvimento da resistência. Por outro lado, a diminuição do tamanho das partículas reduz a sua fração de porosidade mais grosseira e consequentemente a sua capacidade de absorção. As partículas do cimento termoativado utilizado na maioria dos estudos têm uma dimensão geralmente inferior a 150 μm . Embora seja desejável atingir partículas da mesma ordem de grandeza que o CPN, isto não é facilmente alcançado.

O tratamento térmico é realizado em três estágios principais: rampa de aquecimento, tempo de permanência na temperatura de tratamento e arrefecimento. A taxa de aquecimento é geralmente definida entre 5°C/min e 10°C/min [6, 8, 17, 18, 9–16]. Espera-se que uma taxa de aquecimento mais baixa forneça condições mais adequadas para a desidratação total, no entanto, não existem estudos em que este parâmetro tenha sido exclusivamente otimizado. Dado que a desidratação da pasta de cimento Portland é um processo multi-reação, no qual a energia de ativação necessária varia com o estágio de desidratação, uma taxa de aquecimento mais baixa favorecerá a cinética das etapas de desidratação e decomposição que ocorrem até ser atingida a temperatura de tratamento [19]. Por outro lado, a total extensão do processo de desidratação é determinada pela temperatura de tratamento e pelo tempo de permanência a essa temperatura [20]. As temperaturas de tratamento mais comuns situam-se entre 500 ~ 800°C, de modo a incluir a desidroxilação de CH e decomposição de C-S-H [7, 11, 15, 21–24]. O tempo de permanência na temperatura máxima pode variar entre 1 e 8 horas [6, 8, 11–15, 21, 25, 26], no entanto, 2 a 3 horas é a duração adotada pela maioria dos autores [12–14, 21, 25, 27]. A taxa de arrefecimento irá depender da via escolhida, se ocorrer dentro do dispositivo de aquecimento (normalmente uma mufla ou forno de laboratório), o arrefecimento dependerá da inércia térmica do equipamento e será mais facilmente controlável. O arrefecimento rápido com ventoinhas ou à temperatura ambiente também foi estudado por alguns autores [8, 17, 21, 28], embora não haja evidências suficientes de que isso melhore a reatividade dos cimentos termoativados [10].

3 FASES DESIDRATADAS E REIDRATADAS DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Em comparação com o CPN, o cimento desidratado normalmente contém maiores quantidades de cal livre e ausência de silicatos tricálcicos. Além disso, a pasta de cimento desidratada pode ter uma composição muito complexa, incluindo fases parcialmente desidratadas, produtos de hidratação residuais e partículas de cimento anidro que nunca hidrataram totalmente no material precursor [14]. Estas fases são essencialmente determinadas pela temperatura de tratamento adotada na ativação térmica e pela composição do material precursor [14]. Os outros parâmetros que caracterizam o ciclo térmico (tempo de permanência e taxa de aquecimento e arrefecimento) também podem influenciar a estrutura das fases desidratadas no material termoativado, embora sejam necessários estudos mais aprofundados para compreender a sua influência [10].

