

**Caracterização de pastas produzidas com cimento reciclado
sujeito a diferentes temperaturas de termoativação**

Miguel Alexandre Filipe Caetano de Carvalho

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil

Mestrado Integrado em Engenharia Civil

Orientadores:

Professor José Alexandre de Brito Aleixo Bogas

Professora Ana Mafalda Saldanha Guedes

Júri

Presidente: Professora Maria Cristina de Oliveira Matos Silva

Orientador: Professor José Alexandre de Brito Aleixo Bogas

Vogal: Professor João Paulo de Castro Gomes

Setembro de 2020

DECLARAÇÃO

Declaro que o presente documento é um trabalho original da minha autoria e que cumpre todos os requisitos do Código de Conduta e Boas Práticas da Universidade de Lisboa.

**Caracterização de pastas produzidas com cimento reciclado
sujeito a diferentes temperaturas de termoativação**

Miguel Alexandre Filipe Caetano de Carvalho

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Civil

Dissertação elaborada no âmbito do Projeto FCT EcoHydB

Eco – efficient hydraulic binders produced from waste cement – based
materials

task 2 - Production and characterization of recycled low-carbon cement

Projeto FCT PTDC/ECI-CON/28308/2017



FCT Fundação
para a Ciência
e a Tecnologia

AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação teve o apoio e ajuda de um diverso grupo de pessoas e instituições às quais não poderiam ser dispensadas para a devida execução deste estudo.

Em primeiro plano gostaria de agradecer ao Instituto Superior Técnico, da Universidade de Lisboa, que foi a minha casa durante quase 6 anos, onde me formou como engenheiro e pessoa de modo a conseguir conceber este trabalho, e muitos futuros, com o devido profissionalismo e critério.

Em segundo plano gostaria de agradecer aos professores, colegas e docentes que estiveram ligados diretamente ao meu trabalho, possibilitando a correta e mais facilitada execução deste trabalho e em específico aos ensaios que utilizei na realização desta dissertação. Esses agradecimentos estão direcionados a:

- Professor José Alexandre Bogas que como orientador esteve sempre comigo, disponível e flexível para facilitar a execução de todo o trabalho experimental e ensaios necessários. Todos os problemas que ocorreram ao longo do trabalho foram facilmente ultrapassados com a sua ajuda.
- Professores Ana Mafalda Saldanha Guedes e Manuel Francisco Costa Pereira que foram fundamentais para a correta interpretação de alguns ensaios, estiveram sempre em contacto comigo e foram sempre muito prestáveis para qualquer tipo de esclarecimento.
- Professoras Ana Paula e Maria João que realizaram ensaios que me foram uteis e se disponibilizaram sempre para me auxiliar e esclarecer em qualquer altura destes meses de trabalho.
- Sofia Real e Ana Carriço que foram uns pilares para o meu trabalho, sempre presentes e ativas na execução desta dissertação. Sempre me senti bastante apoiado e confiante ao lado delas e por isso um especial obrigado e um voto de muito sucesso na continuação desta investigação.
- Aos meus colegas de laboratório, um especial agradecimento ao José Bandeira e Susana Hue que me ajudaram nas diversas tarefas laboratoriais que por vezes não seriam possíveis de executar sozinho. E especialmente por terem sido uma excelente companhia durante estes meses de constante companheirismo e apoio.
- Técnicos Pedro Costa, Francisco Almeida, Fernando Alves, Jorge Pontes do DeCivil e Jorge Fernandes do LAMPISST pelo auxílio na utilização dos diferentes materiais e equipamento dos laboratórios assim como a prestada ajuda sempre que pedida.

Um último, mas não menos importante, agradecimento à minha família, namorada e amigos que me ajudaram indiretamente, tanto na forma de apoio como de incentivo.

RESUMO

Devido à sua versatilidade, adequada resistência mecânica e baixo custo, o betão é e continuará a ser o material de construção mais utilizado no mundo. O cimento, maior constituinte do betão, emite uma elevada quantidade de gases de estufa associados à sua produção. Em face das novas exigências ambientais, a indústria cimenteira estipulou como prioridade reduzir o nível de emissões. Uma solução bastante promissora, que tem sido recentemente alvo de investigação, consiste na produção de cimento reciclado a partir de resíduos de materiais de base cimentícia, tendo como princípio a possibilidade de reverter as reações que conduzem à formação dos produtos de hidratação na matriz de cimento endurecido. A ideia base é produzir pela primeira vez produtos de base cimentícia “100 % reciclados” e “100 % economia circular”.

O presente trabalho visa analisar a influência da temperatura de termoativação nas características morfológicas do cimento reciclado (CR) e nas propriedades mecânicas e microestrutura de pastas produzidas com este novo ligante reciclado. Com base no extenso trabalho experimental, foram produzidos e caracterizados vários CR termoativados a diferentes temperaturas, entre 400 e 900 °C. Estes novos CR foram posteriormente incorporados em pastas que foram caracterizadas no estado fresco (espalhamento, tempo de presa, exigência de água e calorimetria) e endurecido (resistência mecânica e microestrutura). A caracterização morfológica envolveu ensaios de Termogravimetria, Difração de Raios-X e Ressonância Magnética Nuclear. A caracterização microestrutural envolveu análises de Microscopia Eletrónica de Varrimento e Porosimetria por Intrusão de Mercúrio. Após a produção de pastas de origem, representativas de matrizes cimentícias antigas, procedeu-se à moagem e termoativação desses resíduos para diferentes temperaturas de tratamento e finalmente à sua incorporação em pastas para serem caracterizadas de acordo com os ensaios referidos.

Demonstra-se a capacidade de reidratação dos cimentos reciclados (CR) e conclui-se que o melhor desempenho é obtido para pastas produzidas com estes cimentos termoativados a 650 °C. De facto, o processo de hidratação do CR é fortemente afetado pela temperatura de termoativação, que condiciona a cristalinidade e reatividade dos compostos anidros formados. Para idêntica relação *a/c*, as pastas com 100 % de cimento reciclado desenvolveram resistências mecânicas aos 28 dias até 30 % inferiores à de pastas correntes com cimento Portland normal. Destaca-se o facto das pastas com CR desenvolverem uma microestrutura diferente, baseada em duas fases bem distintas, referentes à estrutura interna das partículas anidras e à matriz circundante composta por produtos externos de hidratação. A temperatura ótima de tratamento dos CR tendo em consideração os resultados de porosidade e resistência mecânica, bem como questões económicas e ambientais, situa-se na gama 650-700 °C.

Palavras-chave:

Cimento reciclado, pastas de cimento reciclado, cimento termoativado, reidratação do cimento, resistência mecânica, microestrutura.

ABSTRACT

Due to its versatility, adequate mechanical strength and low cost, concrete is and will continue to be the most widely used building material in the world. Cement, the largest constituent of concrete, emits a high amount of greenhouse gases associated with its production. In the face of new environmental requirements, the cement industry has set as a priority to reduce the level of emissions. A very promising solution, which has recently been the target of research, consists in the production of recycled cement from residues of cement-based materials, having as a principle the possibility of reversing the reactions that lead to the formation of hydration products in the hardened cement matrix. The basic idea is to produce "100 % recycled" and "100 % circular economy" cement products for the first time.

The present work aims to analyze the influence of the thermal activation temperature on the morphological characteristics of recycled cement (CR) and on the mechanical properties and microstructure of pastes produced with this new recycled binder. Based on extensive experimental work, several thermoactivated CR were produced and characterized at different temperatures, between 400 and 900 °C. These new CR were later incorporated into pastes that were characterized in the fresh state (workability, setting time, water requirement and calorimetry) and hardened (mechanical strength and microstructure). Morphological characterization involved thermogravimetry, X-ray diffraction and Nuclear Magnetic Resonance. The microstructural characterization involved analysis of Scanning Electron Microscopy and Mercury Intrusion Porosimetry. After the production of starting pastes, representative of old cementitious matrices, these residues were milled and thermoactivated for different treatment temperatures and finally incorporated into pastes to be characterized according to the mentioned tests.

The rehydration capacity of recycled cements (CR) is demonstrated and it is concluded that the best performance is obtained for pastes produced with this cements thermoactivated at 650 °C. In fact, the hydration process of the CR is strongly affected by the treatment temperature, which conditions the crystallinity and reactivity of the anhydrous compounds formed. For the same w/c ratio, the pastes with 100 % recycled cement developed mechanical resistances at 28 days up to 30 % lower than that of current pastes with normal Portland cement. It is noteworthy the fact that the pastes with CR develop a different microstructure, based on two very distinct phases, referring to the internal structure of the anhydrous particles and the surrounding matrix composed of external hydration products. The optimum treatment temperature of CR considering the results of porosity and mechanical resistance, as well as economic and environmental issues, is in the range 650-700 °C.

Keywords:

Recycled cement, recycled cement pastes, thermoactivated cement, cement rehydration, mechanical strength, microstructure.

ÍNDICE GERAL

| | |
|---|------|
| Agradecimentos | iii |
| Resumo | iv |
| Abstract..... | v |
| Índice Geral | vi |
| Índice de Figuras | ix |
| Índice de tabelas | xii |
| Símbolos e abreviaturas..... | xiii |
| 1. Introdução | |
| 1.1. Considerações Iniciais | 1 |
| 1.2. Objetivos e Metodologia..... | 1 |
| 1.3. Organização do trabalho | 2 |
| 2. Estado de Arte | |
| 2.1. Problemas ambientais associados à produção de cimento | 5 |
| 2.2. Cimento Portland Normal..... | 6 |
| 2.3 Tratamento térmico..... | 8 |
| 2.4. Exigência de água e tempo de presa de pastas com cimento reciclado..... | 10 |
| 2.5. Desempenho mecânico de pastas produzidas a partir de cimento reciclado | 11 |
| 2.5. Resultados de Termogravimetria | 12 |
| 2.6. Difração de Raios-X | 13 |
| 2.7. Microscopia Eletrônica de Varrimento..... | 14 |
| 2.7. Ressonância Magnética Nuclear | 16 |
| 2.8. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio | 17 |
| 2.9. Calorimetria Isotérmica | 18 |
| 3. Campanha Experimental | |
| 3.1. Descrição da campanha experimental..... | 19 |
| 3.2. Produção da pasta de origem | 20 |
| 3.2.1. Cimento de origem | 20 |
| 3.2.2. Produção de provetes e caracterização da pasta de origem endurecida | 21 |

| | |
|--|----|
| 3.3. Britagem, moagem e crivagem dos provetes de pasta de origem | 21 |
| 3.3.1. Britagem da pasta de origem | 21 |
| 3.3.2. Moagem da pasta de origem..... | 23 |
| 3.3.3. Crivagem da pasta de origem | 24 |
| 3.4. Produção dos cimentos e pastas recicladas | 25 |
| 3.4.1. Produção do cimento reciclado | 25 |
| 3.4.2. Produção de pastas | 27 |
| 3.5. Ensaios de caracterização | 29 |
| 3.5.1. Preparação de amostras para ensaios de caracterização morfológica e microestrutural | 29 |
| 3.5.2. Ensaios de pastas no estado fresco | 30 |
| 3.5.2.1. Massa Volúmica..... | 30 |
| 3.5.2.2. Espalhamento | 31 |
| 3.5.2.3. Consistência normal e Tempo de presa | 31 |
| 3.5.3. Caracterização morfológica | 32 |
| 3.5.3.1. Análise termogravimétrica | 32 |
| 3.5.3.2. Análise de Difração de Raios-X..... | 33 |
| 3.5.3.3. Ressonância Magnética Nuclear | 34 |
| 3.5.4. Ensaios de pastas no estado endurecido | 34 |
| 3.5.4.1. Calorimetria Isotérmica..... | 34 |
| 3.5.4.2. Massa volúmica absoluta e granulometria a laser | 35 |
| 3.5.4.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento | 35 |
| 3.5.4.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento - Field emission gun..... | 35 |
| 3.5.4.5. Porosímetria por Intrusão de Mercúrio | 35 |
| 3.5.5. Caracterização mecânica das pastas de cimento reciclado | 36 |
| 3.5.5.1. Resistência à flexão | 36 |
| 3.5.5.2. Resistência à compressão..... | 37 |
| 4. Discussão dos resultado | |
| 4.1. Cimento Reciclado..... | 39 |
| 4.1.1. Caracterização física e química | 39 |
| 4.1.2. Análise de Microscopia Eletrónica de Varrimento – Field emission gun..... | 42 |

| | |
|---|----|
| 4.1.3. Análise Termogravimétrica | 44 |
| 4.1.4. Análise por Difração de Raio-X | 48 |
| 4.1.5. Análise de Ressonância Magnética Nuclear | 51 |
| 4.2. Caracterização de pastas no estado fresco | 53 |
| 4.2.1. Exigência de água | 53 |
| 4.2.2. Tempo de presa | 55 |
| 4.2.3. Desenvolvimento de calor de hidratação de pastas | 56 |
| 4.3. Caracterização de pastas no estado endurecido | 58 |
| 4.3.1. Resistência mecânica | 58 |
| 4.3.2. Análise Termogravimétrica das pastas hidratadas | 62 |
| 4.3.3. Análise de Difração de Raios-X das pastas hidratadas | 64 |
| 4.3.4. Análise de Ressonância Magnética Nuclear das pastas hidratadas | 66 |
| 4.3.5. Análise de Porosímetria por Intrusão de Mercúrio | 68 |
| 4.3.6. Análise do Microscópio Eletrônico de Varredura | 71 |
| 5. Conclusão | |
| 5.1. Conclusões gerais | 73 |
| 5.2. Desenvolvimentos futuros | 75 |
| Referencias Bibliográficas | 77 |
| Anexos | 83 |
| A1: Quadro resumo das características e ensaios no estado fresco das pastas de cimento | 83 |
| A2: Quadros resumo dos resultados dos ensaios mecânicos para as diferentes idades das pastas de cimento . | 85 |
| A3: Quadros resumo dos resultados da britagem e moagem das diferentes pastas de cimento reciclado | 91 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ETAPAS PARA PRODUÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO RECICLADO. ... | 2 |
| FIGURA 2: EMISSÕES GLOBAIS DE CO ₂ DE 1928 A 2016 [RETIRADO DE ANDREW (2018)]. | 5 |
| FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CICLO TÉRMICO DE TERMOATIVAÇÃO DE CIMENTOS (SHUI <i>ET AL</i> , 2009). | 9 |
| FIGURA 4: MICROSCOPIA DE CPN (À ESQUERDA) E CR (À DIREITA) [RETIRADO DE WANG <i>ET AL</i> (2018)]. | 15 |
| FIGURA 5: MICROGRAFIA DE CR (À ESQUERDA) E DE CR HIDRATADO (À DIREITA) [RETIRADO DE BALDUSCO <i>ET AL</i> (2017)]. | 16 |
| FIGURA 6: EVOLUÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO DO TETRAEDRO DA SÍLICA EM FASES SILICATADAS NA ANÁLISE POR RMN [RETIRADO DE WALKLEY & PROVIS (2019)]. | 17 |
| FIGURA 7: PRODUÇÃO DE PASTAS DE ORIGEM (À ESQUERDA) E PROVETES ENDURECIDOS DE PASTA DE ORIGEM (À DIREITA). | 21 |
| FIGURA 8: BRITADEIRA DE MAXILAS DO LC DO DeCIVIL (À ESQUERDA) E RESPECTIVA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA PASTA DE ORIGEM APÓS BRITAGEM PRIMÁRIA (À DIREITA). | 22 |
| FIGURA 9: BRITAGEM SECUNDÁRIA NA BRITADEIRA DE MAXILAS DO LAMPIST (À ESQUERDA) E RESPECTIVA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA PASTA DE ORIGEM APÓS BRITAGEM SECUNDÁRIA (À DIREITA). | 22 |
| FIGURA 10: MOINHO DE ROLOS DO LAMPIST (À ESQUERDA) E RESPECTIVA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA PASTA DE ORIGEM APÓS MOINHO DE ROLOS (À DIREITA). | 22 |
| FIGURA 11: MOINHO DE BOLAS DO LAMPIST (À ESQUERDA) E RESPECTIVA CARGA DE BOLAS UTILIZADA NO INTERIOR DO MOINHO DE BOLAS (À DIREITA). | 23 |
| FIGURA 12: CRIVAGEM A HÚMIDO (À ESQUERDA) E AGLOMERAÇÃO NO INTERIOR DOS CRIVOS (À DIREITA). | 24 |
| FIGURA 13: PENEIRO, DISCO E ESPÁTULA UTILIZADOS NA CRIVAGEM MANUAL. | 25 |
| FIGURA 14: CURVAS TÉRMICAS OBTIDAS NA TERMOATIVAÇÃO A 700 °C NO FORNO HORIZONTAL. | 26 |
| FIGURA 15: FORNO HORIZONTAL DE CIVIL (À ESQUERDA) E POSICIONAMENTO DOS TERMOPARES NO INTERIOR DO FORNO (À DIREITA). | 26 |
| FIGURA 16: CURVA TÉRMICA OBTIDAS NA TERMOATIVAÇÃO A 650 °C NO FORNO ROTATIVO. | 27 |
| FIGURA 17: FORNO ROTATIVO LOCALIZADO NO LC DE DeCIVIL. | 27 |
| FIGURA 18: MISTURADORA (À ESQUERDA) E MISTURA DE PASTA DE CR (À DIREITA). | 28 |
| FIGURA 19: MESA DE COMPACTAÇÃO (À ESQUERDA) E CURA DE PROVETES EM CÂMARA HÚMIDA (À DIREITA). | 29 |
| FIGURA 20: SERRA UTILIZADA NO SECCIONAMENTO DOS PROVETES (À ESQUERDA) E COLOCAÇÃO DE PROVETES EM ISOPROPANOL (À DIREITA). | 30 |
| FIGURA 21: PRÉ-MOAGEM DAS AMOSTRAS COM MARTELO (À ESQUERDA) E MOINHO DE ÁGATA (À DIREITA). | 30 |
| FIGURA 22: ENSAIO DE ESPALHAMENTO. | 31 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 23: IDENTIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DAS AMOSTRAS DE CIMENTOS (À ESQUERDA) [ADAPTADO DE DEBOUCHA ET AL (2017)] E TERMOBALANÇA UTILIZADA NOS ENSAIOS DE TG (À DIREITA). | 33 |
| FIGURA 24: ENSAIO DE DRX NO LAMPIST. | 33 |
| FIGURA 25: ENSAIO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR. | 34 |
| FIGURA 26: PRENSA HIDRÁULICA UTILIZADA NOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA. | 36 |
| FIGURA 27: MASSA VOLÚMICA ABSOLUTA DAS PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE TERMOATIVACÃO. | 40 |
| FIGURA 28: ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS DIFERENTES CR..... | 41 |
| FIGURA 29: ANÁLISE FEG-MEV DE PARTÍCULAS DE CIMENTO ANIDRO TRATADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS DE TERMOATIVACÃO..... | 42 |
| FIGURA 30: ANÁLISE FEG-MEV DE PARTÍCULAS DE CIMENTO ANIDRO TRATADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS DE TERMOATIVACÃO (CONTINUAÇÃO). | 43 |
| FIGURA 31: CURVAS CORRESPONDENTES À TG E DTG DOS CR TRATADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS..... | 44 |
| FIGURA 32: CURVAS CORRESPONDENTES À TG E DTG DO CPN, CRNT E CR700..... | 45 |
| FIGURA 33: ANÁLISE DRX DOS CR, CRNT E CPN. | 49 |
| FIGURA 35: ANÁLISE RMN DOS CR TERMOATIVADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS. | 52 |
| FIGURA 36: RELAÇÕES A/C DAS DIFERENTES PASTAS DE CR E TAMBÉM DAS PRNT E PCPN..... | 54 |
| FIGURA 37: TEMPOS DE INÍCIO E FIM DE PRESA DAS PASTAS HIDRATADAS..... | 55 |
| FIGURA 38: EVOLUÇÃO DA TAXA DE LIBERTAÇÃO DE CALOR DAS PASTAS HIDRATADAS. | 56 |
| FIGURA 39: EVOLUÇÃO DA TAXA DE LIBERTAÇÃO DE CALOR ACUMULADA DAS PASTAS HIDRATADAS..... | 56 |
| FIGURA 40: AMPLIAÇÃO DA TAXA DE LIBERTAÇÃO DE CALOR (À ESQUERDA) E AMPLIAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA TAXA DE LIBERTAÇÃO DE CALOR ACUMULADA (À DIREITA). | 57 |
| FIGURA 41: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E À FLEXÃO AOS 3 E 28 DIAS DE PASTAS PRODUZIDAS COM CPN, CRNT E CR. | 59 |
| FIGURA 42: EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E À FLEXÃO DE PASTAS COM CPN, CR600, CR650 E CR700 DE IGUAL RELAÇÃO A/C. RESISTÊNCIAS ENTRE 1 E 90 DIAS DE IDADE..... | 61 |
| FIGURA 43: TG E DTG DAS PASTAS HIDRATADAS PRODUZIDAS COM CPN, CRNT E CR TERMOATIVADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS. | 62 |
| FIGURA 44: ANÁLISE DRX DAS PASTAS HIDRATADAS TERMOATIVADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS E DO CRNT..... | 65 |
| FIGURA 45: ANÁLISE RMN DAS PASTAS HIDRATADAS TERMOATIVADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS E DAS PASTAS COM CRNT E CPN. | 67 |
| FIGURA 46: POROSIDADE TOTAL PIM PARA AS PASTAS DE REFERÊNCIA COM CPN E PASTAS COM CR TERMOATIVADAS A TEMPERATURAS A 450-900° C. | 69 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 47: RELAÇÃO ENTRE A DERIVADA DO VOLUME DOS POROS COM O DIÂMETRO DOS POROS PARA AS PASTA DE REFERÊNCIA COM CPN E PASTAS COM CR TERMOATIVADAS A 450-900°C..... | 69 |
| FIGURA 48: RELAÇÃO ENTRE O VOLUME DE POROS ACUMULADO E O DIÂMETRO DOS POROS PARA AS PASTA DE REFERÊNCIA COM CPN E PASTAS COM CR TERMOATIVADAS A 450-900°C..... | 70 |
| FIGURA 49: ANÁLISE MEV PARA AS DIFERENTES PASTAS HIDRATADAS TERMOATIVADAS..... | 72 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 - NOTAÇÕES UTILIZADAS EM CIMENTOS E RESPECTIVAS NOTAÇÕES QUÍMICAS. | 6 |
| TABELA 2 - PRINCIPAIS CONSTITUINTES DO CLÍNQUER. | 6 |
| TABELA 3 – VALORES DA RELAÇÃO A/C E DE TEMPOS DE PRESA PARA PASTAS DE CR E DE CPN (VYŠVAŘIL <i>ET AL</i> , 2014). | 10 |
| TABELA 4 - LISTA DETALHADA DE EVENTOS TÉRMICOS NO AQUECIMENTO DE CIMENTOS HIDRATADOS. | 13 |
| TABELA 5 - PROPRIEDADES DO CIMENTO DE ORIGEM. | 20 |
| TABELA 6 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA BRITAGEM. | 22 |
| TABELA 7 - CARGA UTILIZADA NO MOINHO DE BOLAS. | 23 |
| TABELA 8 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA MOINHO BOLAS. | 23 |
| TABELA 9 - CRIVAGEM A HÚMIDO DO MOINHO A 2H30. | 24 |
| TABELA 10 - RENDIMENTO DA CRIVAGEM MANUAL POR TIPO DE FINURA. | 24 |
| TABELA 11 - ANÁLISE QUÍMICA REALIZADA PELA SECIL E MASSA VOLÚMICA ABSOLUTA DETERMINADA NA UNIVERSIDADE DE AVEIRO. | 39 |
| TABELA 12 - ANÁLISE TG DOS CIMENTOS ANIDROS TERMOATIVADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS, DO CPN E DO CRNT. | 45 |
| TABELA 13 - RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS NO ESTADO FRESCO. | 53 |
| TABELA 14 - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E FLEXÃO AOS 3 E 28 DIAS DE PASTAS PRODUZIDAS COM CPN, CRNT E CR. | 59 |
| TABELA 15 - ANÁLISE TG DAS PASTAS HIDRATADAS PRODUZIDAS COM CPN, CRNT E CR TERMOATIVADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS. | 63 |
| TABELA 16 - GRAU DE HIDRATAÇÃO (A_{RMN}), COMPRIMENTO MÉDIO DAS CADEIAS DE SILICATOS DO C-S-H (MCL) E RELAÇÃO Q^2/Q^1 DAS PASTAS DE CR, CPN DA ANÁLISE NMR. | 66 |