Wang et al. [6] identificaram em análises de difração de raios-X (DRX) formas de C-S-H sucessivamente desidratadas. Para temperaturas de tratamento entre 120-450°C, os autores identificaram picos de difração de tobermorite e jennite, ambos compostos modelo importantes para o C-S-H. A tobermorite perde gradualmente moléculas de água interlamelar com o aumento da temperatura, diminuindo o espaçamento entre camadas de 1,2 nm (120°C) para 0,96 nm (450°C). Este último corresponde à remoção completa das moléculas de água do espaço entre camadas [29]. Por outro lado, a jennite tornou-se mais desordenada quando a temperatura atingiu 450°C. De 450°C a 750°C, os picos de difração da tobermorite e da jennite deixaram de ser observados nos difractogramas. Em vez disso, após tratamento a 750°C, o DRX revelou picos correspondentes a wollastonite mal cristalizada (CS) e a larnite (C₂S), ambas fases de menor reatividade que a tobermorite desidratada e a jennite. Do mesmo modo, Lü et al. [30] reportaram que, a 400°C o C-S-H já se encontrava completamente desidratado. A ressonância magnética nuclear ²⁹Si (²⁹Si-RMN) mostrou que a despolimerização das cadeias de silicatos começou a essa temperatura, com picos incipientes de Q⁰ (correspondendo ao tetraedro de [SiO₄] isolado). O aparecimento simultâneo de picos Q⁰, Q¹, Q² e Q³ (correspondendo a dissilicatos, silicatos de cadeia e silicatos de folhas, respetivamente) traduziu a natureza concorrente dos processos de desidratação e decomposição de C-S-H a altas temperaturas. Acima de 650°C, apenas picos Q⁰ e alguns Q¹ foram identificados, mostrando uma decomposição significativa de C-S-H e β-C₂S pouco cristalizado. A 900°C, a nitidez do pico Q⁰ aumentou, enquanto que os restantes picos desapareceram, indicando que o C-S-H estava quase totalmente decomposto. Os resultados da espectroscopia de infravermelho (IV) confirmaram estas observações verificando-se um aumento acentuado dos picos característicos de β-C₂S totalmente cristalizado entre 500-1100 cm⁻¹. Os espectros ²⁹Si-RMN das pastas reidratadas mostraram que a 400°C e, principalmente, a 650°C, ocorreu a reformulação efetiva do C-S-H. Por outro lado, nos produtos tratados a 900°C, não foi detetada uma reatividade significativa.

Serpell e Lopez [12] também encontraram picos de β-C₂S em DRX realizados após ativação térmica a 900°C, que ficaram mais nítidos e mais estreitos à medida que a temperatura aumentou para 940°C. No entanto, entre 660-800°C, os picos de difração identificados corresponderam a α'-C₂S, um polimorfo que tipicamente se forma a temperaturas mais elevadas (1160°C) e que normalmente é instável à temperatura ambiente. Os autores sugeriram que, após atingido esse patamar de temperatura, durante o arrefecimento, a formação desse polimorfo era favorecida em relação a β-C₂S. Num estudo posterior, Serpell e Zunino [10] realizaram uma análise abrangente da formação dos polimorfos α'-C₂S, γ-C₂S e β-C₂S em materiais cimentícios termoativados entre 600-800°C. Neste estudo observou-se que as frações de α'-C₂S e γ-C₂S diminuía com o aumento da temperatura, com um aumento correspondente das frações de β-C₂S. Foi sugerido que a formação direta de α'-C₂S a partir de C-S-H (em vez de a partir de matérias-primas ou mesmo do próprio γ-C₂S), permitiu que esse polimorfo se formasse a temperaturas mais baixas. Segundo os autores, este fenómeno conduziu à formação de polimorfos de α'-C₂S de maior reatividade. A presença de um novo nesossilicato com uma estrutura semelhante à do C₂S já tinha sido identificada por Alonso e Fernandez [31], através de ²⁹Si-RMN, em pastas de cimento hidratadas tratadas a 750°C. Em geral, estes estudos indicam que um novo composto de silicato de cálcio, mais reativo, é desenvolvido a temperaturas intermédias, transformando-se num composto menos reativo para temperaturas de tratamento acima de 800-900°C.

As fases hidratadas do cimento termoativado após reidratação encontram-se intrinsecamente relacionadas com a composição e quantidade dos produtos desidratados obtidos durante o tratamento térmico. Xuan e Shui [25] utilizaram DRX para identificar as principais fases cristalinas de pasta de cimento reidratada previamente submetida a um tratamento térmico a 800°C. A posição dos picos de difração foi semelhante à dos difractogramas de CPN hidratado: C₂S, etringite, CH, CaCO₃ e C₄AF. No entanto, estes picos eram mais alargados e menos intensos do que os das fases originais da pasta hidratada. A utilização de microscopia eletrónica de varrimento (MEV) esclareceu ainda a microestrutura das pastas reidratadas contendo cimento termoativado a 400°C e 600°C. As amostras tratadas a 400°C exibiram uma microestrutura solta com feixes finos de C-S-H rodeados por agulhas de etringite. No entanto, a porosidade diminuiu com o aumento da temperatura, e uma microestrutura mais densa foi atingida a 800°C. No entanto, a morfologia da superfície dos produtos reidratados continuou a apresentar-se bastante irregular. Os autores atribuíram estas características a um tempo de presa mais rápido e à forte concorrência entre produtos reidratados para ocupar os espaços internos disponíveis na microestrutura.