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a/c – Relação entre a quantidade de água e a quantidade de cimento

CPN – Cimento Portland Normal

CR – Cimento Reciclado

CR# – Cimento Reciclado Termoativado a #°C

CRNT – Cimento Reciclado Não Termoativado

PR – Pasta Reciclada

PR# – Pasta de CR# (Pasta Reciclada)

PRNT – Pasta Reciclada Não Termoativado

PCPN – Pasta de Cimento Portland normal

CH – Hidróxido de Cálcio $[Ca(OH)_2]$

C₃S – Silicato Tricálcico $[3CaO \cdot SiO_2]$

C₂S – Silicato Bicálcico $[2CaO \cdot SiO_2]$

C₃A – Aluminato Tricálcico $[3CaO \cdot Al_2O_3]$

C₄AF – Ferroaluminato Tetracálcico $[4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3]$

C-S-H – Silicatos de Cálcio Hidratados

Afm – Ferroaluminato bicálcico hidratado $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6] \cdot X \cdot nH_2O$, X = S para monossulfato]

Aft – Ferroaluminato hexacálcico hidratado $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot X_3 \cdot nH_2O$, X = S para etringite]

TG – Termogravimetria

DTG – Derivada da curva da termogravimetria (*differential thermogravimetry*)

DRX – Difração Raios-X

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

MEV – Microscopia Eletrônica de Varrimento

PIM – Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

CI – Calorimetria Isotérmica

LAMPIST – Laboratório de Mineralogia e Petrologia do Instituto Superior Técnico

IST – Instituto Superior Técnico

DeCivil – Departamento de Engenharia Civil Arquitetura e Georrecursos

FRX – Fluorescência Raio-X

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Devido à sua versatilidade, adequada resistência mecânica e baixo custo, o betão é e continuará a ser o material de construção mais utilizado no mundo. Desse modo, este material enfrenta importantes desafios ambientais, nomeadamente relacionados com o destino dos resíduos após o final da sua vida útil, o consumo elevado de recursos naturais e, sobretudo, a elevada quantidade de emissões de gases de estufa associados à produção do cimento. De facto, este constituinte do betão é responsável por mais de 80 % das emissões de CO₂ ligados à produção do betão (Bogas *et al*, 2019).

Em face das novas exigências ambientais, a indústria cimenteira estipulou como prioridade reduzir o nível de emissões face a 1990 em cerca de 80 % até 2050 (ATIC, 2019). Como tal, foram definidas várias estratégias, entre as quais a utilização de cimentos com menor teor de clínquer ou novos tipos de cimentos alternativos. Nesse sentido, uma solução bastante promissora, que tem sido recentemente alvo de investigação, consiste na produção de cimento reciclado (CR) a partir de resíduos de materiais de base cimentícia, tendo como princípio a possibilidade de reverter as reações que conduzem à formação dos produtos de hidratação na matriz de cimento endurecido. Assim, nos últimos anos têm sido publicados vários trabalhos que exploram a capacidade de reidratar resíduos cimentícios e a produção e caracterização de novos produtos incorporando estes novos ligantes [Shui *et al* (2008), Xinwei *et al* (2010), Yao & Wang (2014)]. A ideia base é produzir pela primeira vez produtos de base cimentícia “100 % reciclados” e “100 % economia circular”.

Atualmente, este tema ainda é bastante jovem, encontrando-se ainda na fase de desenvolvimento do material, com bastantes dúvidas ao nível do tipo e morfologia dos produtos formados, bem como na microestrutura e propriedades no estado fresco e endurecido dos produtos de base cimentícia produzidos com estes materiais. Ao nível da produção, existem várias incertezas na otimização do processo de termoativação e desenvolvimento do CR, nomeadamente em aspetos como a temperatura ótima, grau de finura e taxa de arrefecimento.

Assim, no seguimento de uma linha de investigação que tem sido recentemente desenvolvida no Departamento de Engenharia Civil, Arquitetura e Georrecursos do Instituto Superior Técnico, o presente trabalho visa analisar a influência da temperatura de termoativação nas características morfológicas do CR e nas propriedades mecânicas e microestrutura de pastas produzidas com este novo ligante reciclado.

1.2. OBJETIVOS E METODOLOGIA

O objetivo principal do presente trabalho consiste em analisar a influência da temperatura de termoativação nas características do cimento reciclado (CR) e das pastas com ele produzidas (PR). Desse modo, com base no extenso trabalho experimental, foram produzidos e caracterizados vários CR termoativados a diferentes temperaturas, entre 400 e 900 °C. Estes novos CR foram posteriormente incorporados em pastas que foram caracterizadas no estado fresco (espalhamento, tempo de presa, exigência de água e calorimetria) e

endurecido (resistência mecânica e microestrutura). A caracterização morfológica envolveu os ensaios de Termogravimetria (TG), Difração de Raios-X (DRX) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). A caracterização microestrutural envolveu as análises de Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV) e Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM). Numa primeira fase foram produzidas pastas de origem representativas de matrizes cimentícias suficientemente hidratadas. Posteriormente, procedeu-se à moagem e termoativação desses resíduos para diferentes temperaturas de tratamento. Na Figura 1 apresenta-se um esquema simplificado do processo adotado na produção do CR. Finalmente, os CR obtidos foram incorporados em pastas que foram caracterizadas de acordo com os ensaios acima referidos.

Espera-se que este trabalho seja um contributo relevante para o desenvolvimento de cimentos alternativos mais eco-eficientes, pretendendo-se dar resposta à maior preocupação atual da indústria cimenteira, a questão ambiental, que coloca em causa a sua sobrevivência e sustentabilidade.

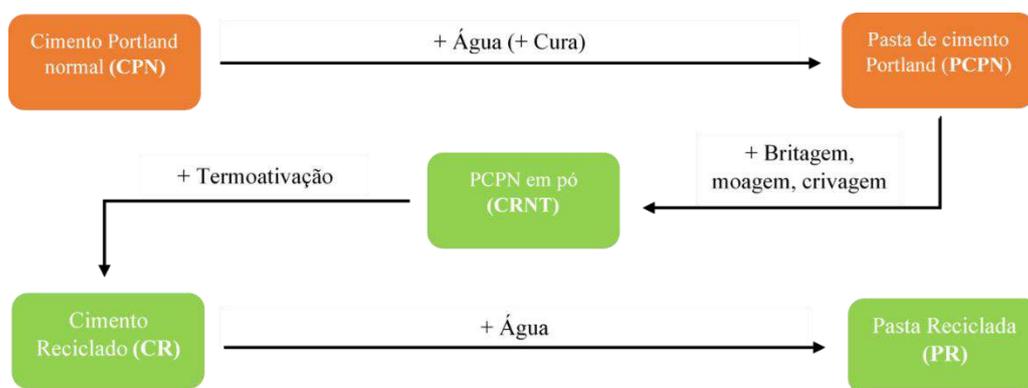


Figura 1: Representação esquemática das etapas para produção de pastas de cimento reciclado.

1.3. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

A estrutura da presente dissertação foi definida de modo a representar os objetivos anteriormente identificados de maneira ordeira e simplificada. Deste modo, dividiu-se o trabalho em cinco capítulos descritos a seguir em melhor detalhe. À parte destes capítulos, foram apresentadas outras secções auxiliares como o resumo, índices, simbologia, referências bibliográficas e anexos.

O capítulo 1 define como foi executado o trabalho, assim como os objetivos e metodologia da dissertação. É realizada a primeira análise sobre o tema de estudo e é definida a linha condutora do trabalho.

O capítulo 2, denominado de estado de arte, é referente à pesquisa bibliográfica sobre o assunto em questão, procurando saber o que já foi estudado neste âmbito, geralmente através de artigos e livros sobre o tema. Primeiramente procurou-se saber quais eram os problemas ambientais associados à produção de cimento. Em

seguida, faz-se um breve enquadramento do cimento Portland normal, nomeadamente sobre o processo de fabrico, constituintes principais e reações de hidratação. Depois, ao nível da reciclagem de cimento, é descrito o processo de termoativação, exigência de água, tempos de presa e desempenho mecânico associados à produção de cimento reciclado. Finalmente são descritas as análises mais recorrentes da literatura na caracterização do cimento reciclado.

O capítulo 3 descreve a campanha experimental referente aos procedimentos adotados associados à produção e caracterização de cimento reciclado. Inicialmente foi descrita a produção da pasta de origem, simulando uma pasta de cimento Portland normal devidamente hidratada. A fase seguinte foi composta pelos processos de britagem, moagem e crivagem que a pasta de origem foi sujeita. De seguida, procedeu-se à sua termoativação (desidratação), obtendo-se um cimento anidro com posterior capacidade de hidratação, denominado de cimento reciclado. Por fim, a caracterização de cimentos reciclados anidros e hidratados é descrita com base nos diversos ensaios realizados tanto no estado fresco como no estado endurecido em forma de pastas.

O capítulo 4 apresenta e discute os resultados obtidos das análises descritas no capítulo anterior. Este capítulo, que traduz na principal contribuição do presente trabalho, realiza uma análise interpretativa do desempenho do cimento reciclado em pastas. Finalmente, os cimentos reciclados, e correspondentes pastas, são alvos de uma análise detalhada cuja caracterização, tanto morfológica como microestrutural, contribui para a avaliação e estudo sobre as melhores temperaturas de desidratação do cimento e desempenho resultante.

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

2. ESTADO DE ARTE

2.1. PROBLEMAS AMBIENTAIS ASSOCIADOS À PRODUÇÃO DE CIMENTO

O betão é o segundo produto mais utilizado no mundo, depois da água, visto ser um material muito versátil e utilizado mundialmente na indústria de construção (UNFCCC, 2017). O cimento, constituinte do betão, é por sua vez, a terceira maior fonte emissora de dióxido de carbono do mundo (Andrew, 2018). Isto deve-se sobretudo ao seu processo de produção, que envolve a descarbonatação da sua principal matéria-prima (calcário) e a utilização de grandes quantidades de combustíveis fósseis para produzir clínquer, o componente principal do cimento. O clínquer é produzido a temperaturas na ordem dos 1400 °C, onde as matérias primas do cimento são decompostas, gerando também emissões de CO₂. Na produção de uma tonelada de cimento são necessários 60 a 130 quilogramas de combustível e 110 kWh de eletricidade. Por cada tonelada de cimento produzido, é libertada aproximadamente a mesma quantidade de dióxido de carbono, em que 50% resultam da descarbonatação, 40% da queima de combustível e 10% da utilização de eletricidade e do transporte do cimento (UNFCCC, 2017). Andrew (2018) estudou a emissão global de CO₂ proveniente da produção de clínquer entre 1928 e 2016 (88 anos), concluindo que 66% das emissões ocorreram nos últimos 26 anos, o que mostra o crescimento acentuado das emissões de CO₂ nas últimas décadas (Figura 2). Em 2017 cerca de 5-6% das emissões de CO₂ globais foram provenientes da indústria da construção (UNFCCC, 2017).

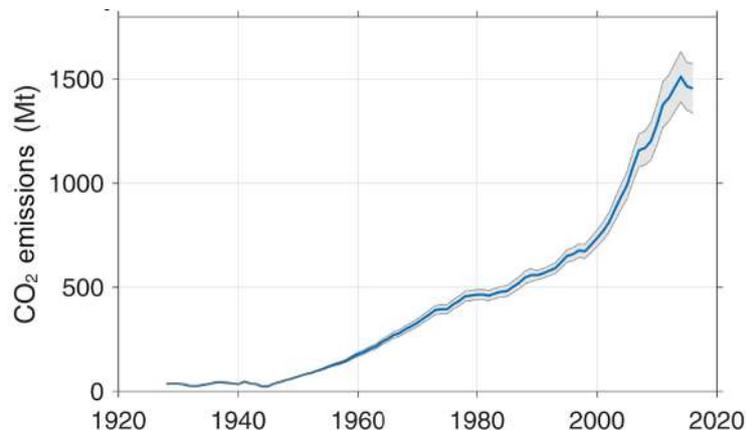


Figura 2: Emissões globais de CO₂ de 1928 a 2016 [Retirado de Andrew (2018)].

A redução das emissões de CO₂ é importante para a indústria da construção, uma vez que este setor é dos que mais contribui para a pegada ecológica. O impacto do betão no ambiente é um tema bastante debatido pela comunidade científica, com diversas publicações reportando o desenvolvimento de soluções inovadoras e viáveis para a sua redução. Uma estratégia passa por reduzir a quantidade de clínquer do betão, diminuindo assim diretamente a quantidade produzida. Outra alternativa é a reciclagem do betão, visando reaproveitar resíduos provenientes de demolições para a produção de betão. Neste âmbito, muitos autores têm estudado a incorporação de agregados reciclados no betão [Shui *et al* (2008), Xinwei *et al* (2010), Yao & Wang (2014)]. No entanto, esta alternativa não resolve a redução das emissões de CO₂, uma vez que o cimento é o principal emissor. Outra possibilidade é a substituição, parcial ou total, do cimento Portland por cimento reciclado. Este é proveniente da

reativação das propriedades cimentícias de resíduos de cimento hidratado, através da sua desidratação [(Alonso & Fernandez (2004), Shui *et al* (2009), Serpell & Lopez (2013)]. De facto, algumas transformações químicas ocorrem na pasta hidratada a altas temperaturas que levam ao restabelecimento de compostos não hidratados com características cimentícias (Serpell & Lopez, 2013). Este processo explica a recuperação parcial de resistência em estruturas de betão danificadas devido ao fogo, quando curadas após o incêndio, como verificado por Poon *et al* (2001).