Wang et al. [6] observaram, através de DRX, que as amostras reidratadas, com cimento previamente tratado a 450°C, apresentavam maior teor de CaCO₃ do que a pasta hidratada original. A morfologia das fases reidratadas também foi analisada por MEV acoplado a espectroscopia de dispersão de raios-X (MEV-EDX). O cimento reidratado revelou uma morfologia diferente da pasta de cimento hidratada original, que apresentava partículas nanométricas abundantes, identificadas como uma mistura de C-S-H e CaCO₃. DRX e MEV-EDX também indicaram a formação de carboaluminatos de cálcio originados da reação entre CaCO₃ e os aluminatos. O mesmo fenómeno foi observado por Balduccio et al. [26].

No geral, a maioria dos estudos que incide sobre a reidratação do cimento termoativado reportam a reidratação do C-S-H e a presença de etringite e outras fases de aluminatos hidratados. As fases carbonatadas estão frequentemente presentes, provavelmente resultantes da carbonatação do cimento desidratado durante o processo de aquecimento. Os produtos de reidratação são dependentes da temperatura e são necessários estudos mais sistemáticos para caracterizar as fases reidratadas do cimento termoativado.

4 REIDRATAÇÃO/HIDRATAÇÃO DO CIMENTO TERMOATIVADO

Recentemente, Zhang et al. [32] descreveram a reação de reidratação do cimento termoativado a 600°C em três partes: a formação de C-S-H, devido simultaneamente à recombinação de iões Ca²⁺, água e C-S-H parcialmente desidratado por repolimerização, como à hidratação de β-C₂S; a hidratação de CaO para formar CH; a hidratação das fases de aluminato desidratado (identificadas pelos autores como C₂AH₈).

Por sua vez, Wang et al. [6] analisaram a evolução das reações de reidratação de cimento termoativado a várias temperaturas entre 200-1010°C através de calorimetria isotérmica. No geral, os mesmos estágios tipicamente observados para o CPN foram identificados: elevada taxa de libertação de calor no contato inicial com a água (correspondente à entalpia de dissolução); um período de indução de reação nas primeiras horas de hidratação e um pico de hidratação principal após cerca de 10 horas (aceleração), seguido de uma diminuição da taxa de reação (desaceleração) devido à exaustão dos reagentes. No entanto, embora o início do estágio de aceleração tenha sido semelhante ao CPN, a

partir deste momento, a taxa de libertação de calor foi menor na reidratação. Entre os cimentos termoativados analisados, as amostras tratadas a 450°C apresentaram a maior semelhança com o CPN, a maior taxa de libertação de calor no pico principal e o maior calor total de hidratação.

Contrariamente, Balduco et al. [26] observaram diferenças significativas nas características da evolução da libertação de calor de cimento termoativado a 500°C com escória de alto forno. Em vez dos estágios típicos da hidratação do CPN, a curva de calorimetria exibiu apenas um único pico intenso durante o estágio de dissolução, seguido por uma desaceleração contínua e gradual sem mais picos proeminentes até ao fim teste. Estes autores argumentaram que, ao contrário do CPN, as reações de reidratação do cimento termoativado não se baseiam na dissolução/precipitação das fases, mas na reabsorção de moléculas de água, juntamente com a recombinação de produtos parcialmente desidratados. Também foi rejeitada a possibilidade de o CaO livre ser o principal responsável pela elevada libertação inicial de calor, uma vez que as análises químicas revelaram apenas uma pequena quantidade desta fase (3,76%). Em vez disso, sugeriu-se que o pico inicial estivesse relacionado com a elevada área superficial dos compostos desidratados e com a maior quantidade de aluminatos de cálcio nestes materiais. De facto, o processo de dissolução que governa o estágio de pré-indução e a reatividade das partículas de cimento aumentam com a área superficial, orientação do cristal, densidade de defeitos, superfície de fratura e danos introduzidos pelo processo de moagem. A libertação cumulativa de calor também foi maior que no CPN. Neste estudo, a preparação da amostra realizou-se dentro do calorímetro, o que permitiu registar a quantidade de calor libertado durante os primeiros minutos de reidratação. Zhang et al. [7] também observaram um pico único nos primeiros minutos de hidratação em cimentos termoativados a 600°C. Os autores adicionaram gesso durante a fase de moagem; no entanto, a adição de sulfatos não foi suficiente para retardar a reação rápida do cimento termoativado com água.