Para se atingirem os objetivos de baixas emissões de CO₂ é necessário mudar o paradigma tecnológico no que se refere à produção do cimento. Combustíveis alternativos, métodos de produção mais eficientes, substituições de clínquer ou cimentos alternativos e sistemas de captura e armazenamento de CO₂ são as estratégias prioritárias de futuro definidas pela indústria cimenteira (ATIC, 2019). Este trabalho tenta aprofundar o estudo atual na área de reciclagem de cimento, de maneira a utilizar cimento termoativado no fabrico de betões novos, sem afetar significativamente o seu desempenho mecânico e durabilidade.

2.2. CIMENTO PORTLAND NORMAL

O cimento é um material com propriedades de aderência e coesão, utilizado em betões, argamassas e pastas. O cimento Portland normal (CPN), também denominado por CEM I, é essencialmente constituído por clínquer e gesso, podendo ainda incorporar constituintes minoritários (Battagin & Battagin, 2017). O clínquer é obtido a partir da britagem e moagem de calcário e margas, seguido por tratamento térmico em forno rotativo a aproximadamente 1450 °C. As notações utilizadas na representação de constituintes do cimento está representado na Tabela 1, sendo que os principais constituintes do clínquer estão listados na Tabela 2.

Tabela 1 - Notações utilizadas em cimentos e respetivas notações químicas.

| Notação em cimentos | C | S | H | A | F | \bar{S} | \bar{C} |
|---------------------|-----|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|
| Notação química | CaO | SiO ₂ | H ₂ O | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ | CO ₃ |

Tabela 2 - Principais constituintes do clínquer.

| Designação | Fórmula Química | Teor (%) | Abreviatura |
|------------------------------|---|----------|-------------------|
| Silicato tricálcico | 3CaO.SiO ₂ | 40-60 | C ₃ S |
| Silicato Bicálcico | 2CaO.SiO ₂ | 20-40 | C ₂ S |
| Aluminato tricálcico | 3CaO.Al ₂ O ₃ | 5-15 | C ₃ A |
| Ferro-aluminato tetracálcico | 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ | 10-15 | C ₄ AF |

A transformação da matéria-prima no tratamento térmico ocorre em várias etapas que dependem da temperatura, nomeadamente:

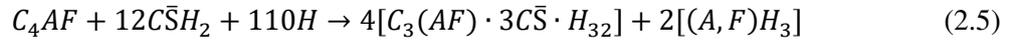
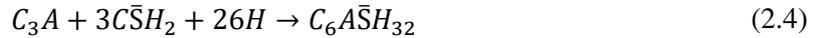
- Até 100 °C Evaporação da água livre;
- Até 450 °C Eliminação da água adsorvida;
- Entre 700-900 °C Formação de cal (CaO) e óxido de magnésio (MgO);
- Entre 900-1200 °C Formação de C₂S, C₃A e C₄AF;
- Acima dos 1260 °C Formação de fase líquida resultante de reação entre CaO, Al₂O₃ e Fe₂O₃;
- Entre 1260-1450 °C Formação de C₃S.

Entre os principais constituintes do clínquer (Tabela 2), os silicatos C₃S e C₂S são os responsáveis pela resistência do cimento quando hidratado. A hidratação do cimento ocorre após mistura com água, tendo início a sequência de reações químicas que conduzem a fenómenos de presa e endurecimento. O C₃S é o composto mais reativo e responsável pela maior resistência inicial (Taylor, 1997). A sua hidratação promove a maior libertação de hidróxido de cálcio (CH) durante a hidratação (Equação 2.1), importante na rigidez da mistura. A reação de hidratação do C₂S (Equação 2.2) é similar à do C₃S. No entanto a correspondente velocidade de hidratação é bastante mais lenta e desta forma importante para a resistência mecânica do cimento desenvolvida a longo prazo (Sousa Coutinho, 1998).



As reações dos aluminatos C₃A e C₄AF são pouco relevantes para o desenvolvimento de resistência do cimento. No entanto, estes compostos atuam como fundentes durante a produção de clínquer, resultando na formação de fase líquida a menor temperatura (Sousa Coutinho, 1998).

Por outro lado, as correspondentes reações de hidratação são muito rápidas e exotérmicas, consumindo grande quantidade de água, e são por isso indesejadas. A adição de gesso (C \bar{S} H₂) no clínquer (3-4 %) tem por objetivo evitar estas reações, originando em seu lugar a formação de fases AFt, que constituem uma barreira à continuação da reação dos aluminatos com água (Taylor, 1997). Assim, na presença de gesso a reação de hidratação do C₃A (equação 2.3) é substituída pela reação (2.4), com a formação de etringite (C₆A \bar{S} H₃₂). A hidratação de C₄AF é substituída pela reação (2.5).



2.3 TRATAMENTO TÉRMICO

A reciclagem de cimento tem maior interesse a partir de resíduos de betões e argamassas, que são os matérias de base cimentícia correntes na construção. No entanto, apesar dos esforços recentes de investigação ainda não existe uma metodologia eficiente e expedita que permita a separação dos vários constituintes do betão (Cariço *et al*, 2020). Nesse sentido, grande parte dos trabalhos de investigação, como o do presente estudo, tem considerado a termoativação a partir de pastas. A reciclagem de cimento a partir de pastas, por termoativação, consta de 3 etapas principais, conforme se descrevem em seguida [Shui *et al* (2009), Serpell & Lopez (2013), Balduco *et al* (2017)].

A primeira etapa consiste na produção da pasta de origem, geralmente composta por cimento Portland normal (CPN). Esta pasta (PCPN) deverá ser suficientemente hidratada, à semelhança do que acontece em betões correntes. Neste âmbito, Shui *et al* (2009) produziram pasta de origem misturando CPN com água com razão a/c de 0,5. Provetes produzidos a partir dessa pasta foram curados em câmara húmida durante 30 dias. Serpell & Lopez (2013) testaram valores de a/c de 0,35 e 0,5 produzidas com água destilada. Após 24 horas em câmara húmida, os provetes produzidos foram imersos em água a 23 °C, durante 28 dias. Por sua vez, Balduco *et al* (2017) consideraram pastas de origem com CPN e 62 % de escórias.

Após hidratação durante um período suficientemente longo, tem lugar a etapa de fragmentação das pastas de origem por britagem e moagem. Serpell & Lopez (2013) britaram os provetes obtendo fragmentos com granulometria inferior a 40 mm, que foram secos em forno a 105 °C até supressão da hidratação. Os fragmentos foram armazenados ainda quentes em barricas de plástico seladas, de modo a impedir hidratação posterior. Seguiu-se a moagem a seco em moinho vibratório de 600 W durante 10 minutos, obtendo fragmentos de granulometria inferior. Para obtenção de amostras mais finas a moagem decorreu durante um período adicional de 20 minutos. A pasta de origem em pó foi preservada em barricas seladas. Balduco *et al* (2017) obtiveram um cimento hidratado abaixo de granulometria inferior a 150 µm, enquanto Shui *et al* (2009) obtiveram material de granulometria inferior a 75 µm após utilização de moinho de bolas e peneiração. A britagem e moagem são importantes na medida em que quanto menor for a granulometria do cimento maior é a superfície específica do mesmo, responsável pelo aumento da reatividade, hidratação e resistência mecânica em pastas (Marchon & Flatt, 2016).

A etapa de termoativação do cimento, consiste no aquecimento da pasta de origem moída em forno, resultando na obtenção de cimento reciclado (CR). O ciclo térmico de tratamento (Figura 3) caracteriza-se pela velocidade de aquecimento até à temperatura de tratamento, tempo de residência, e velocidade de arrefecimento até à temperatura ambiente. Em geral, na literatura consultada, o tempo de residência não varia das 2-2,5 horas [Shui *et al* (2009), Vyšvařil *et al* (2014), Serpell & Zunino (2017)]. Contudo, Wang *et al* (2018) termoativaram o CR com um tempo de residência de 8 horas (aproximadamente 4 vezes superior aos restantes autores) e obtiveram melhores resistências a temperaturas inferiores. Segundo Serpell & Zunino (2017) a temperatura de ativação é o parâmetro mais determinante para o calor de hidratação e resistência mecânica desenvolvida pelas pastas obtidas a partir de determinado CR e tem sido estudada por vários autores, sendo também um dos objetivos principais desta dissertação. No processo de termoativação ocorre a desidratação das fases de hidratação referidas no capítulo anterior. O CPN ao ser desidratado recupera silicatos de cálcio e gera grande quantidade de cal livre. É ainda comum apresentar fases anidras provenientes da pasta de origem (Shui *et al*, 2009).

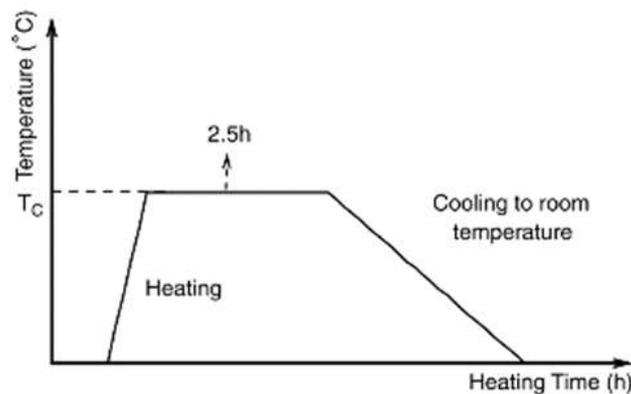


Figura 3: Representação esquemática do ciclo térmico de termoativação de cimentos (Shui *et al*, 2009).

Shui *et al* (2009) submeteu a pasta de CPN moída a termoativação a temperaturas entre os 300 e 900 °C. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min e o tempo de residência de 2h30min. O arrefecimento foi lento, dentro do forno, até à temperatura ambiente. Após arrefecimento, o material foi armazenado em sacos de plástico selados hermeticamente. Serpell & Lopez (2013) utilizaram uma mufla elétrica e desidrataram as pastas a 700, 750 e 800 °C, com tempo de residência de 1h30min e arrefecimento lento até 300 °C. Os materiais produzidos foram armazenados a quente em recipientes de vidro selados. Baldusco *et al* (2017) realizaram um arrefecimento rápido utilizando um ventilador.

A última etapa do processo é a produção das pastas de cimento reciclado. Estas pastas são produzidas através da reidratação do cimento termoativado após adição de água de mistura, sendo a relação *a/c* utilizada variável entre os diversos autores. Serpell & Lopez (2013) produziram pastas com razão *a/c* de 0,7, mantendo-as durante 24h em câmara húmida a 23 °C e 100 % HR. Depois de desmoldados, os provetes foram imersos em água a 23 °C até serem testados, à idade de 7, 28 e 90 dias. Shui *et al* (2009) produziram pastas com *a/c* variável, em função da quantidade de água necessária para a obtenção de consistência normal. Baldusco *et al* (2017) reduziu a relação *a/c* de 0,85 para 0,6 através da adição de um 1 % de policarboxilato, de modo a obter pastas com *a/c* fixo.

2.4. EXIGÊNCIA DE ÁGUA E TEMPO DE PRESA DE PASTAS COM CIMENTO RECICLADO

Os cimentos termoativados requerem elevada quantidade de água para atingirem a consistência de pasta normal (Serpell & Lopez, 2015). Este fenômeno resulta, em parte, da reação fortemente exotérmica entre a cal livre e a água de mistura, que não só consome parte da água disponível como, ao aumentar a temperatura do sistema, promove a sua evaporação (Shui *et al*, 2009). A maior exigência de água é ainda atribuída à maior superfície específica e natureza porosa das partículas do CR. A necessidade de relações a/c elevadas na produção de pastas e argamassas com cimento termoativado para obtenção de espalhamento normal e correspondente compactação traduz-se em resistências inferiores e tempos de presa ligeiramente mais elevados (Serpell & Zunino, 2017). Na Tabela 3 mostram-se os resultados obtidos a este respeito por Vyšvařil *et al* (2014). Estes autores estudaram pastas preparadas a partir de cimentos termoativados entre 200 e 1200 °C indicando a respetiva relação a/c para consistência normal e os tempos de presa.

Tabela 3 – Valores da relação a/c e de tempos de presa para pastas de CR e de CPN (Vyšvařil *et al*, 2014).

| Temperatura de termoativação | Relação a/c | Tempo inicial de presa (min) | Tempo inicial de presa (min) |
|------------------------------|-------------|------------------------------|------------------------------|
| 200 °C | 0,70 | 350 | 515 |
| 400 °C | 0,75 | 385 | 570 |
| 600 °C | 0,75 | 160 | 375 |
| 800 °C | 0,90 | 11 | 24 |
| 1000 °C | 0,60 | 21 | 420 |
| 1200 °C | 0,40 | 340 | >720 |

Segundo Shui *et al* (2009) os tempos de presa das pastas termoativadas tendem a diminuir com tendência parabólica com o aumento da temperatura de termoativação, apresentando tempos de presa menores do que os das pastas de CPN. Estes autores obtiveram tempos de início e fim de presa de respetivamente 42 e 79 minutos para pastas preparadas a partir de cimento termoativado a 300 °C. Observaram ainda uma redução destes tempos em 63 e 36 % para cimento termoativado a 800 °C. Os baixos tempos de presa face ao CPN são atribuídos à maior reatividade destes cimentos de maior área superficial.

Yu & Shui (2014) estudaram a introdução de adições nas pastas de CR e concluíram que o aumento de percentagem de cinzas volantes faz diminuir linearmente a relação a/c, necessária para obtenção de consistência normal. Verificaram ainda que, quanto maior a quantidade de cinzas, maior é o tempo de presa. Na produção de pastas de cimento termoativado a 650 °C com 65 % de cinzas volantes e superplastificante, são obtidos tempos de início e fim de presa de 92 e 179 minutos, respetivamente, aproximando-se de valores de pastas de CPN.

2.5. DESEMPENHO MECÂNICO DE PASTAS PRODUZIDAS A PARTIR DE CIMENTO RECICLADO

Serpell & Lopez (2013) analisaram a resistência à compressão de pastas com 100 % CR, tendo obtido resistências inferiores à de pastas de referência com CPN. Outros autores demonstram que é possível produzir pastas a partir de 100 % de cimento reciclado com resistências pelo menos superiores às obtidas em pastas de cal hidráulica [Shui *et al* (2009), Angulo *et al* (2015), Bogas *et al* (2019)]. Valores superiores a 15-20 MPa aos 28 dias para pastas com *a/c* superior a 0,5 são referidos por vários autores [Balduco *et al* (2017), Carriço *et al* (2020), Serpell & Zunino (2017), Wang *et al* (2018)].

Shui *et al* (2009) constatam, inclusivamente, que o ganho de resistência das pastas de CR é idêntico ao de pastas de CPN nas idades iniciais, até 7 dias. Contudo, segundo os autores, a resistência das pastas de CR aos 28 dias foram 40 % inferiores às das pastas com CPN. A mesma tendência foi observada por outros autores [Balduco *et al* (2017), Carriço *et al* (2020)].

Shui *et al* (2009) demonstraram que a capacidade cimentícia de pastas de CR dependem da temperatura de termoativação, tendo os autores reportado uma temperatura ótima de desidratação de 800 °C. Pastas preparadas a partir de CR termoativado a essa temperatura, com *a/c* de 0,64, alcançaram valores de resistência à compressão de 19,5 MPa aos 28 dias. Porém, em condições semelhantes, Vyšvařil *et al* (2014) obtiveram 16,5 MPa em pastas de CR produzidas com um *a/c* de 0,75. Esta diferença pode estar relacionada com a maior relação *a/c*.

Serpell & Zunino (2017) ao produzirem pasta de CR tratado a 755 °C obtiveram uma resistência à compressão de 31,2 MPa. Embora as condições da pasta de CR sejam idênticas a Shui *et al* (2009) e Vyšvařil *et al* (2014), os autores defendem que o polimorfo de C₂S reativo (α' -C₂S) formado àquelas temperaturas é responsável pelo maior ganho de resistência após reidratação. Para temperaturas superiores é formado o polimorfo de C₂S menos reativo (β -C₂S) que ao reduzir a reatividade do CR reduz a resistência mecânica.

Balduco *et al* (2017) produziram pasta de CR termoativado a 500 °C com *a/c* de 0,6 obtendo valores de resistência de 18 MPa e 26,5 MPa aos 28 dias para a pasta de CR e de CPN, respetivamente. Concluíram assim que com cerca de 33 % da energia que seria necessária para atingir a temperatura de 1500 °C requerida para a formação do CPN, é possível obter CR que resultam em pastas com 68 % da resistência das pastas convencionais. No entanto, Wang *et al* (2018) ao produzir uma pasta de CR termoativado a 450 °C com *a/c* de 0,55 obteve uma resistência à compressão de 32,3 MPa. Os autores registaram apenas uma descida de 15% face à resistência à compressão da pasta de CPN de igual composição. Comparando os resultados obtidos anteriormente por Balduco *et al* (2017), é possível que esta diferença de resistência esteja associada ao tempo de residência do CR durante a termoativação, uma vez que em vez de 2 horas, Wang *et al* (2018) adotaram um tempo de residência de 8 horas.

Alguns autores estudaram a incorporação de adições minerais com o objetivo de aumentar o desempenho das pastas, incluindo cinzas volantes, sílica fumo e escórias. Outros aspetos como a proporção da quantidade de CR e CPN também foram estudados na literatura. Shui *et al* (2008) estudaram a adição de cinzas volantes (20%) em agregados finos de betão termoativado, concluindo que melhoram a trabalhabilidade e adesão, aceleram o processo de hidratação e aumentam a resistência mecânica. A adição de 5 % de CPN à anterior mistura (CR + cinzas volantes + CPN) melhora a reidratação da pasta e consequentemente aumenta a sua resistência.

Serpell & Lopez (2015) produziram argamassas preparadas a partir de CR tratado a 800 °C com 40 % de sílica-fumo e alcançaram valores de resistência à compressão de 23 MPa aos 28 dias e 39 MPa aos 90 dias. Os autores descreveram a baixa fluidez como sendo o maior problema associado a esta mistura.