No geral, existe consenso relativamente à quantidade considerável de calor que é gerado pelos cimentos termoativados nos estágios iniciais de reidratação. No entanto, as reações envolvidas e a forma como se traduzem nas taxas de evolução de calor observadas nas calorimetrias ainda são controversas. Esta incerteza parece confirmar que, diferentes condições de tratamento térmico podem levar a diferentes reações iniciais quando as partículas de cimento termoativadas entram em contato com a água.

5 PROPRIEDADES FÍSICAS DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS PRODUZIDOS COM CIMENTO TERMOATIVADO

5.1 Exigência de água e trabalhabilidade

Na literatura é reportado que os cimentos termoativados apresentam maior necessidade de água que o CPN, principalmente devido à elevada área superficial, à morfologia porosa dos compostos desidratados e à quantidade de CaO livre formado durante o tratamento térmico [12, 14, 17, 25]. Deste modo, uma relação a/c elevada é necessária para obter fluidez e garantir a compactação adequada de pastas e argamassas. A necessidade de água das pastas de cimento é geralmente medida pela quantidade de água necessária para obter uma consistência normal, que é determinada pela profundidade de penetração de uma sonda padronizada utilizando o aparelho de Vicat.

Num estudo inicial de Shui et al. [14] a quantidade de água necessária para obter consistência normal aumentou linearmente de 0,48 para 0,68 com o aumento da temperatura de tratamento de 300 para 900°C, sendo muito superior à do CPN (0,27). Este aumento foi justificado com base na quantidade crescente de produtos desidratados resultante do aumento da temperatura de ativação térmica e na quantidade crescente de CaO que se forma a temperaturas entre 500 e 800°C.

Yu e Shui [17] observaram uma forte tendência para aglomeração das partículas de cimento desidratadas devido à sua elevada área superficial, o que conduz a um aumento da quantidade de água de mistura presa entre as partículas. Isto leva à aproximação de partículas por ação capilar e reduz simultaneamente a quantidade de água disponível para a fluidez da mistura, aumentando a necessidade de água do cimento termoativado. A trabalhabilidade foi ligeiramente melhorada quando as partículas foram dispersas por sonicação o que acabou por evitar o encapsulamento da água.

Para evitar os efeitos prejudiciais da quantidade excessiva de CaO livre, Serpell e Lopez [12] adicionaram a água de mistura em duas etapas; na segunda etapa a água acrescentada visou compensar a perda de água por evaporação devido à reação exotérmica de hidratação do CaO. Como esperado, a evaporação de água aumentou com a temperatura do tratamento térmico, de 0,54% para 650°C para 1,90% a 800°C. Embora a água perdida por evaporação tenha sido compensada, a fluidez das argamassas com cimento termoativado a 800°C era ainda reduzida (48%), indicando que a morfologia da superfície e a porosidade das partículas são as principais razões para a redução da água disponível para fluidez.

Controlar o estado fresco de materiais com cimento termoativado é, portanto, desafiante, uma vez que uma relação a/c convencional não corresponde diretamente à quantidade de água disponível para a trabalhabilidade ou para a participação em reações de reidratação. Parte da água da mistura pode evaporar durante os primeiros minutos, enquanto que outra parte pode ficar presa entre as partículas [7, 26].

5.2 Tempo de presa

O tempo de presa dos ligantes termoativados é crítico em termos da sua futura viabilidade em aplicações técnicas. Em geral, é reportado que estes ligantes exibem um tempo de presa mais curto que o CPN [7, 12, 14, 15, 21, 22, 25, 32, 33], o que pode ser prejudicial às propriedades no estado fresco dos materiais e à sua resistência mecânica a longo prazo. Nas pastas de CPN, a taxa de dissolução de C₃A é a reação que controla o endurecimento caso não seja adicionado nenhum sulfato [34]. Nos cimentos termoativados, ainda há incerteza quanto às mudanças que ocorrem ao nível dos aluminatos a diferentes temperaturas de desidratação, o que aumenta a dificuldade em determinar as reações que realmente controlam a presa destes ligantes. Muitos autores apontam a rápida reação com a água dos compostos parcialmente desidratados juntamente com a rápida hidratação do CaO como as principais causas para um reduzido tempo de presa [6, 8, 26, 32].

Num estudo que visou prolongar o tempo de presa de cimentos termoativados, Zhang et al. [32] estudaram o efeito de diferentes retardadores de presa em cimentos termoativados a 600°C por 3 horas. Na ausência de retardador, o tempo de presa inicial e final foi de 23 e 45 minutos, respetivamente. A adição de 4% de gesso por peso de cimento aumentou apenas de forma marginal o tempo de presa, tendo sido necessário adicionar 8% gesso para aumentar o tempo inicial de presa

para 42 min. Numa pasta produzida com CPN, a dissolução do gesso é mais rápida que a do C_3A , o que impede o desenvolvimento rápido de presa associado à formação de C_4AH_x , nos cimentos termoativados a dissolução do gesso parece ser mais lenta que a reidratação dos compostos desidratados. Como tal, a adição de gesso foi insuficiente para controlar a reação de reidratação. Por outro lado, Sun et al. [22] reportam um aumento significativo do tempo inicial de presa, de 10 para 60 minutos, com a adição de 8% de gesso a pastas de cimento termoativadas a 550°C por 2 horas. Utilizando uma quantidade muito inferior de gesso (1,5%), Bogas et al. [33] conseguiram controlar as reações iniciais do cimento termoativado a 650°C, atingindo um tempo de presa inicial de 120 min, semelhante ao do CPN de referência. Estes estudos, nos quais a adição de sulfato de cálcio foi eficaz, indicam que a reação dos aluminatos foi controlada e o tempo de presa inicial atrasado. Numa outra perspetiva, Serpell e Lopez [12] sugerem que o que na realidade se observa é uma falsa presa destes ligantes devido à reação rápida entre o CaO livre e água para formar CH.

Os estudos apresentados até agora destacam a dificuldade em controlar as reações iniciais de materiais cimentícios termoativados. Existiram já várias tentativas para resolver este problema; no entanto, mais estudos são necessários para caracterizar e controlar completamente as propriedades iniciais destes ligantes termoativados.

6 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS COM CIMENTO TERMOATIVADO

Uma ampla gama de valores de resistência à compressão aos 28 dias, entre cerca de 4 a 30 MPa, é reportada na literatura para pastas e argamassas com 100% de cimento termoativado (Tabela 1). De facto, o comportamento mecânico de pastas e argamassas produzidas com cimento termoativado depende de vários parâmetros, incluindo o material precursor, a temperatura de tratamento, a finura das partículas, a eficácia da dispersão e a relação a/c.

Tabela 1. Principais resultados de resistência à compressão na literatura, identificando o material precursor do cimento termoativado, a temperatura e duração de tratamento, o tipo de matriz cimentícia e o a/c adotado na sua produção