Yu & Shui (2013) estudaram a adição de CR em CPN obtendo um material cimentício com valores de resistência à compressão de 73,71 MPa aos 28 dias com 9,97 % de CR (CPN + 9,97%CR). Para melhorar a dispersão do CR recorreram a ultrassonicação (frequência: 20 Hz; temperatura: 20 °C). Yu & Shui (2014) produziram pastas de CPN com adições de até 15 % de CR dispersado e atingiram a resistência à compressão máxima de 89,1MPa aos 28 dias para a adição de 5 % de CR dispersado (CPN + 5%CR_{dispersado}), superior à pasta de CPN sem adição de CR dispersado, que obteve uma resistência de 56,2 MPa. Neste caso os autores não desenvolveram um CR como um substituto do CPN, mas sim como uma adição.

Resumidamente, de acordo com o reportado na literatura têm sido atingidas temperaturas de otimização entre 450 e 800 °C. Carriço *et al* (2020) explica que para temperaturas de tratamento inferiores a 500 °C o ganho de resistência é proveniente da reidratação parcial dos produtos de hidratação desidratados, uma vez que nestas temperaturas o C-S-H e o CH ainda não foram desidratadas completamente. Para temperaturas superiores, as fases do cimento estão quase totalmente desidratadas fazendo depender o grau de hidratação das mesmas na reatividade do cimento. Assim, continuam os estudos, como é o caso do realizado no presente trabalho, que visam analisar temperaturas ótimas de tratamento do CR.

2.5. RESULTADOS DE TERMOGRAVIMETRIA

A Termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica extremamente útil para o estudo de materiais cimentícios. Esta técnica permite identificar e quantificar fenómenos químicos associados a perda de massa (por exemplo, desidratação e decarbonatação) e ganho de massa (por exemplo, carbonatação e oxidação) em função da temperatura. Esta análise é realizada para gamas de temperatura até 1100 °C. Angulo *et al* (2015) dividem a termogravimetria de cimentos hidratados em quatro regiões principais de variação mássica:

Até 330 °C ocorre perda de massa resultante da desidratação de etringite (95 °C), C-S-H (120 °C) e Afm (180 °C). Nos cimentos anidros não se observa a degradação da etringite e Afm, apenas a redução progressiva da quantidade de água associada aos eventuais produtos pré-hidratados. Segundo Wang *et al* (2018), cimentos termoativados a 120 °C ainda contêm uma quantidade significativa de água de ligação, correspondente a perda de massa entre os 100 e 200 °C.

A segunda região de perda de massa, entre 330 e 430 °C, está relacionada com a desidratação da brucite (Mg(OH)₂). Esta fase só está presente em cimentos hidratados e cimentos termoativados abaixo de 300 °C.

Entre 430 e 550 °C tem lugar a perda de massa relacionada com a desidratação da portlandite (Ca(OH)₂). Esta fase só é claramente observada em cimentos hidratados e em cimentos termoativados até 300 °C.

Finalmente, acima dos 550 °C a perda de massa observada resulta da descarbonatação da calcite (CaCO₃). Segundo Wang *et al* (2018), cimentos termoativados até 450 °C apresentam perda de massa significativa entre os 600 e 700 °C devido à liberação de CO₂ proveniente da decomposição da calcite existente nas pastas de origem. A Tabela 4 resume alguns dos principais eventos térmicos previstos durante o tratamento térmico do cimento hidratado.

Tabela 4 - Lista detalhada de eventos térmicos no aquecimento de cimentos hidratados.

| Eventos térmicos | Intervalo de temperaturas (°C) |
|---|---------------------------------------|
| Desidratação de C-S-H | 0-400 |
| Desidratação de etringite (AFt) | 70-140 |
| Desidratação de Afm | 185-200 |
| Desidratação da brucite – Mg(OH) ₂ | 330-430 |
| Desidratação da portlandite – Ca(OH) ₂ | 430-550 |
| Descarbonatação da calcite – CaCO ₃ | 550-900 |

Angulo *et al* (2015) concluíram que, com o aumento da temperatura de termoativação, ocorre uma perda gradual de massa de água do C-S-H. Nos CR tratados a 500-650 °C ocorre uma redução da portlandite responsável pela provável formação de elevadas quantidades de produtos cálcicos desidratados, que são facilmente reidratados na presença de humidade do ar. A termogravimetria de CR anidro e CR hidratado é semelhante uma vez que a perda de massa associada à desidratação de C-S-H, brucite e portlandite é parcialmente recuperada durante a reidratação, com exceção da etringite, que não é recuperada. Os resultados destes autores mostram que 91 % da massa de água do C-S-H é extraída durante a desidratação e apenas 85% da água foi recuperada durante a reidratação.

2.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As principais fases cristalinas observadas no cimento reciclado são a larnite (β -C₂S), CH, etringite, calcite (CaCO₃) e cal (CaO). Devido à sua baixa cristalinidade, é mais difícil identificar o C-S-H. Em comparação com as fases presentes do CPN hidratado, verifica-se o desaparecimento dos picos de difração correspondentes à etringite e C-S-H (em cimentos tratados a temperaturas superiores a 200 e 500 °C, respetivamente). Este desaparecimento é progressivo e depende da temperatura de termoativação. A diminuição de alguns picos de CH em número e intensidade também é observada para temperaturas superiores a 500 °C, devido à desidratação do CH, com formação de CaO (e aparecimento dos picos de difração correspondentes). Em cimentos tratados acima de 800 °C não são identificáveis picos de difração do CH (Shui *et al*, 2008).

Os resultados da análise por DRX de Wang *et al* (2018) mostram que cimentos termoativados a 120 e 450 °C contêm uma significativa quantidade de calcite. Os mesmos autores mostraram que em cimento tratado a 120 °C os C-S-H perdem água livre e surgem picos associados à difração de tobermorite e jenite, em boa

concordância com os resultados de outros autores [Richardson (2008), Taylor (1986)]. Após tratamento a 450 °C os picos associados a tobermorite diminuem em número e intensidade e verifica-se o alargamento dos picos correspondentes à jenite (indicando que o seu grau de desordem aumentou), devido à perda de água. Adicionalmente não foi identificado CaO, indicando que se converteu em calcite. Cimentos termoativados a 750 e 1100 °C contêm uma significativa quantidade de cal, identificável através da decomposição de calcite e de CH. Não foram identificados picos correspondentes à tobermorite em cimentos tratados a 750 e 1100 °C, surgindo wollastonite e larnite.

Vyšvařil *et al* (2014) constataram que após a termoativação de CPN, a etringite e os monossulfatos desaparecem. Acima de 400 °C ocorre uma diminuição em número e intensidade dos picos de portlandite, indicando a desidratação do CH com formação de cal. Para tratamentos acima de 800 °C não foram identificados picos de CH. Os picos correspondentes à calcite aumentaram em número e intensidade acima de 400 °C e desapareceram gradualmente a altas temperaturas, devido à decomposição da calcite em cal e CO₂. Acima de 800 °C é identificável a presença de mayenite (C₁₂A₇) proveniente da reação entre a cal e o Al₂O₃ e o aumento do número e intensidade dos picos correspondentes a C₂S e C₄AF.

Segundo o estudo de Serpell & Zunino (2017) apesar dos CR apresentarem uma fração de C₂S inicial que não reagiu, o ganho de resistência das pastas produzidas com cimento termoativado não pode ser apenas atribuído a esse C₂S inicial. A quantidade de C₂S das pastas termoativadas não é a mesma que o C₂S que não reagiu da pasta de origem, logo conclui-se que novos polimorfos de C₂S são formados durante a termoativação.

Shui *et al* (2008) concluíram que durante termoativação entre 200 e 450 °C, os materiais contêm na sua maioria C-S-H, CH, calcite, C₂S e fases amorfas desidratadas. No aquecimento no intervalo de temperaturas entre 450 e 580 °C, a cal coexiste com CH. No aquecimento entre 580 e 800 °C a fração de CaO aumenta continuamente, originada pela degradação de CH e de calcite. Acima de 800 °C a calcite e o CH são completamente transformados em CaO.

Angulo *et al* (2015) concluíram que a composição do CPN é similar à do CR. A água nos C-S-H é parcialmente recuperada nos CR, assim como a brucite (Mg(OH)₂) e a portlandite.

Segundo Shui *et al* (2008), as fases cristalinas (ou parcialmente cristalinas) maioritárias, observadas em difratogramas de CR hidratado são a etringite, C-S-H, C₂S, CH e calcite. Os mesmos autores referem que os produtos de hidratação iniciais podem ser recuperados no cimento após reidratação a 500 °C, incluindo C-S-H, etringite e CH.

2.7. MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO

A Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV) é uma técnica de análise visual importante na identificação de produtos de hidratação do cimento assim como da sua morfologia. Na Figura 4 apresentam-se as diferenças entre as microscopias de CPN e CR tratado a 450 °C por Wang *et al* (2018). É notório que a morfologia

do CR é menos regular e mais rugosa, com maior área superficial face ao CPN. Isso é responsável pela maior exigência de água do CR e pela menor trabalhabilidade das pastas com ele fabricadas.

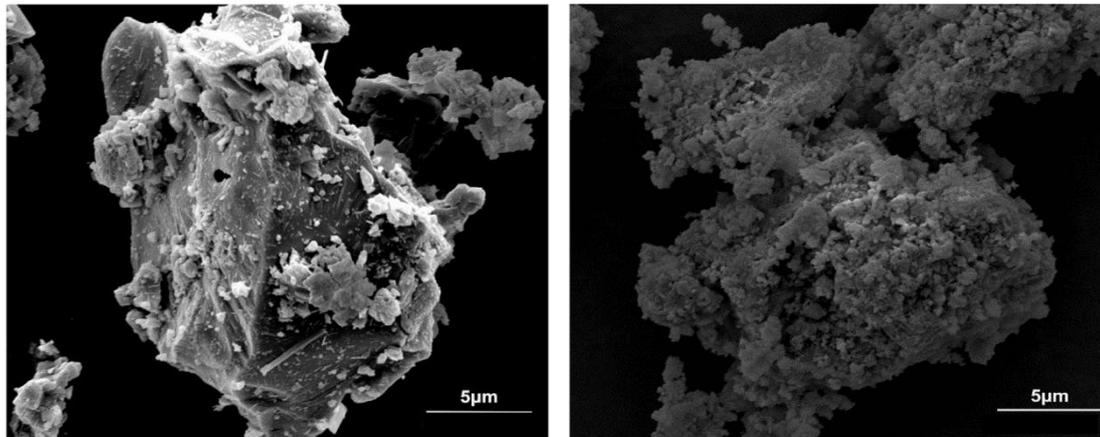


Figura 4: Microscopia de CPN (à esquerda) e CR (à direita) [Retirado de Wang *et al* (2018)].

Shui *et al* (2009) observaram a microestrutura de pastas de CPN com 3 e 7 dias, identificando a presença de CH em blocos regulares, agulhas de etringite e folhas de C-S-H. As agulhas de etringite são anexadas à estrutura dos C-S-H devido à microestrutura aderente que estes apresentam. Em pastas preparadas a partir de cimentos termoativados a 600 °C os autores identificaram conjuntos finos de C-S-H e agulhas de etringite nos interstícios das partículas de CR, além de pequenas formações de C-S-H em forma de “colmeias” sobre a superfície de CR. A dimensão destes produtos de reidratação foi inferior à dos mesmos produtos de hidratação formados em resultado da hidratação original. Adicionalmente, não foram perceptíveis diferenças entre a microestrutura da pasta de CR com 3 e com 7 dias, com as partículas de CR permanecendo separadas. Por outro lado, a capacidade de reidratação do CR manteve-se estável e regular após a reação inicial com a água.

Wang *et al* (2018) compararam pastas de CPN com pastas de CR termoativado a 450 °C. Na matriz da pasta de CPN é visível a presença de C-S-H na forma de gel, como é habitual na microestrutura de cimentos de reduzida idade. Por seu lado, na pasta preparada a partir de cimento tratado a 450 °C a matriz contém muitas nanopartículas com diâmetro inferior a 150 nm, que os autores sugerem corresponder a misturas de C-S-H e calcite. Nessa amostra foi ainda observada a formação de carboaluminato de cálcio, possivelmente com origem na reação da calcite com uma fase contendo alumínio, proveniente do C₃A da pasta original de CPN.

Baldusco *et al* (2017) observaram a microestrutura de cimento tratado a 500 °C e de pasta com 28 dias preparada a partir desse cimento. No cimento termoativado a 500°C, a água livre e a água quimicamente combinada é removida dos compostos hidratados, resultando no aparecimento de grande número de microfissuras e no aumento considerável da área superficial. Os autores sugerem que isso explica a elevada exigência de água necessária para a reidratação, uma vez toda a superfície exposta pela desidratação inclusivamente os poros internos do material, têm que ser molhados. A Figura 5 representa as diferenças entre os mesmos compostos cimentícios do CR anidro e hidratado. Na pasta preparada a partir de cimento tratado a 500 °C foram identificados os mesmos compostos que se formam geralmente numa pasta hidratada convencional (C-S-H, Aft, CH). Os autores descrevem que nas pastas de CR hidratadas as agulhas de Aft (etringite) distribuem-se entre a estrutura dos C-S-

H, resultando numa microestrutura heterogénea, aglomerada e menos densa. Como anteriormente referido por Shui *et al* (2009).

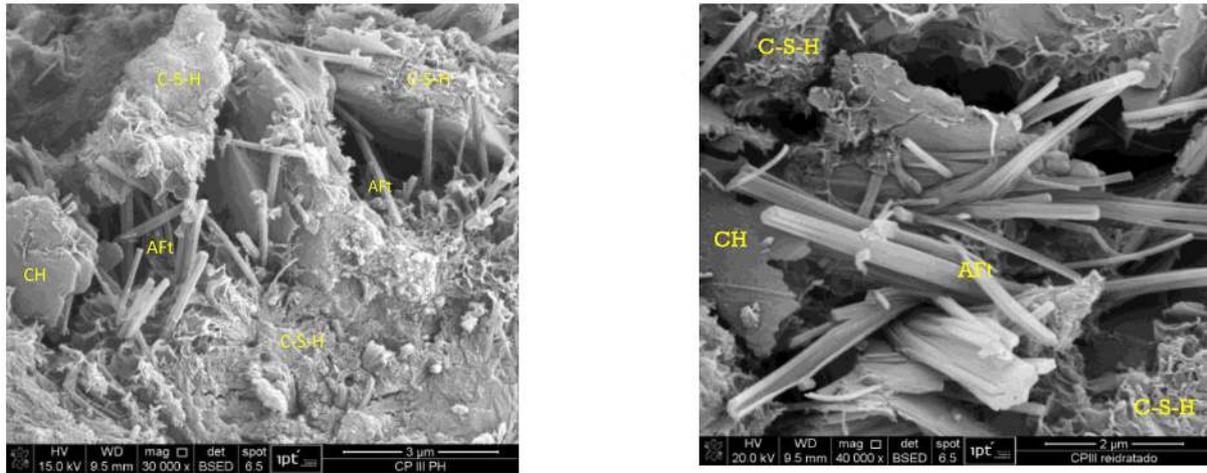


Figura 5: Micrografia de CR (à esquerda) e de CR hidratado (à direita) [Retirado de Baldusco *et al* (2017)].

Zhu *et al* (2018) observaram que as partículas da pasta de origem moída (CRNT) estão pouco interligadas, apenas se conectando num ponto, com grandes vazios entre as partículas de cimento. Identificaram principalmente C-S-H e algumas agulhas de etringite (Aft). Apesar de ter sido identificada portlandite (CH) por DRX, não foram observados cristais lamelares hexagonais no MEV como seria expectável. Os autores sugeriram que isto pode dever-se à alteração da geometria desses cristais durante o processo de moagem.

2.7. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A análise por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) explora as propriedades magnéticas de certos núcleos atômicos para determinar propriedades físicas ou químicas dos átomos ou moléculas nos quais eles estão contidos. Na presença de um campo magnético, núcleos ativos à RMN (tais como ^1H , ^{13}C ou ^{29}Si) absorvem radiação eletromagnética a uma frequência característica do isótopo, com deslocamento químico da frequência de ressonância (δ) dos núcleos na amostra. A RMN é uma ferramenta importante na análise de cimentos, fornecendo informações sobre a evolução da estrutura e estado de reação das fases presentes com o aumento da temperatura do tratamento, independentemente do seu grau de cristalinidade. No estudo de cimentos o ^{29}Si é o isótopo mais utilizado, permitindo a identificação de fases como o C_3S , C_2S e C-S-H (Walkley & Provis, 2019). As posições do $\delta(^{29}\text{Si})$ apresentadas no espectro RMN de um material cimentício estão relacionadas com a conectividade (n) do tetraedro SiO_4 em ressonância (Q). Nos espectros de cimentos podem ser identificados quatro posições (Alonso & Fernandez, 2004), correspondentes a Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 (Figura 6). Q^0 refere-se a uma fase em que o tetraedro fundamental dos silicatos não estabelece ligações (monómero), correspondendo à presença de C_3S , C_2S e nesossilicatos (SiO_4^{4-}). Q^1 representa a existência de um grupo terminal ligado ao tetraedro de referência (formação de dímero de silicatos), indicando o estágio inicial da polimerização do C-S-H. Q^2 , Q^3 e Q^4 correspondem ao crescimento da cadeia de C-S-H (polimerização): primeiro com presença de um grupo intermédio entre o tetraedro

de referência e o grupo terminal (Q^2), seguindo-se a ramificação da cadeia (Q^3) e a eventual formação de uma rede tridimensional de tetraedros interligados, que não é comum em pastas de CPN.

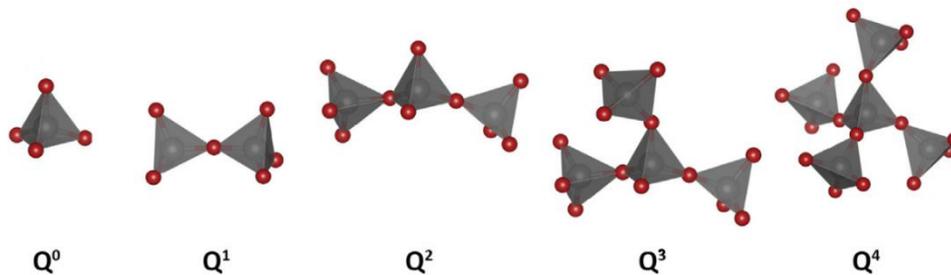


Figura 6: Evolução da polimerização do tetraedro da sílica em fases silicatadas na análise por RMN [Retirado de Walkley & Provis (2019)].

Shui *et al* (2009) utilizaram RMN para confirmar que os produtos de hidratação iniciais eram recuperados após a mistura de CR com água. O espectro obtido apresentava picos em $\delta(^{29}\text{Si})$ correspondentes a Q^1 e Q^2 , confirmando que as fases C-S-H presentes correspondem a cadeias de tetraedros e encontram-se, portanto, polimerizadas.