Material precursor	Temperatura de tratamento [°C]	Duração do tratamento [min]	Tipo de matriz de destino	Relação a/c	f_{cd28d} [MPa]	Referência
finos de RCD*	500	60	pasta	0,40	8,0	Shui et al. [15]
pasta de cimento	800	150	pasta	0,64	19,5	Shui et al. [14]
pasta de cimento	800	150	pasta	0,50	20,0	Xuan and Shui [25]
pasta de cimento	800	120	pasta	0,75	16,5	Vyšvařil et al. [35]
pasta de cimento	755	140	pasta	0,70	31,2	Serpell and Zunino [10]
pasta de cimento	500	120	pasta	0,60	18,0	Balduccio et al. [28]
pasta de cimento	450	480	pasta	0,55	32,3	Wang et al. [6]
finos de RCD*	500	60	argamassa	0,26	4,7	Shui et al. [15]
betão moído	750	60	argamassa	0,50	12,3	Xinwei et al. [21]
pasta de cimento	800	150	argamassa	0,93	11,6	Serpell and Lopez [12]

pasta de cimento	500	120	argamassa	0,48	7,6	Angulo et al. [8]
pasta de cimento	600	180	argamassa	0,50	30,3	Zhang et al. [7]
pasta de cimento	650	180	argamassa	0,68	8,3	Bogas et al. [33]
betão moído	650	180	argamassa	0,81	0,9	Bogas et al. [33]

*RCD – resíduos de construção e demolição

Duas tendências distintas podem ser encontradas na literatura relativamente à variação da resistência à compressão com a temperatura de tratamento. Alguns autores [6, 8] obtiveram valores máximos de resistência à compressão para temperaturas de termoativação inferiores a 500°C, enquanto outros [10, 13, 14, 25] encontraram valores ótimos de resistência à compressão em temperaturas entre 600°C e 800°C. Wang et al. [6] reportam que a resistência à compressão máxima é alcançada para temperaturas de desidratação de 450°C. Esta resistência é atribuída à presença de tobermorite e de uma forma desordenada de jennite, que ao reidratar e contribuem para o desenvolvimento de resistência observado. Segundo os autores, quando a temperatura aumentou, a tobermorite e a jennite transformaram-se em wollastonite e pequenas quantidades de larnite, que na maioria das vezes não são reativas. Por outro lado, Serpell e Zunino [10] obtiveram valores mais elevados de resistência à compressão para temperaturas de tratamento de aproximadamente 750°C. Os autores argumentaram que, neste caso, um polimorfo de C₂S reativo (α' -C₂S) se tornou estável à temperatura ambiente, sendo responsável pelo desenvolvimento de resistência após a reidratação. Para temperaturas mais altas de tratamento, formou-se um polimorfo de C₂S menos reativo (β -C₂S) o que reduziu a reatividade dos cimentos termoativados. Neste ponto, parece razoável supor que, para tratamentos térmicos abaixo de 500°C, onde a desidratação de C-S-H e CH ainda está incompleta, desenvolve-se resistência a partir da reidratação parcial de produtos de hidratação desidratados. A temperaturas de tratamento mais altas (em torno de 600-800°C), as fases do cimento encontram-se quase totalmente desidratadas e a reatividade depende do seu grau de cristalização. Para temperaturas superiores a cerca de 800°C, parece haver consenso na literatura de que os cimentos termoativados a estas temperaturas contêm fases menos reativas, resultando numa menor resistência mecânica [6, 12, 14].

Devido à sua maior reatividade, a evolução inicial da resistência do cimento termoativado tende a ser mais rápida que a do CPN [7, 14, 26]. Shui et al. [14] analisaram a evolução da resistência à compressão de pastas com cimento termoativado a temperaturas entre 300 a 900°C. O grau de hidratação aos 1 e 3 dias foi de 70% e 80%, respetivamente, aumentando para 95% aos 28 dias para temperaturas de tratamento de 400°C, 600°C e 800°C. Para tratamentos a 800°C, a resistência à compressão aumentou rapidamente até aos 3 dias, obtendo-se a mesma resistência da pasta de CPN de referência. No entanto, após essa idade, o aumento de resistência foi muito menos significativo e, aos 28 dias, era apenas 60% do da pasta de CPN. Zhang et al. [7] também observaram um aumento rápido da resistência à compressão até aos 3 dias de idade, o que corrobora a maior taxa de hidratação inicial do cimento termoativado em comparação com o CPN. Segundo os autores, a evolução da resistência aos 28 dias foi limitada pela natureza porosa e baixa dureza das partículas desidratadas.