Alonso & Fernandez (2004) analisaram espectros de RMN de cimentos termoativados a 100 e 200 °C, concluindo que nesse intervalo de temperatura a água presente nos poros é libertada, ocorrendo a progressiva decomposição dos C-S-H. O CPN hidratado apresenta 3 picos, Q^0 , Q^1 e Q^2 . No cimento tratado a 200 °C observaram a redução da intensidade dos picos Q^1 e Q^2 , acompanhada pela formação de um novo nesossilicato Q^0 . O cimento tratado a 450 °C deixa de apresentar o pico Q^2 , sugerindo a despolimerização dos silicatos e, em comparação com o cimento tratado a 200 °C, apresenta um novo pico Q^1 . O cimento tratado a 750 °C apresenta completa transformação dos C-S-H, com desaparecimento dos picos Q^1 e Q^2 . Os autores identificaram dois picos Q^0 , um correspondente a C_2S proveniente do cimento inicial, e outro a um nesossilicato. Os autores observaram que o Q^0 inicial do cimento tratado a 750 °C permaneceu igual após hidratação a 28 dias. O nesossilicato Q^0 que se tinha formado no cimento termoativado a 750 °C transformou-se novamente em Q^1 e Q^2 , demonstrando o desenvolvimento de C-S-H.

Shui *et al* (2009) verificaram que a altas temperaturas de 450 e 750 °C os espectros Q^2 e Q^1 desaparecem gradualmente e são substituídos pelo novo dímero e monómero de Q_N^1 e Q_N^0 . Durante a despolimerização térmica, a superfície específica das fases desidratadas dos cimentos termoativados devem aumentar progressivamente devido a microfissuras e mudanças estruturais.

2.8. POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO

A Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM) é uma das técnicas mais usadas na análise microestrutural de pastas. Esta técnica baseia-se na intrusão progressiva de mercúrio nos poros em função do aumento da pressão.

Na execução da análise PIM é necessária a extração total da água intersticial, que em produtos cimentícios é comum danificar a microestrutura (Berodier *et al*, 2016). Apesar de ser uma técnica importante, os autores referem que apresenta várias limitações como: assumir que os poros são cilíndricos; contabilização apenas dos poros ligados ao exterior; medição do tamanho das entradas dos poros e não dos seus volumes.

Não existem praticamente trabalhos que consideram a análise quantitativa microestrutural de pastas produzidas com CR. Vyšvařil *et al* (2014) verificaram, através da análise PIM, que a distribuição de poros foi aproximadamente a mesma até aos 800 °C (200, 400, 600, 800 °C). A pasta com maior porosidade foi produzida com CR tratado a 800 °C, que deverá resultar de ter sido produzida com maior *a/c*.

A porosidade total aumenta com a temperatura de termoativação até aos 800 °C, que é devido à libertação da água e de CO₂. A partir dos 800 °C ocorre uma diminuição da porosidade total, aparentemente devido à mudança dos componentes estruturais e da sinterização parcial das pastas (Vyšvařil *et al*, 2014). A porosidade total é diretamente proporcional à relação *a/c* com exceção da pasta de cimento termoativado a 1200 °C, que aumentou a porosidade apesar de apresentar um *a/c* baixo.

2.9. CALORIMETRIA ISOTÉRMICA

A calorimetria isotérmica (CI) permite estudar a evolução da libertação de Calor do cimento após a sua reação com a água, avaliando a reatividade do cimento durante o processo de hidratação.

Wang *et al* (2018) compararam os resultados de calorimetria obtidos em pastas de CPN e CR (tratados a 120, 450, 750 e 1100 °C). Nas primeiras 1-2 horas os cimentos tratados a 450, 750 e 1100 °C apresentaram uma taxa de libertação de Calor superior à pasta de CPN, mas uma taxa de libertação inferior após esse período. A taxa de libertação dos cimentos das 2 às 72 horas foi superior nos CPN, seguido do CR tratado a 450 °C, 750 °C, 120 °C e por fim a 1100 °C. Até às 10 horas, apenas o cimento tratado a 120 °C apresentava uma libertação acumulativa de Calor inferior ao CPN. Após 20 horas, o CPN foi o cimento com maior libertação de Calor acumulativo até à duração máxima estudada de 72 horas. Apenas os CR termoativados entre 450 e 750 °C demonstraram uma boa reatividade. O CR tratado a 120 °C não apresenta uma temperatura de termoativação suficiente para permitir a desidratação do C-S-H e no CR tratado a 1100 °C, a temperatura foi demasiado alta, formando-se compostos não reativos. A elevada taxa de Calor inicial verificada para o CR tratado a 1100 °C foi justificado pela presença de CaO (não existente no CR tratado a 120 °C). O CR tratado a 450 °C foi o mais reativo entre os restantes CR. Segundo os autores, isso é justificado pela presença de tobermorite e jenite desidratadas, que podem ser altamente reativas com a água.

3. CAMPANHA EXPERIMENTAL

No presente capítulo apresenta-se a campanha experimental conduzida no presente trabalho, de modo a cumprir os objetivos definidos no capítulo 1. Inicialmente procede-se a uma breve descrição da campanha experimental realizada e posteriormente abordam-se os materiais, processos de produção e ensaios realizados ao longo do presente trabalho.

A campanha experimental foi essencialmente realizada no Laboratório de Construção (LC) e no Laboratório de Mineralogia e Petrologia do Instituto Superior Técnico (LAMPISIT) do Departamento de Engenharia Civil Arquitetura e Georrecursos (DeCivil) do Instituto Superior Técnico (IST).

3.1. DESCRIÇÃO DA CAMPANHA EXPERIMENTAL

A campanha experimental tem como objetivo analisar a hidratação, morfologia e microestrutura de pastas de cimento reciclado, para diferentes temperaturas de termoativação. A campanha desenvolveu-se em 4 etapas principais resumidas nos próximos parágrafos.

A primeira etapa referiu-se à produção da pasta de origem, que posteriormente foi utilizada no fabrico do cimento reciclado (CR). Esta pasta de origem foi hidratada durante um período suficientemente longo de modo a obter detritos cimentícios representativos do que se pode encontrar em resíduos de construção e demolição.

Numa segunda fase procedeu-se ao tratamento dos resíduos provenientes da pasta de origem, envolvendo processos físicos e mecânicos de britagem, moagem e crivagem. Nesta fase obteve-se uma fração cimentícia hidratada, ainda não sujeita a tratamento térmico, a que se designa cimento reciclado não tratado (CRNT).

A terceira etapa envolveu a termoativação da fração cimentícia obtida na fase anterior, de modo a se atingir o cimento reciclado (CR). Para tal, foram consideradas diferentes temperaturas de termoativação, entre 400 e 900 °C, visando perceber a sua influência nas características finais do CR.

Finalmente, numa última etapa, foram produzidas e caracterizadas pastas de CR no estado fresco e endurecido, envolvendo ensaios de acompanhamento do desenvolvimento da hidratação, fases formadas e microestrutura, bem como de resistência mecânica. Em simultâneo, caracterizaram-se também pastas produzidas apenas com cimento Portland normal (CPN), para efeitos de comparação.

3.2. PRODUÇÃO DA PASTA DE ORIGEM

De modo a facilitar a análise e aumentar o rendimento de produção, os provetes de origem que serviram de base à produção do cimento reciclado foram produzidos apenas com pasta. Desse modo, evita-se um processo difícil e demorado de separação do agregado e fração cimentícia no betão, que apenas durante a realização desta dissertação, no âmbito de um estudo paralelo a este trabalho, foi possível atingir com sucesso no DeCivil, através da patente A116130 (2020).

De qualquer forma, tendo em consideração o objetivo deste trabalho, e tal como realizado por outros autores [Shui *et al* (2009), Serpell & Lopez (2015), Wang *et al* (2018)], faz mais sentido desenvolver os estudos de caracterização morfológica e microestrutural sobre cimentos reciclados obtidos a partir de pastas puras e bem conhecidas de CPN.

3.2.1. CIMENTO DE ORIGEM

O cimento de origem foi um cimento Portland CEM I 42,5 R proveniente da SECIL - Companhia Geral de Cal e Cimento S.A. em outão, cujas principais propriedades químicas, físicas e mecânicas se apresentam na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades do cimento de origem

| Parâmetros | CEM I 42,5 R | |
|--|---------------------|-------|
| Massa volúmica (g/cm ³) | 3,07 | |
| Superfície específica mássica de Blaine (cm ² /g) | 4437 | |
| Resíduo de penetração 45µm (%) | 6,80 | |
| Resistência à compressão da argamassa de referência (MPa) | 1 dia | 16,80 |
| | 2 dias | 28,80 |
| | 7 dias | 43,60 |
| | 28 dias | 57,00 |
| Expansão (mm) | 1,00 | |
| SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (%) | 19,64 + 5,34 + 3,05 | |
| CaO + MgO (%) | 62,80 + 1,80 | |
| CaO livre + MgO (%) | 0,7 + 0,9 | |
| Tempo de presa (min) | início | 170 |
| | fim | 280 |

3.2.2. PRODUÇÃO DE PROVETES E CARACTERIZAÇÃO DA PASTA DE ORIGEM ENDURECIDA

A pasta de cimento de origem foi produzida com uma relação a/c de 0,55 num recipiente de 40 L com o auxílio de uma varinha misturadora industrial (Figura 7). Após a mistura, procedeu-se à moldagem de vários provetes cilíndricos que foram mantidos em câmara húmida num regime de 20 °C e humidade relativa de 95 % durante 90 dias. Em paralelo foram também moldados provetes cúbicos de 15 cm de aresta para caracterização da resistência à compressão aos 28 dias, tendo-se obtido um valor médio de 41,1 MPa.



Figura 7: Produção de pastas de origem (à esquerda) e provetes endurecidos de pasta de origem (à direita).

3.3. BRITAGEM, MOAGEM E CRIVAGEM DOS PROVETES DE PASTA DE ORIGEM

Tal como referido, após 90 dias de idade, os provetes de origem foram sujeitos a processos mecânicos de britagem e moagem, de modo a ser atingido um grau de finura próximo do CPN (média de 5-30 μm).

3.3.1. BRITAGEM DA PASTA DE ORIGEM

Numa primeira fase, a pasta de cimento endurecida foi sujeita a uma britagem primária numa britadeira de maxilas com uma abertura na base de aproximadamente 7 cm (Figura 8). Esta britadeira encontrava-se no Laboratório de Construção do DeCivil do IST. O material britado foi reservado em sacos de plástico e levado para o LAMPIST, onde se procedeu a uma britagem secundária com recurso a uma britadeira de maxilas de menor dimensão (Figura 9), com abertura na base de aproximadamente 2 cm.

Após as duas primeiras fases de britagem, o material de granulometria maioritariamente inferior a 8 mm foi sujeito a duas passagens no moinho de rolos de modo a apresentar uma granulometria maioritariamente inferior a 2 mm (Figura 10). Desse modo, conseguiu-se um material suficientemente fino, de modo a aumentar o rendimento e diminuir o tempo de processamento da fase seguinte relativa à moagem da pasta de origem.

Na Tabela 6 apresenta-se a análise granulométrica do resíduo da pasta de cimento após as fases relativas à primeira e segunda britagem, assim como a britagem executada no moinho de rolos.

Tabela 6 - Análise granulométrica da Britagem

| Peneiro [mm] | | 31,5 | 22,4 | 16 | 12,5 | 8 | 6,3 | 4 | 2 | 1 | 0,5 | 0,25 | 0,125 | Base |
|--------------|---------------------|------|------|-----|------|-----|-----|----|----|----|-----|------|-------|------|
| % passa | Britagem primária | 100 | 94 | 76 | 61 | 41 | 34 | 22 | 14 | 8 | 4 | 2 | 1 | 0 |
| | Britagem secundária | 100 | 100 | 100 | 100 | 85 | 69 | 43 | 25 | 13 | 7 | 3 | 2 | 0 |
| | Moinho de rolos | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 92 | 60 | 30 | 15 | 8 | 4 | 0 |



Figura 8: Britadeira de maxilas do LC do DeCivil (à esquerda) e respectiva distribuição granulométrica da pasta de origem após britagem primária (à direita).



Figura 9: Britagem secundária na britadeira de maxilas do LAMPIST (à esquerda) e respectiva distribuição granulométrica da pasta de origem após britagem secundária (à direita).



Figura 10: Moinho de Rolos do LAMPIST (à esquerda) e respectiva distribuição granulométrica da pasta de origem após moinho de rolos (à direita).

3.3.2. MOAGEM DA PASTA DE ORIGEM

De modo a diminuir a dimensão das partículas para valores próximos dos obtidos no CPN, procedeu-se posteriormente à moagem em moinho de bolas horizontal (Figura 11). Para facilitar as condições de moagem e impedir a aglomeração do material, este foi previamente seco em estufa a 90 °C durante pelo menos 7 horas.

Para a moagem foi utilizada uma carga de 625 esferas de aço (76 kg) com 3 tamanhos distintos de 10, 20 e 30 mm, respetivamente (Tabela 7). Esta carga foi definida tendo em consideração a experiência adquirida em outros trabalhos [Neto (2019), Gouveia (2019)] e a realização de ensaios prévios de aferição.

Foram definidos 2 tempos de moagem, de 2h30 e 4h, de modo a analisar a influência deste parâmetro na qualidade da moagem. Na moagem de 4h, considerou-se um intervalo de 30 minutos entre períodos de 2h, de modo a não sobreaquecer demasiado o moinho. Verificou-se que o nível de moagem era pouco afetado para períodos de funcionamento mais longos, pelo que se optou por considerar 2h30. Na Tabela 8 apresenta-se a análise granulométrica do material após moagem, recorrendo a peneiração a seco. Neste caso, o material encontrava-se maioritariamente concentrado entre 0,5 e 0,125 mm.



Figura 11: Moinho de Bolas do LAMPIS (à esquerda) e respetiva carga de bolas utilizada no interior do moinho de bolas (à direita).

Tabela 7 - Carga utilizada no moinho de bolas

| | número de bolas | Massa [g/bola] | massa total [Kg] |
|-------------------------------|-----------------|----------------|------------------|
| Bolas grandes - 30 mm | 160 | 220 | 35,20 |
| Bolas médias - 25 mm | 277 | 105 | 29,09 |
| Bolas pequenas - 20 mm | 188 | 60 | 11,28 |
| TOTAL | 625 | - | 75,57 |

Tabela 8 - Análise granulométrica moinho bolas.

| Peneiro [mm] | 8 | 6,3 | 4 | 2 | 1 | 0,5 | 0,25 | 0,125 | 0,045 | Base |
|--------------|-----|-----|-----|----|----|-----|------|-------|-------|------|
| % passa | 100 | 100 | 100 | 99 | 99 | 97 | 51 | 7 | 1 | 0 |

3.3.3. CRIVAGEM DA PASTA DE ORIGEM

De modo a tornar a crivagem mais eficiente e permitir uma melhor análise da distribuição real da granulometria das partículas, foram realizadas crivagens a húmido (Figura 12). Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 9, confirmando-se que a moagem é efetiva para a produção de cimentos reciclados de dimensão inferior a 250 μm , uma vez que apenas 6 % não atingiram a granulometria desejada. No entanto, não é possível atingir os níveis de finura usuais dos CPN.



Figura 12: Crivagem a húmido (à esquerda) e aglomeração no interior dos crivos (à direita).

Tabela 9 - Crivagem a húmido do Moinho a 2h30.

| Peneiro | 250 μm | 125 μm | 45 μm | Fundo |
|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------|
| % passa | 94,0 | 78,3 | 55,0 | 0,0 |

Comparando os valores obtidos na análise granulométrica (Tabela 8) com a crivagem a húmido (Tabela 9) da pasta de origem moída, é notória a superior eficácia da crivagem a húmido. Ainda assim, por razões práticas não se adotou a crivagem húmida para a produção de cimento reciclado.

A crivagem a seco foi manual devido ao facto do material aglomerar e bloquear a rede dos peneiros quando agitado, fenómeno observado num agitador de peneiros automático, exigindo um consumo significativo de tempo. De modo a aumentar o rendimento, foi utilizado um disco plástico que ajudou a desagregar o material e a fazer com que este atravessasse a malha (Figura 13). Na Tabela 10 apresenta-se uma estimativa do rendimento de material obtido utilizando este processo, apresentando valores mais eficazes que a crivagem a húmido.

Tabela 10 - Rendimento da crivagem manual por tipo de finura

| Granulometria [mm] | Material passado [%] | Produção [min/Kg] | Rendimento [g/hora] |
|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| <0,250 | 97,9 | 55,6 | 1080 |



Figura 13: Peneiro, disco e espátula utilizados na crivagem manual.

3.4. PRODUÇÃO DOS CIMENTOS E PASTAS RECICLADAS

3.4.1. PRODUÇÃO DO CIMENTO RECICLADO

De modo a recuperar a capacidade de hidratação do cimento, O CRNT tem de passar por um processo de termoativação. Para tal, foram considerados dois tipos de fornos: O forno horizontal e o forno rotativo. Independentemente do tipo de forno, foi considerada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até à temperatura de tratamento de: 400, 450, 500, 600, 650, 700, 750, 800 e 900 °C. O tempo de residência no patamar de temperatura de tratamento foi de 3 horas. Em seguida, o forno é desligado e ocorre um arrefecimento lento do material dentro do forno até se atingirem temperaturas inferiores a 100 °C. Ao acabar todo este processo, o material já desidratado é armazenado hermeticamente num saco de plástico pronto para ser utilizado como cimento reciclado.

O forno horizontal foi utilizado apenas nos casos em que se pretendem temperaturas de tratamento superior a 700 °C, visto que para temperaturas superiores, associadas a elevada descarbonatação, o forno rotativo não permite uma exaustão eficaz dos gases gerados no seu interior.

De modo a controlar a curva de aquecimento e arrefecimento no forno horizontal, foram utilizados termopares do tipo K em diferentes locais do forno e colocados à superfície, no interior e no canto da fina camada de material a termoativar (Figura 15). As temperaturas foram registadas através de um data logger. Na Figura 14 apresentam-se as curvas térmicas obtidas na produção de CR700 para cada termopar dentro do forno, assim como a temperatura ambiente registada pelo data logger.

A curva térmica no interior do forno rotativo (Figura 17) foi também aferida com recurso a um termopar portátil ligado à torre de controlo do forno, ainda assim é notório que a curva térmica dentro do forno rotativo não é igual à estimada teoricamente, porém os resultados são satisfatórios (Figura 16). Como é fácil de perceber, garante-se uma melhor homogeneidade no forno rotativo, onde o material fica mais exposto a idênticas condições de aquecimento e arrefecimento. Cada fornada permite uma capacidade máxima de 6-7 kg de cimento. A rotação, de cerca de 2 rpm, foi definida de modo a permitir a movimentação e queda do material no interior do forno.

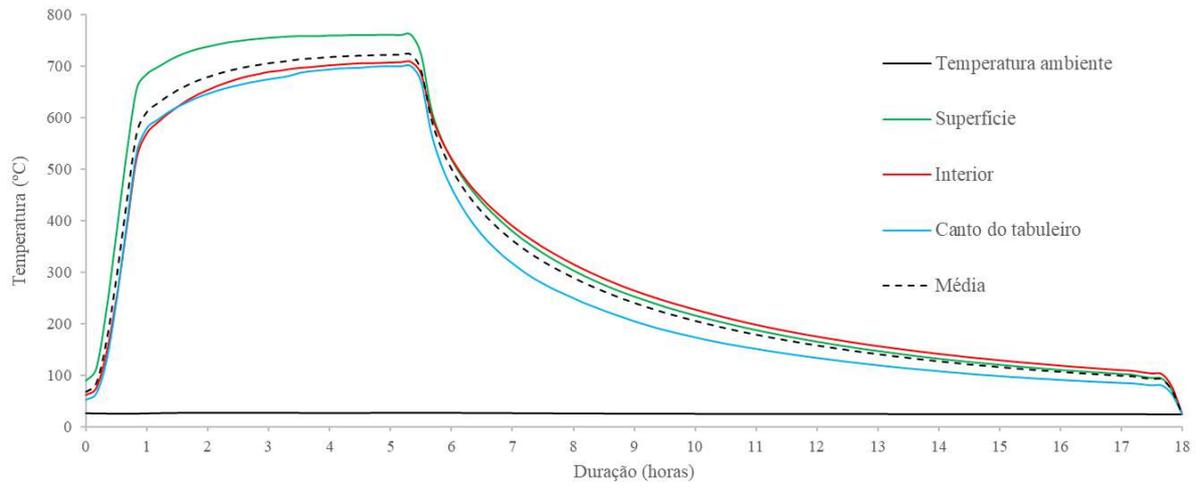


Figura 14: Curvas térmicas obtidas na termoativação a 700 °C no forno horizontal.



Figura 15: Forno horizontal de civil (à esquerda) e posicionamento dos termopares no interior do forno (à direita).

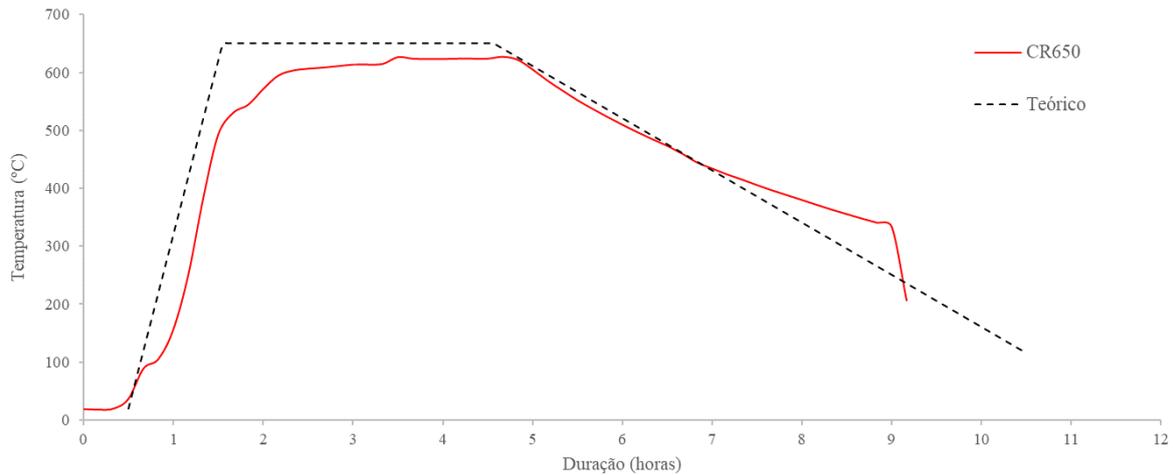


Figura 16: Curva térmica obtidas na termoativação a 650 °C no forno rotativo.



Figura 17: Forno rotativo localizado no LC de DeCivil.

3.4.2. PRODUÇÃO DE PASTAS

Para o presente trabalho foram produzidas pastas com incorporação de cimentos reciclados tratados a diferentes temperaturas, com o objetivo de analisar a influência deste parâmetro no comportamento dos cimentos reciclados. As pastas foram produzidas de modo a apresentarem consistência normal, de acordo com o definido na NP EN 196-3, o que implicou variações na relação a/c para diferentes temperaturas de tratamento do CR. Em paralelo foram produzidas duas pastas com apenas CPN (PCPN): uma de igual trabalhabilidade (consistência normal) e outra de igual relação a/c ao CR700 (PCPN_{0,72}). As diferentes composições analisadas são apresentadas no Capítulo 4.

As pastas foram produzidas numa misturadora com capacidade máxima de 2 litros (Figura 18), no entanto as pastas de CPN e de CR foram produzidas com diferentes procedimentos. Isto deve-se à diferença verificada na

homogeneização das pastas. Enquanto as pastas de CPN foram produzidas consoante a norma NP EN 196-3, as pastas de CR obtiveram o seguinte procedimento:

1. Adição de metade da água em velocidade lenta seguida de parte do cimento até começar a ganhar forma;
2. Misturar durante 90 segundos em velocidade rápida, pausa para raspar as paredes da misturadora e retornar à velocidade lenta;
3. Intercalar a adição de água e cimento de modo a garantir que a pasta se apresente sempre fluida até acabar o restante material;
4. Realizar o ensaio de consistência e caso a pasta não apresente a consistência normal (pouca fluidez), acrescentar 1 % de água e misturar em velocidade rápida durante 30 segundos;
5. Repetir o ponto anterior até ser obtida a consistência de pasta normal.

Cada amassadura permitiu a produção de 3 prismas com 160x40x40 mm. Após a mistura, as pastas foram ensaiadas no estado fresco, em termos de massa volúmica, espalhamento e tempo de presa.



Figura 18: Misturadora (à esquerda) e mistura de pasta de CR (à direita).

Para as várias composições foram moldados provetes prismáticos de 160x40x40 mm. Para tal, os moldes foram preenchidos em duas camadas de espessura idêntica, tendo-se procedido, para cada camada, à compactação através de 60 pancadas na mesa de compactação (Figura 19). Após a compactação e acabamento da superfície, os moldes foram cobertos com película plástica e deixados a curar no ambiente de laboratório durante 24 horas.

Para cada composição e idade de ensaio foram produzidos pelo menos 3 prismas de pasta, para serem ensaiados aos 3 e 28 dias de idade. Em algumas pastas de referência foram também produzidos provetes para serem ensaiados aos 1, 7 e 90 dias de idade (PCPN_{0,72}, PR600 e PR700).

Em geral, após 24 horas, os provetes foram desmoldados e colocados na câmara húmida, onde permaneceram até à idade de ensaio. No entanto, em pastas de CR de menor reatividade, como é o caso dos CR tratados acima de 800 °C e do cimento não tratado (CRNT), a desmoldagem ocorreu apenas após 48 horas.



Figura 19: Mesa de compactação (à esquerda) e cura de provetes em câmara húmida (à direita).

3.5. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Ao longo do presente trabalho foram realizados vários ensaios de caracterização do material anidro e das pastas hidratadas com ele produzidas. Foram considerados ensaios de caracterização morfológica (Difração de Raios-X, DRX; Ressonância Magnética Nuclear, RMN; Termogravimetria, TG) sobre o ligante anidro e hidratado e caracterização microestrutural (Microscopia Eletrónica de Varrimento, MEV; Porosímetria por Intrusão de Mercúrio, PIM) e caracterização mecânica sobre pastas. Foram também efetuados ensaios de caracterização de pastas no estado fresco, nomeadamente de massa volúmica, espalhamento, tempo de presa e calorimetria (CI).

3.5.1. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E MICROESTRUTURAL

Os provetes sujeitos aos ensaios de caracterização morfológica e microestrutural foram submetidos a condições adicionais de pré-condicionamento. Após a realização dos ensaios mecânicos, foram seccionadas 4 fatias com cerca de 1 cm de espessura dos provetes prismáticos de pasta (Figura 20). Estas pastas foram imersas em Isopropanol (C_3H_8O , Figura 20) de modo a travar a progressão das reações de hidratação até à idade de ensaio. Tal como sugerido em Winnefeld *et al* (2016), procedeu-se à substituição periódica da solução de Isopropanol.



Figura 20: Serra utilizada no seccionamento dos provetes (à esquerda) e colocação de provetes em Isopropanol (à direita).

Os provetes destinados aos ensaios de DRX, TG e RMN foram adicionalmente sujeitos a um processo de moagem. Esta moagem foi realizada com recurso ao moinho de ágata (Retsch RM200) apresentado na Figura 21. As amostras foram pré-moídas com um martelo antes de serem levadas ao moinho de ágata, de modo a facilitar a moagem.



Figura 21: Pré-moagem das amostras com martelo (à esquerda) e moinho de ágata (à direita).

3.5.2. ENSAIOS DE PASTAS NO ESTADO FRESCO

3.5.2.1. MASSA VOLÚMICA

O ensaio de massa volúmica fresca foi realizado de acordo com a norma NP EN 1015-6 com recurso a um recipiente cilíndrico de 1 Litro. Após produção da pasta, esta é compactada no recipiente em 2 camadas através de 25 pancadas em cada fase. O valor da massa volúmica fresca é dado pelo quociente entre a massa final de pasta e o volume do recipiente.

3.5.2.2. *ESPALHAMENTO*

O ensaio de espalhamento (Figura 22) foi utilizado para medir a consistência da pasta no estado fresco, determinando-se a capacidade de deformação da pasta quando esta é sujeita à ação repetida da queda de uma mesa de uma determinada altura. O ensaio foi realizado de acordo com a norma NP EN 1015-3 procedendo-se ao registo do diâmetro médio de espalhamento medido em 3 direções diferentes.



Figura 22: Ensaio de espalhamento.

3.5.2.3. *CONSISTÊNCIA NORMAL E TEMPO DE PRESA*

O tempo de presa foi determinado de acordo com a norma NP EN 196-3, tendo-se medido inicialmente a consistência da pasta, conforme indicado na mesma norma. A determinação da consistência de pasta e tempos de presa consistem nos seguintes procedimentos enumerados, sendo o “tempo zero” o tempo aquando da obtenção da pasta de consistência normal.

Consistência normal:

1. Regular o aparelho de Vicat manualmente ajustando o zero da escala com a altura da sonda em contacto com a placa base;
2. Subir a sonda e encher o molde Vicat e a placa de base com pasta, alisando a mesma pelo topo do molde;
3. Introduzir o molde e a placa de base sobre a sonda, encostando a mesma à superfície da pasta;
4. Soltar a sonda no mecanismo lateral do equipamento e aguardar uns segundos pela completa estabilização da sonda;
5. Registrar a altura entre a sonda e a placa base indicada na parte lateral do equipamento, o valor da consistência normal está entre o intervalo de 4 a 8 mm;
6. Caso a altura registada esteja acima do intervalo de consistência normal, repetir o ensaio com uma superior quantidade e água.

Tempo de início de presa (após consistência normal):

1. Colocar o molde Vicat e placa de base no interior de um recipiente que leve água e colocar o recipiente no aparelho de Vicat;
2. Regular o aparelho Vicat manualmente ajustando o zero da escala com a altura da agulha de início de presa em contacto com a placa base;
3. Encher o recipiente com água até o molde ficar submerso a uma profundidade de aproximadamente 5 mm;
4. Baixar a agulha até à superfície da pasta e trancar a mesma através do mecanismo lateral do equipamento;
5. Soltar a agulha no mecanismo lateral e aguardar uns segundos pela completa estabilização da agulha;
6. Registrar a altura entre a agulha e a placa base indicada na parte lateral do equipamento bem como o tempo gasto desde o “tempo zero”;
7. Repetir a partir do ponto 4 numa localização diferente da pasta convenientemente espaçada (10 mm da última penetração, 8 mm do bordo do molde e 5 mm de anteriores penetrações) de 10 em 10 minutos;
8. Quando o valor registado estiver dentro do intervalo de 3 a 9 mm, registar o tempo decorrido até ao “tempo zero” como sendo o tempo de início de presa.

Tempo de fim de presa (após tempo de início de presa):

1. Inverter o molde Vicat e colocar na placa de base, submerso em água como no ensaio anterior;
2. Substituir a agulha de início de presa pela agulha de fim de presa;
3. Regular o aparelho Vicat manualmente ajustando o zero da escala com a altura da agulha de fim de presa em contacto com a placa base;
4. Repetir o procedimento anteriormente descrito do tempo de início de presa do ponto 4 ao ponto 7;
5. Quando o valor registado for inferior a 0,5 mm em pelo menos 3 posições diferentes, registar o tempo decorrido até ao “tempo zero” como sendo o tempo de fim de presa.

3.5.3. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

3.5.3.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

O comportamento de degradação térmica das amostras para a identificação e quantificação dos processos de desidratação (Ldx), desidroxilação (Ldh) e descarbonatação (Ldc), Deboucha *et al* (2017), foi caracterizado por termogravimetria (TG), usando uma termobalança NETZSCH STA 409PC LUXX (Figura 23). Os termogramas das amostras reduzidas a pó, com massas na gama 50-100 mg, foram determinados em atmosfera de azoto, com recurso a cadinhos de alumina (500 µL). O aquecimento, entre a temperatura ambiente e os 1100 °C, foi feito a 25 °C/min. As perdas de massa e a velocidade de degradação térmica foram calculadas recorrendo ao software Proteus. Estes ensaios foram realizados no LAMPIST.

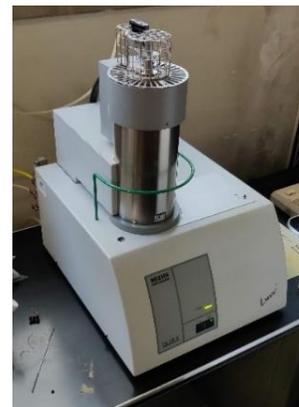
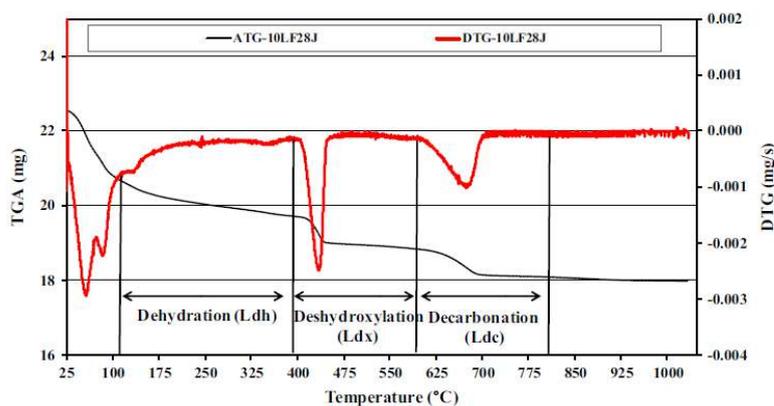


Figura 23: Identificação dos processos de degradação térmica das amostras de cimentos (à esquerda) [adaptado de Deboucha et al (2017)] e termobalança utilizada nos ensaios de TG (à direita).

3.5.3.2. ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As análises de Difração de Raios-X (DRX) foram realizadas no LAMPIST, com recurso ao difratômetro PANalytical X'Pert Pro com ampola de cobre apresentado na Figura 24.

As amostras, previamente moídas e compactadas num porta amostras metálico, foram sujeitas a um varrimento entre 5 e 70 $^{\circ}2\theta$, com um passo angular de 0,033 $^{\circ}2\theta$ para um tempo equivalente de 75 segundos. A aquisição foi efetuada com 45 kV e 35 mA, demorando cerca de 20 minutos.

O tratamento de dados foi realizado através do programa X'Pert HighScore Plus e com recurso à base de dados PDF4, nomeadamente os padrões de produtos cimentícios.



Figura 24: Ensaio de DRX no LAMPIST.

3.5.3.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A ressonância magnética nuclear (RMN), gravada para a ressonância de ^{29}Si a 59,595 MHz, permite analisar o grau de ligação dos tetraedros de silicatos que compõem os C-S-H, dando uma ideia do nível de hidratação.

O ensaio foi executado através de um espectrómetro *TecMag/Bruker 300 "wide bore"* (Figura 25) com uma frequência de aproximadamente 60 MHz a uma taxa de 5 kHz. O ensaio é realizado com 250 scans e um atraso de relaxação de 20 s.



Figura 25: Ensaio de Ressonância magnética nuclear.

3.5.4. ENSAIOS DE PASTAS NO ESTADO ENDURECIDO

3.5.4.1. CALORIMETRIA ISOTÉRMICA

As análises de calorimetria isotérmica (CI) foram realizadas no laboratório da CIMPOR, com recurso a um calorímetro TAM Air Instruments – Watwers Sverige AB. Os ensaios foram realizados segundo a norma NP EN 196-11 a temperatura constante de 20 °C.

As amostras de aproximadamente 6 gramas foram inicialmente misturadas com água destilada (relação a/c de 1,0), e colocados no calorímetro em menos de 4 minutos, conforme indicado na norma EN 196-11. O ensaio foi realizado durante 7 dias. Devido ao tempo de estabilização necessário dentro do calorímetro, apenas foram validados valores registados acima de 45 minutos após a mistura.

3.5.4.2. MASSA VOLÚMICA ABSOLUTA E GRANULOMETRIA A LASER

A massa volúmica absoluta das partículas foi medida por picnómetro de hélio (Multi, Quanta Chrome, na Universidade de Aveiro) e a distribuição granulométrica das mesmas por difração de laser (Mastersizer 2000, Malvern, no laboratório da Secil em Outão).

3.5.4.3. MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO

Após a preparação das amostras referida em 3.5.1, os provetes de pasta endurecida, com cerca de 40x40x4 mm, foram previamente secos a 60 °C durante 48 horas e mantidos no dessecador até à idade de ensaio. As amostras foram observadas no Microscópio Eletrónico de Varredura (MEV) Hitachi S 3000 N com uma voltagem de aceleração foi de 15 kV, após revestimento da superfície com Au-Pd de modo a assegurar a adequada condutividade do feixe de eletrões. Os ensaios foram executados no MicroLab do IST.

3.5.4.4. MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO - FIELD EMISSION GUN

A caracterização microestrutural das amostras de cimento anidro foi realizada através do equipamento de Microscopia Eletrónica de Varrimento – Field Emission Gun (FEG-MEV) do tipo JSM-7001F/JEOL acoplado de uma sonda analítica de EDS (*energy dispersive spectroscopy*) do tipo Inca pentaFETx3, OXFORD INSTRUMENTS. Os ensaios foram executados no MicroLab do IST.