7 CONCLUSÕES

Esta revisão destaca os principais resultados relativos à utilização de cimento termoativado na produção de pastas e argamassas. Em geral, os cimentos termoativados apresentam grande potencial na obtenção de materiais cimentícios totalmente sustentáveis. Resistências à compressão aos 28 dias entre 20 e 30 MPa podem ser facilmente alcançadas em pastas de cimento totalmente recicladas, mesmo considerando a sua maior necessidade de água e, conseqüentemente, elevada relação a/c. No entanto, existem ainda vários problemas que precisam ser resolvidos antes da implementação destes ligantes. Em primeiro lugar, a otimização dos principais parâmetros envolvidos no processo de ativação térmica: temperatura de tratamento, tempo de permanência e taxas de aquecimento e arrefecimento. Em segundo lugar, também é necessário superar os obstáculos associados às características físicas destes ligantes, como a elevada necessidade de água e o tempo de presa. Finalmente, a separação eficaz da fase de agregado da pasta de cimento hidratada necessita de ser alcançada através do desenvolvimento de métodos que possam ser totalmente integrados nos processos de reciclagem existentes. Outras estudos são também necessários para melhor compreender o mecanismo de reidratação, a composição de fases e o desenvolvimento microestrutural dos materiais cimentícios termoativados, tendo em consideração o material precursor, as condições de tratamento térmico e a composição da pasta de origem.

AGRADECIMENTOS

O presente estudo foi financiado pela Fundação Portuguesa para a Ciência e a Tecnologia (FCT), através do projeto PTDC/ECI-COM-28308/2017. O primeiro autor também deseja agradecer o apoio financeiro da FCT através da bolsa de estudos SFRH/BD/146033/2019. A FCT é reconhecida através do CeFEMA (UID/CTM/04540/2019).

REFERÊNCIAS

- [1] Schneider M, Romer M, Tschudin M, Bolio H (2011) Sustainable cement production-present and future. *Cem Concr Res* 41:642–650. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.019>
- [2] WBCS (2010) Cement Technology Roadmap 2009 Carbon emissions reductions up to 2050
- [3] IEA (2018) Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry
- [4] EN 197-1. 2012, Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. 197
- [5] Poon CS, Azhar S, Anson M, Wong YL (2001) Strength and durability recovery of fire-damaged concrete after post-fire-curing. *Cem Concr Res* 31:1307–1318. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00582-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00582-8)
- [6] Wang J, Mu M, Liu Y (2018) Recycled cement. *Constr Build Mater* 190:1124–1132. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.181>
- [7] Zhang L, Ji Y, Huang G, et al (2018) Modification and enhancement of mechanical properties of dehydrated cement paste using ground granulated blast-furnace slag. *Constr Build Mater* 164:525–534. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.232>