3.5.4.5. POROSÍMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO

A porosimetria das pastas, com medição da distribuição e dimensão dos poros, foi analisada por porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) com recurso ao equipamento *AutoPore IV 9500 V1.09, Particle Technology Labs* do departamento de engenharia química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT-UNL).

As amostras foram inicialmente sujeitas a um regime de vácuo de 40 °C durante 24 horas. A pressão de mercúrio no penetrómetro variou entre 0,35 MPa e 228 MPa, para um tempo de equilíbrio de 40 segundos. As pressões utilizadas permitem abranger poros de dimensão até cerca de 7 nm.

A distribuição dos poros das pastas foi estimada através da equação de Washburn (3.1), onde d é o diâmetro dos poros, γ é a tensão superficial (0,480 N/m a 20 °C), θ é o ângulo de contacto (assumiu-se 140°) e p é a pressão do mercúrio.

$$d = \frac{4\gamma \times \theta}{p} \quad (3.1)$$

Esta fórmula supõe que os poros são cilíndricos e acessíveis ao mercúrio, o que não é exatamente verdade pois nas pastas os poros são irregulares e alguns destes não são acessíveis, subestimando-se a porosidade total. Desta forma podemos afirmar que a medição da porosidade utilizando este método tem limitações.

3.5.5. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS PASTAS DE CIMENTO RECICLADO

A caracterização mecânica foi realizada através do ensaio da resistência à compressão e à flexão das diferentes pastas conforme a norma NP EN 1015-11. Os ensaios foram realizados na prensa hidráulica *Seidner Forma+Teste 505/200/10 M1*, indicada na Figura 26.



Figura 26: Prensa hidráulica utilizada nos ensaios de resistência mecânica.

3.5.5.1. RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Para determinação da resistência à flexão, os provetes (três por composição e idade de ensaio) foram posicionados sobre duas rótulas cilíndricas, espaçadas de 100 mm, tendo-se aplicada uma carga pontual no topo do provete e a meio vão através de uma terceira rótula. O ensaio foi realizado a uma velocidade de cerca de 0,1 kN/s.

O valor da carga máxima aplicada até ocorrer a rotura do provete foi registado e repetido o procedimento para os restantes provetes da mesma pasta.

A resistência à flexão é determinada pela seguinte fórmula (3.2), onde: f_t é a Tensão de rotura à flexão [MPa]; F_t é média das cargas máximas aplicadas à flexão [N]; l é a distância entre os apoios [100 mm]; b é a largura do prisma [40 mm] e d a espessura do prisma [40 mm].

$$f_t = 1,5 \frac{F_t \times l}{b \times d^2} \quad (3.2)$$

3.5.5.2. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A resistência à compressão é determinada nas metades dos provetes resultantes do ensaio de flexão, ou seja, em 6 provetes. Cada provete é colocado sobre uma base metálica de 40 mm de largura de modo a seccionar uma área de contacto de 40x40 mm. O ensaio decorreu a uma velocidade de 0,4 kN/s devido à menor resistência de algumas das pastas recicladas.

O valor da carga máxima aplicada, até à rotura dos provetes, é registado e repetido para os restantes provetes da mesma pasta.

A resistência à compressão é determinada pela seguinte fórmula (3.3), onde: f_c é a tensão de rotura à compressão [MPa]; F_c é a média das cargas de compressão máxima aplicada [N] e A é a área da secção comprimida [40x40 mm²].

$$f_c = \frac{F_c}{A} \quad (3.3)$$

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No presente capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados experimentais obtidos ao longo da campanha experimental descrita no capítulo 3. Inicialmente discute-se a caracterização do cimento reciclado na sua forma anidra e depois o desenvolvimento das suas propriedades após hidratação quando incorporado em pastas. Os resultados são discutidos para diferentes temperaturas de tratamento do cimento reciclado (CR).

4.1. CIMENTO RECICLADO

4.1.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

Na Tabela 11 resumem-se os resultados da análise química dos cimentos produzidos neste trabalho, quer no que se refere ao cimento não tratado (CRNT), quer no que se refere ao cimento após tratamento térmico (CR). Estes ensaios foram realizados pelo Laboratório de Qualidade e Processo de Outão (LQPO) da SECIL, através de procedimentos internos, exceto a Perda ao fogo e a determinação do teor Cloretos, que seguiu a norma NP EN 196-2. Os valores referentes à análise de Fluorescência Raio-X (FRX) foram normalizados a 100%, tendo em consideração apenas os elementos analisados, encontrando-se esses valores na Tabela 11. Conforme referido, as características físicas e químicas do CPN utilizado neste trabalho apresentam-se em 3.2.1.

Tabela 11 - Análise química realizada pela SECIL e massa volúmica absoluta determinada na Universidade de Aveiro.

| | | CRNT | CR400 | CR500 | CR600 | CR650 | CR700 | CR800 | CR900 |
|--|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Massa volúmica absoluta [Kg/m ³] | | 2445 | 2397 | 2606 | 2911 | 3042 | 3084 | 3265 | 3188 |
| Ensaio químicos [% (m/m)] | Perda ao fogo (950 °C) | 20,65 | 11,86 | 9,36 | 7,49 | 4,58 | 6,57 | 4,22 | 2,59 |
| | Resíduo insolúvel | 0,80 | 0,99 | 0,89 | 0,58 | 0,55 | <0,52 | <0,52 | 0,63 |
| | SO ₃ | 2,55 | 2,90 | 2,96 | 2,97 | 3,16 | 3,11 | 3,10 | 3,12 |
| | Cloretos | 0,05 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 |
| FRX [% (m/m)] | SiO ₂ | 14,78 | 16,31 | 16,90 | 17,86 | 17,86 | 17,4 | 19,41 | 20,04 |
| | Al ₂ O ₃ | 3,97 | 4,43 | 4,55 | 4,81 | 4,81 | 4,75 | 4,68 | 4,80 |
| | Fe ₂ O ₃ | 2,49 | 2,74 | 2,83 | 2,96 | 2,96 | 2,92 | 2,96 | 3,40 |
| | CaO | 50,08 | 55,54 | 57,23 | 60,14 | 60,14 | 58,7 | 62,37 | 62,83 |
| | MgO | 1,29 | 1,41 | 1,47 | 1,55 | 1,55 | 1,50 | 1,78 | 1,81 |
| | TiO ₂ | 0,25 | 0,28 | 0,29 | 0,30 | 0,30 | 0,29 | 0,32 | 0,36 |
| | P ₂ O ₅ | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,03 |
| | SrO | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | - | - |

Conforme seria de esperar, a perda ao fogo diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento do cimento reciclado (CR), visto que aumentou o teor de material desidratado e descarbonatado. O aumento da percentagem de SO_3 nos cimentos tratados termicamente, sem diferenças significativas para distintas temperaturas, está essencialmente relacionado com o facto da quantificação ser realizada em massa. De facto, o CRNT apresenta na sua constituição produtos hidratados que não contribuem para o aumento de SO_3 .

Em relação à composição química, os valores normalizados dos vários óxidos foram semelhantes para diferentes temperaturas de tratamento, não se verificando uma tendência de evolução com a temperatura. Tal como esperado, confirma-se que a composição química não é modificada com a temperatura e os elementos indicados são estáveis até pelo menos 900 °C.

Na Tabela 11 resumem-se também as massas volúmicas absolutas de alguns dos CR estudados, tendo por base o ensaio de picnómetro de hélio realizado na Universidade de Aveiro. Verifica-se que a massa volúmica absoluta média aumentou de 2397 para 3265 kg/m^3 , entre 400 °C e 800 °C. A massa volúmica obtida no cimento não tratado (CRNT) é bastante reduzida, visto que ainda incluem na sua composição produtos hidratados. Por outro lado, os cimentos tratados a maior temperatura estão associados a maior desidratação do C-S-H, desidroxilação do CH e descarbonatação das fases carbonatadas, contribuindo para o aumento da sua massa volúmica. Assim, a densificação das partículas pode ser justificada pela perda progressiva de água de constituição dos compostos de cimento hidratado em função da temperatura, bem como a ocorrência de fenómenos progressivos de sinterização, conforme será discutido em 4.1.2. A 900 °C, verificou-se uma ligeira redução da massa volúmica para 3188 kg/m^3 que poderá estar associado a fenómenos de expansão causados pelo incremento de libertação de CO_2 resultante da descarbonatação (De Jonghe & Rahaman, 2003). Serpell and Lopez (2015), considerando uma metodologia semelhante, reportam massas volúmicas de 2810 e 3120 kg/m^3 para temperaturas de tratamento de 660 e 940 °C, respetivamente, que são apenas ligeiramente inferiores aos valores obtidos no presente estudo (Figura 27).

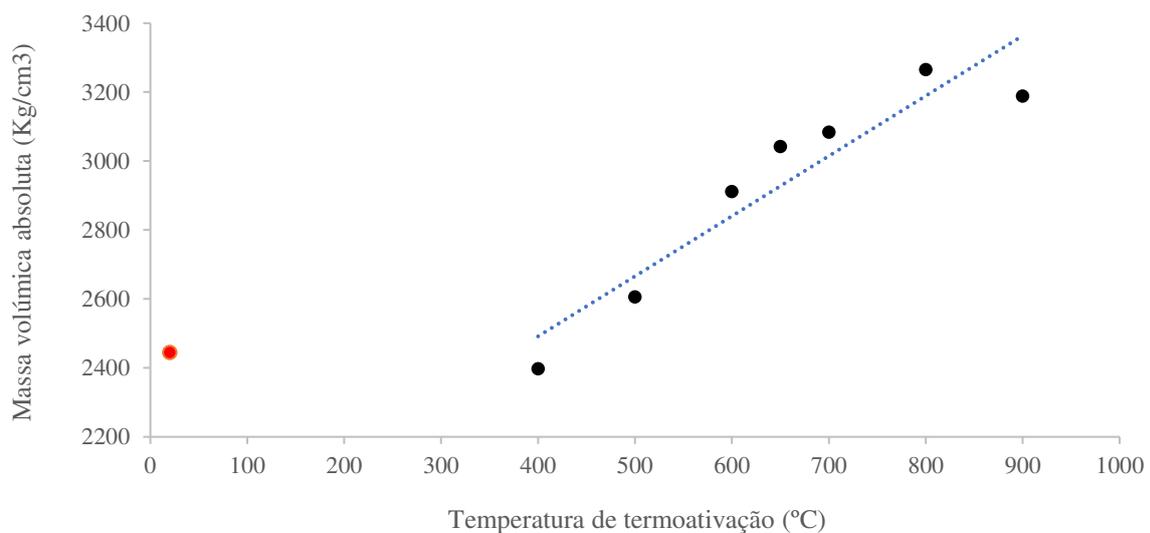


Figura 27: Massa volúmica absoluta das partículas em função da temperatura de termoativação.

A Figura 28 traduz a distribuição granulométrica dos vários CR produzidos no presente trabalho, bem como do CRNT e do cimento Portland normal (CPN) de referência. Em geral, os cimentos tratados a maior temperatura tendem a apresentar granulometrias mais finas, em especial para temperaturas superiores a 800 °C, acima da fase de descarbonatação. De acordo com Serpell & Lopez (2015), as tensões diferenciais promovidas pelo tratamento térmico e a retração resultante da desidratação e descarbonatação deverão contribuir para o aumento da finura do ligante. Conforme será observado em 4.1.3, é ainda possível que a reidratação parcial do CaO possa contribuir para a pulverização do ligante, tal como ocorre na extinção da cal.

No entanto, constata-se que para temperaturas de 800-900 °C ocorre também uma alteração no desenvolvimento da curva de distribuição granulométrica, com aumento da quantidade de partículas finas, mas também com o aumento do teor de partículas mais grosseiras. Isso pode estar ligado ao fenómeno mais pronunciado de adesão entre partículas (sinterização) nestes cimentos, estando de acordo com a evolução observada no desenvolvimento da massa volúmica (Figura 28).

Para temperaturas de tratamento até cerca de 600-650 °C a distribuição granulométrica foi pouco alterada face ao CRNT. Apenas para o CR700 verificou-se um aumento inesperado da dimensão das partículas, apresentando uma fração superior a 45 µm de 41,1 %. Tal poderá ter resultado de um eventual fenómeno de aglomeração. Lembra-se que os vários cimentos foram sujeitos a condições semelhantes de moagem antes da sua termoativação, como referido no capítulo anterior. Destaca-se ainda o facto da finura dos CR produzidos ter sido da mesma ordem de grandeza do CPN de referência, exceto para o caso já referido do CR700.

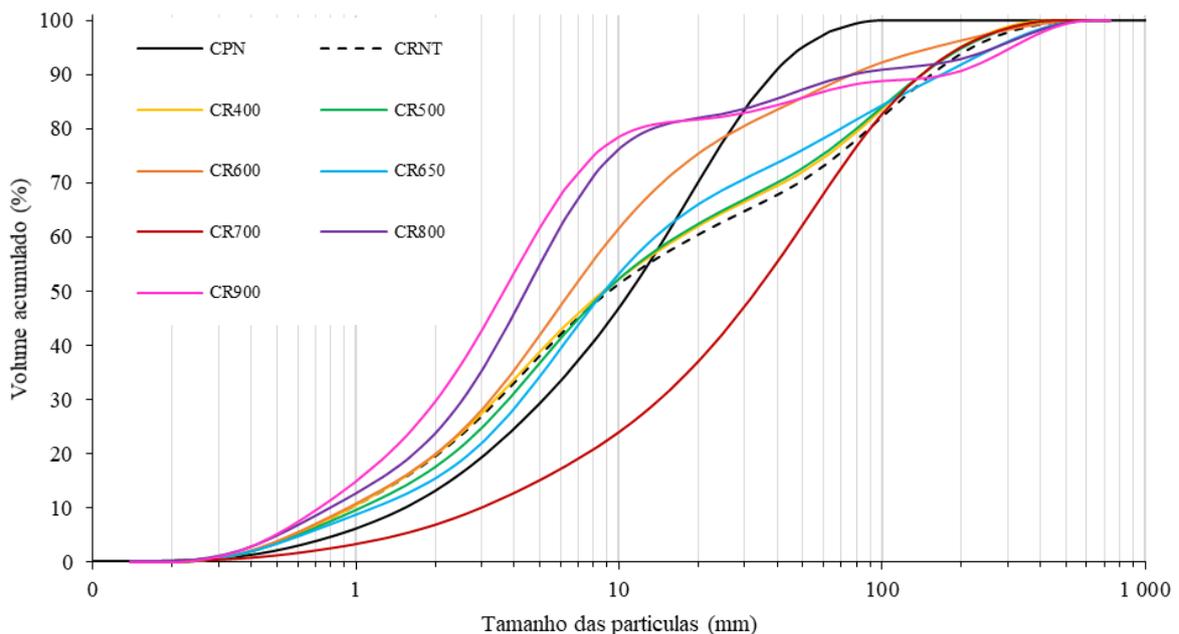


Figura 28: Análise granulométrica dos diferentes CR.

4.1.2. ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARRIMENTO – FIELD EMISSION GUN

Nas Figura 29 e Figura 30 apresentam-se imagens da microscopia eletrônica de varrimento – field emission gun (FEG-MEV) do cimento não tratado (CRNT) e dos vários ligantes anidros (CR), após tratamento térmico a diferentes temperaturas.

Em geral, os vários materiais termoativados apresentam estrutura porosa e elevada área superficial, o que deverá ser o principal fator responsável pela maior exigência de água destes cimentos, conforme referido em 2.4. O aumento de finura dos cimentos tratados a maior temperatura (Figura 28) também deverá contribuir para a sua maior exigência de água. Até cerca de 700 °C verifica-se que alguns dos compostos do cimento reciclado anidro ainda tendem a manter a estrutura inicial dos constituintes hidratados. O cimento termoativado a maiores temperaturas, em especial acima de 800 °C, apresenta fenómenos de adesão (sinterização), em que ocorre uma aparente densificação das partículas e uma redução da sua área superficial. Estes resultados corroboram a tendência de evolução da massa volúmica discutida no ponto anterior.

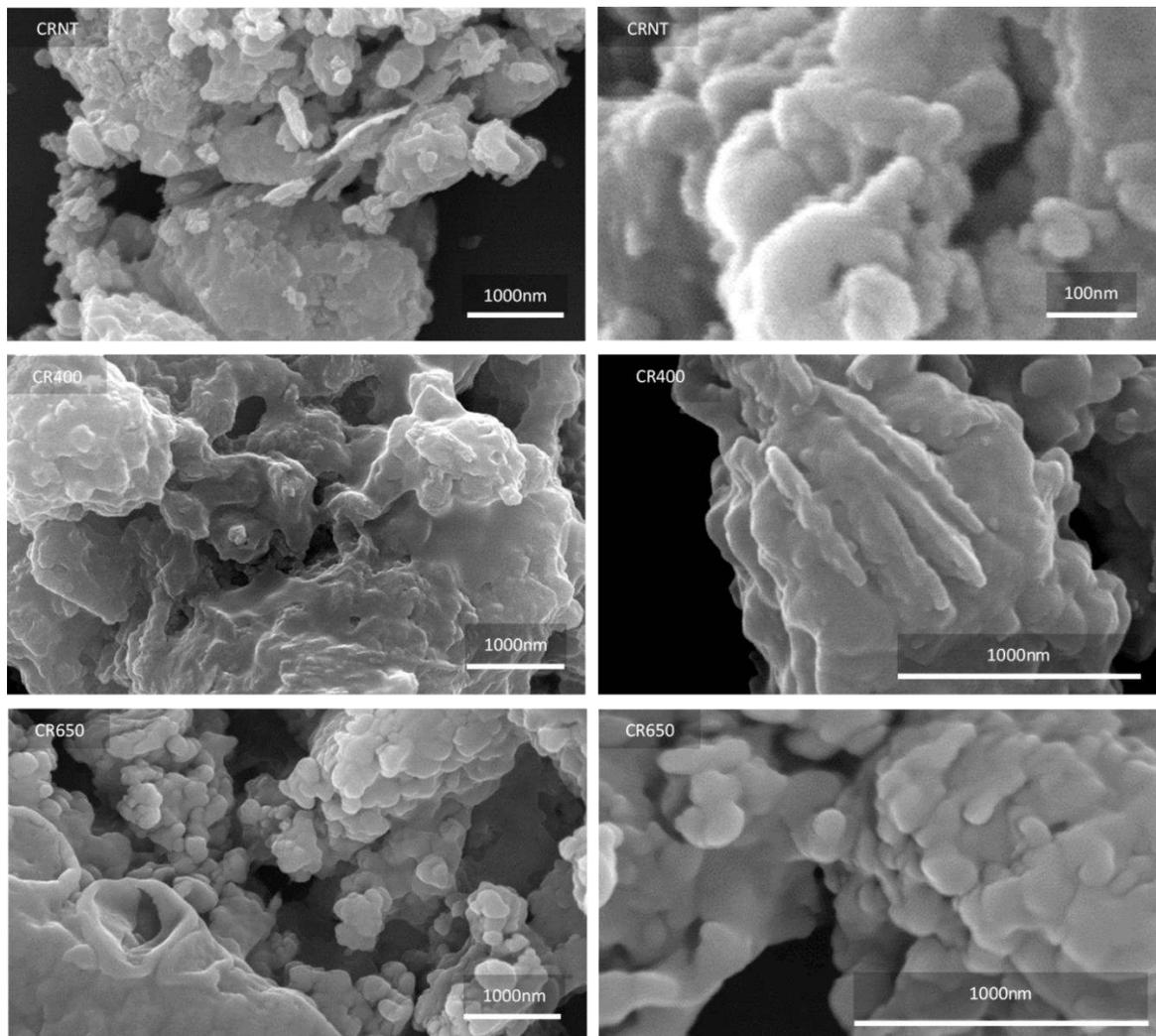


Figura 29: Análise FEG-MEV de partículas de cimento anidro tratadas a diferentes temperaturas de termoativação.