- [8] Angulo SC, Guilge MS, Quarcioni VA, et al (2015) Rehydration of Cement Fines: a Tg /Calorimetry Study. *III Prog Recycl Built Environ* 222–229
- [9] Letelier V, Tarela E, Muñoz P, Moriconi G (2017) Combined effects of recycled hydrated cement and recycled aggregates on the mechanical properties of concrete. *Constr Build Mater* 132:365–375. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.010>
- [10] Serpell R, Zunino F (2017) Recycling of hydrated cement pastes by synthesis of α' -H-C2S. *Cem Concr Res* 100:398–412. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.001>
- [11] Serpell R, Lopez M (2013) Reactivated cementitious materials from hydrated cement paste wastes. *Cem Concr Compos* 39:104–114. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.020>
- [12] Serpell R, Lopez M (2015) Properties of mortars produced with reactivated cementitious materials. *Cem Concr Compos* 64:16–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.08.003>
- [13] Shui Z, Lu J, Tian S, et al (2014) Preparation of new cementitious system using fly ash and dehydrated autoclaved aerated concrete. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed* 29:726–732. <https://doi.org/10.1007/s11595-014-0987-3>
- [14] Shui Z, Xuan D, Chen W, et al (2009) Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures. *Constr Build Mater* 23:531–537. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.016>
- [15] Shui Z, Xuan D, Wan H, Cao B (2008) Rehydration reactivity of recycled mortar from concrete waste experienced to thermal treatment. *Constr Build Mater* 22:1723–1729. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.05.012>
- [16] Shui Z, Yu R, Dong J (2011) Activation of fly ash with dehydrated cement paste. *ACI Mater J* 108:204–208
- [17] Yu R, Shui Z (2013) Influence of agglomeration of a recycled cement additive on the hydration and microstructure development of cement based materials. *Constr Build Mater* 49:841–851. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.004>
- [18] Yu R, Shui Z (2014) Efficient reuse of the recycled construction waste cementitious materials. *J Clean Prod* 78:202–207. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.05.003>
- [19] Zhang Q, Ye G (2012) Dehydration kinetics of Portland cement paste at high temperature. *J Therm Anal Calorim* 110:153–158. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2303-9>
- [20] Collier NC (2016) Transition and decomposition temperatures of cement phases - a collection of thermal analysis data. *Ceram - Silikaty* 60:338–343. <https://doi.org/10.13168/cs.2016.0050>
- [21] Xinwei M, Zhaoxiang H, Xueying L (2010) Reactivity of Dehydrated Cement Paste from Waste Concrete Subjected to Heat Treatment. In: *Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*. pp 175–180
- [22] Sun T, Shui ZH, Huo T (2011) Rehydration Performance of Binary Binders Made with Dehydrated Cement Paste and Phosphogypsum. *Key Eng Mater* 474–476:1238–1242. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.474-476.1238>

- [23] Yu R, Shui Z, Dong J (2013) Using dehydrated cement paste as new type of cement additive. *ACI Mater J* 110:395–401
- [24] Lü L, He Y, Hu S (2009) Binding materials of dehydrated phases of waste hardened cement paste and pozzolanic admixture. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed* 24:140–144.
<https://doi.org/10.1007/s11595-009-1140-6>
- [25] Xuan DX, Shui ZH (2010) Rehydration activity of hydrated cement paste exposed to high temperature. *Fire Mater* 481–490. <https://doi.org/10.1002/fam.1067>
- [26] Baldusco R, Nobre TRS, Angulo SC, et al (2019) Dehydration and Rehydration of Blast Furnace Slag Cement. *J Mater Civ Eng* 31:1–13. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002725](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002725)
- [27] Gomes PCC, Ulsen C, Pereira FA, et al (2015) Comminution and sizing processes of concrete block waste as recycled aggregates. *Waste Manag* 45.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.008>
- [28] Baldusco R, Nobre TRS, Angulo SC., Quarcioni VA (2017) Reatividade e resistência mecânica de pastas reidratadas de cimento de alto forno. In: Encontro Nacional sobre aproveitamento de resíduos na construção. Fortaleza
- [29] Zhang Q, Ye G, Koenders E (2013) Investigation of the structure of heated Portland cement paste by using various techniques. *Constr Build Mater* 1040–1050.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.071>
- [30] Lü L, He Y, Hu S (2008) Structural characteristics of dehydrated phase of hardened cement paste and its rehydrating ability. *J Chinese Ceram Soc* 36:
- [31] Alonso C, Fernandez L (2004) Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments. *J Mater Sci* 39:3015–3024.
<https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000025827.65956.18>
- [32] Zhang L, Ji Y, Huang G, et al (2019) Effect of retarders on the early hydration and mechanical properties of reactivated cementitious material. *Constr Build Mater* 212:192–201.
<https://doi.org/10.1680/jadcr.18.00051>
- [33] Bogas JA, Carriço A, Pereira MFC (2019) Mechanical characterization of thermal activated low-carbon recycled cement mortars. *J Clean Prod* 218:377–389.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.325>
- [34] Kurdowski W (2014) *Cement and Concrete Chemistry*. Springer
- [35] Vyšvařil M, Bayer P, Chromá M, Rovnaníková P (2014) Physico-mechanical and microstructural properties of rehydrated blended cement pastes. *Constr Build Mater* 54:413–420.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.021>