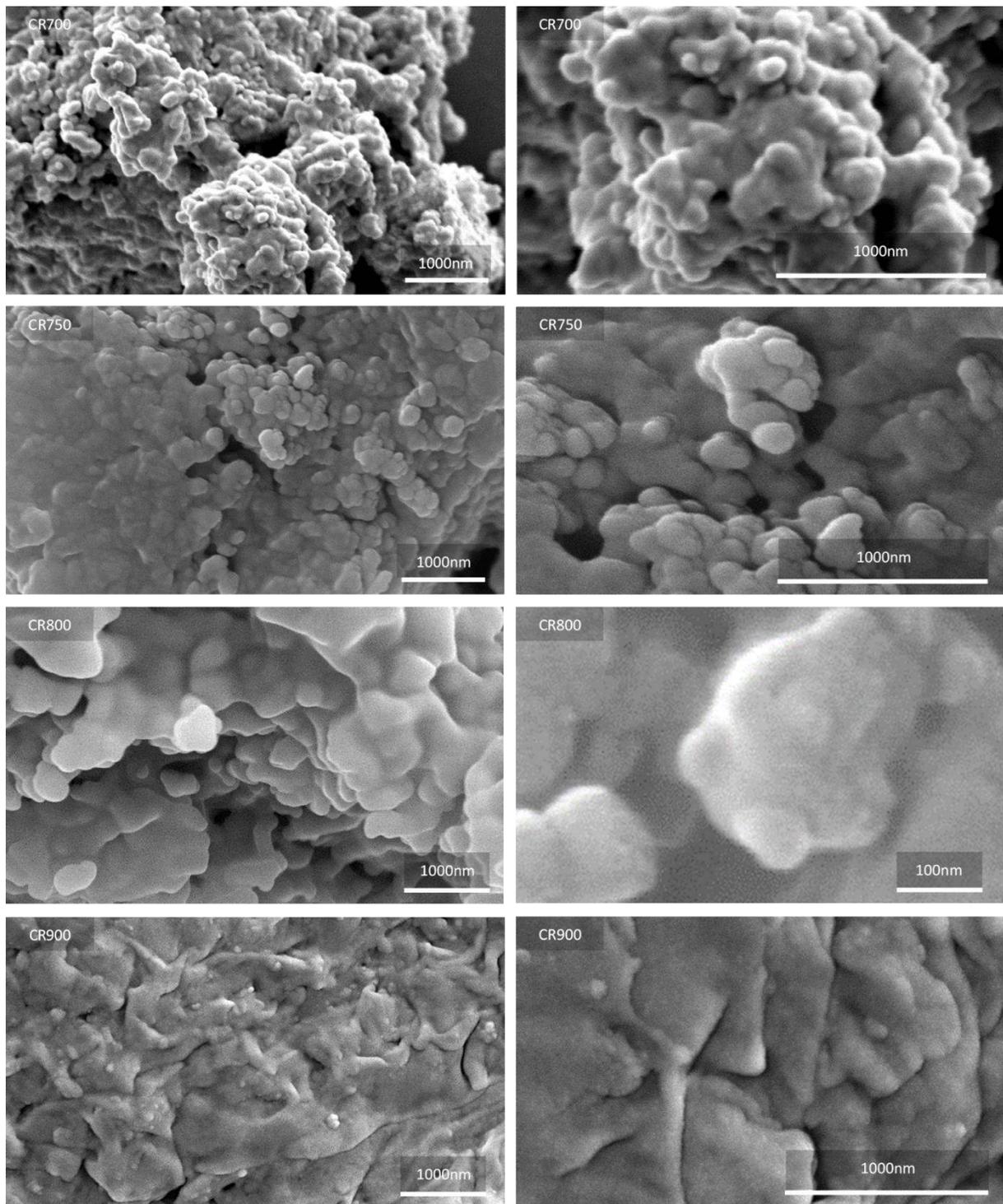


Figura 30: Análise FEG-MEV de partículas de cimento anidro tratadas a diferentes temperaturas de termoativação (continuação).

4.1.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Na Figura 31 apresentam-se as curvas correspondentes à TG e à DTG (derivada da curva da TG) dos CR tratados a diferentes temperaturas. A curva da DTG representa a taxa de perda de massa no material com o aumento da temperatura. De forma simplificada, os diagramas da TG são essencialmente divididos em 3 fases distintas (Angulo *et al*, 2015): até cerca de 450 °C ocorre a fase de desidratação das fases aluminadas e silicatadas dos compostos hidratados do cimento (Ldh); de 400 a 550 °C ocorre a fase de desidroxilação (Ldx); acima de cerca de 550 °C corresponde a fase de descarbonatação (Ldc). Estes valores são apenas aproximados, podendo variar consoante o cimento ensaiado, conforme se observa na Figura 31. Acrescente-se ainda que a fase de desidratação do C-S-H, embora seja mais importante até 450 °C, prolonga-se até temperaturas mais altas (Lothenbach *et al*, 2016).

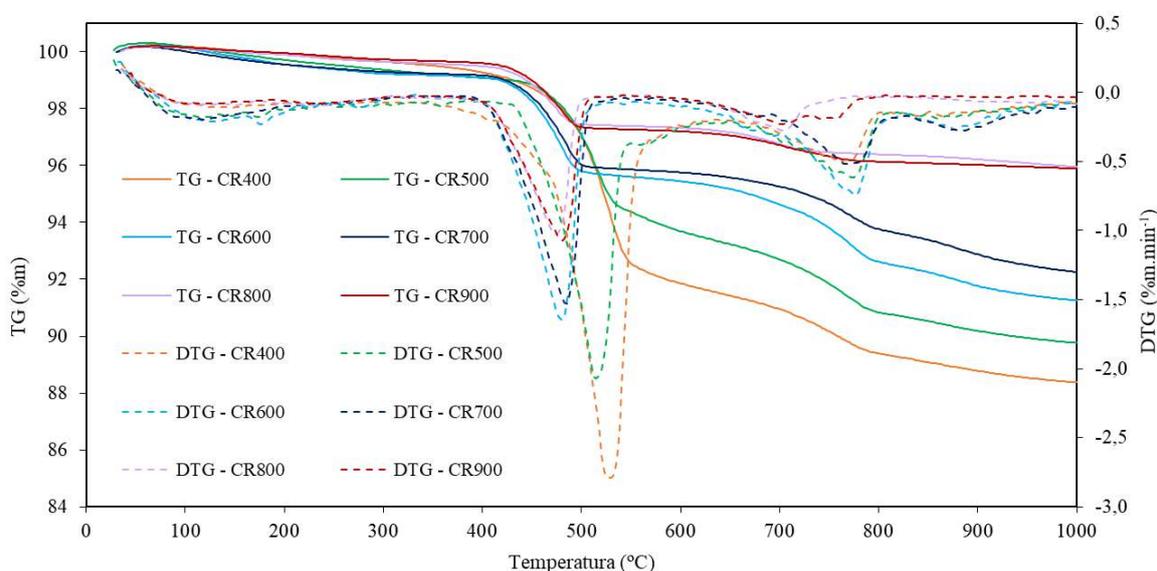


Figura 31: Curvas correspondentes à TG e DTG dos CR tratados a diferentes temperaturas.

Na fase de desidratação, a perda de massa é dada inicialmente pela evaporação da água livre e decomposição do gesso e etringite, até cerca de 150-200 °C, bem como da desidratação dos produtos de hidratação, como é o caso dos C-S-H. A fase de desidroxilação, que coincide com o pico mais elevado da DTG, resulta da desidroxilação do CH. Entre cerca de 700 e 800 °C, ocorre um segundo pico elevado da DTG, correspondente à decomposição dos compostos carbonatados, como é o caso da calcite (CaCO₃). Em qualquer uma destas fases ocorre também perda de água quimicamente ligada ao C-S-H (Taylor, 1997).

Na Figura 32 apresentam-se as curvas correspondentes às restantes TG e DTG do cimento de origem (CPN) de um cimento termoativado (CR700) e do cimento não tratado (CRNT). Como é possível verificar, O CRNT apresenta uma perda de massa total aproximadamente 6 vezes superior ao CPN e 3 vezes superior ao CR700. Isto deve-se ao facto de o CRNT estar hidratado, uma vez que não foi termoativado.

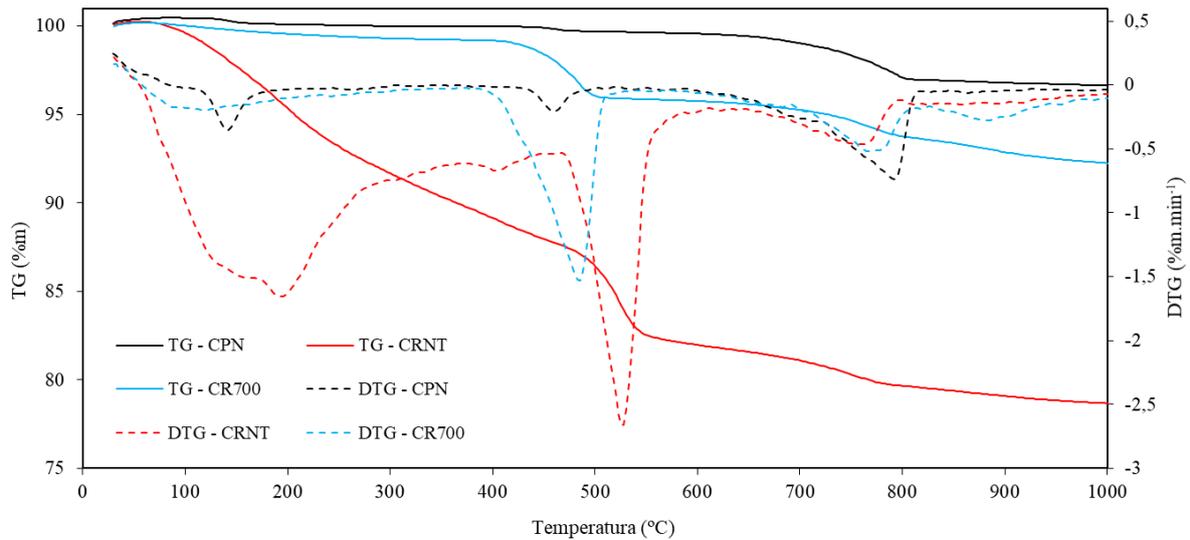


Figura 32: Curvas correspondentes à TG e DTG do CPN, CRNT e CR700.

Na Tabela 12 resumem-se os valores de Ldh, Ldx e Ldc determinados para os cimentos termoativados a diferentes temperaturas, bem como para o cimento Portland normal (CPN) e para o cimento reciclado não tratado (CRNT).

Tabela 12 - Análise TG dos cimentos anidros termoativados a diferentes temperaturas, do CPN e do CRNT.

| [%] | Ldh | Ldx | Ldc | W _B | α | CH | CaO | CaCO ₃ |
|--------------|-------|------|------|----------------|----------|-------|-------|-------------------|
| CPN | 0,10 | 0,20 | 3,07 | 0,30 | 1,30 | 0,82 | - | 6,98 |
| CRNT | 12,96 | 3,90 | 3,93 | 17,37 | 75,53 | 18,16 | - | - |
| CR400 | 2,80 | 4,40 | 4,43 | 7,20 | 31,30 | 18,10 | - | 9,51 |
| CR450 | 3,00 | 4,00 | 4,72 | 7,00 | 30,43 | 16,45 | - | 8,61 |
| CR500 | 1,20 | 3,70 | 5,34 | 4,90 | 21,30 | 15,22 | - | 10,48 |
| CR600 | 0,90 | 3,20 | 4,65 | 4,10 | 17,83 | 13,16 | 3,67 | 10,19 |
| CR650 | 1,10 | 3,20 | 3,99 | 4,30 | 18,68 | 13,16 | 4,49 | 8,93 |
| CR700 | 0,80 | 3,20 | 3,75 | 4,00 | 17,39 | 13,16 | 4,84 | 8,41 |
| CR750 | 0,80 | 3,10 | 3,85 | 3,90 | 16,96 | 12,75 | 5,02 | 8,41 |
| CR800 | 0,50 | 2,00 | 1,55 | 2,50 | 10,87 | 8,23 | 11,46 | 3,42 |
| CR900 | 0,40 | 2,20 | 1,51 | 2,60 | 11,30 | 9,05 | 10,90 | 3,24 |

Como seria esperado, o CPN apresenta apenas uma perda de massa com significado na fase de decarbonatação, resultante essencialmente do fíler calcário que é utilizado neste cimento como constituinte minoritário. As perdas de massa pouco significativas durante as fases de desidratação e desidroxilação confirmam o facto deste cimento não ter sido sujeito a hidratação significativa durante a sua fase de armazenamento.

É possível estimar o grau de hidratação inicial (α) do cimento a partir da equação 4.2 (Monteagudo *et al*, 2014), em que W_B é a quantidade de água não evaporável (equação 4.1) e W_N é a quantidade de água requerida para a hidratação completa do cimento anidro. De forma simplificada, assume-se que o valor de W_N é cerca de 0,23 (Neville, 1995), tendo em consideração as reações de hidratação dos silicatos e aluminatos de cálcio do cimento. Os valores estimados de W_B e α para os vários cimentos termoativados e para o CPN apresentam-se também na Tabela 12. Confirma-se o baixo valor do coeficiente de hidratação, α , no CPN, de acordo com o que foi discutido. Tendo por base o valor de Ldx e Ldc , é ainda possível estimar a percentagem de hidróxido de cálcio (CH) e de calcite ($CaCO_3$), respetivamente (Tabela 12). O teor destes compostos foi estimado a partir das equações 4.3 e 4.4, tendo por base os pesos molares (g/mol) dos vários constituintes (água, hidróxido de cálcio, dióxido de carbono e calcite): $P_{H_2O}=18,015$; $P_{CH}=74,093$; $P_{CO_2}=44,010$; $P_{CaCO_3}=100,087$. No caso do CRNT, como é um produto hidratado, aplica-se antes a equação 4.6 para determinação do W_B .

$$W_B = Ldh + Ldx \text{ [%]} \quad (4.1)$$

$$\alpha = \frac{W_B}{W_N} \text{ [%]} \quad (4.2)$$

$$CH = \frac{P_{CH}}{P_{H_2O}} \times Ldx \text{ [%]} \quad (4.3)$$

$$CaCO_3 = \frac{P_{CaCO_3}}{P_{CO_2}} \times Ldc \text{ [%]} \quad (4.4)$$

Em relação ao CRNT foi estimado um coeficiente de hidratação superior a 75 %, associado a valores elevados de Ldh e Ldx , o que confirma o facto de se ter conseguido produzir uma pasta suficientemente hidratada, como precursor do ligante termoativado. Cumpre-se assim um dos objetivos de utilizar detritos de cimento hidratado como precursor dos novos cimentos reciclados, sendo representativo de uma pasta antiga. Destaca-se ainda o facto do Ldc , referente à parcela descarbonatada, ser apenas ligeiramente superior ao estimado para o CPN. Desse modo, a carbonatação ocorrida durante o fabrico, armazenamento e moagem dos provetes precursores de pasta, não terá sido muito significativa. No entanto, este valor, determinado em percentagem da massa da amostra, tende a ser mais elevado quando a amostra se encontra seca, o que dificulta a comparação direta do CRNT (inicialmente húmido) com os restantes cimentos.

No que se refere aos CR, verifica-se uma redução esperada do valor de Ldh , W_B e CH com o aumento da temperatura. De facto, nos cimentos tratados a maior temperatura, a quantidade de compostos hidratados vai diminuindo progressivamente, pois a desidratação vai sendo cada vez mais efetiva. Visto que os CR foram tratados a temperaturas superiores a 400 °C, a perda de massa observada até esta temperatura não foi significativa (Ldh). Destaca-se a redução mais importante do teor de W_B e CH a partir de 500-600 °C, que coincide com a conclusão da fase de desidroxilação do CH.

Nos CR termoativados acima de 600 °C seria de esperar que a parcela de CH fosse muito reduzida, sendo compensada pela sua transformação em CaO. No entanto, ainda assim, verificaram-se teores de CH de até 13 %. Isso indica que os CR sofreram reidratação parcial do CaO durante o tratamento térmico e o armazenamento. O mesmo fenómeno foi reportado por Neto (2019) e Gouveia (2019), o que salienta a elevada sensibilidade destes cimentos à ocorrência de reidratação parcial. Ainda assim, os valores de Ldh foram pouco significativos, indiciando que a reidratação ocorreu apenas ao nível do CH e não ao nível dos silicatos e aluminatos de cálcio. Curiosamente, a reidratação do CH foi inferior a partir de 800 °C, possivelmente devido à sua estrutura mais densa e menor área superficial (Figura 28). Como esperado, o teor de água combinada decresceu com o aumento de temperatura, confirmando-se que a desidratação foi efetiva. Ainda assim, o valor de W_B nos CR foi até cerca de 4 %, o que pode afetar a sua capacidade de reidratação.

A partir dos 450 °C verifica-se um ligeiro aumento da parcela de Ldc até cerca de 600 °C, a que correspondeu um aumento de até 18 % no teor de substâncias carbonatadas (1,6 % de calcite ($CaCO_3$) adicional, Tabela 12). O mesmo fenómeno foi identificado por Wang *et al* (2018) e Gouveia (2019), sendo atribuído à carbonatação adicional que eventualmente ocorre durante o tratamento térmico dos cimentos, após a fase de desidroxilação. Acima de 600 °C, o valor de Ldc diminui progressivamente, visto que ocorre a fase de descarbonatação dos cimentos reciclados. Para o Ldc residual que aparece nestes cimentos contribui o fíler calcário existente no cimento de origem.

Na Figura 31 verifica-se que a desidroxilação do CH (maior pico da DTG) ocorre a temperaturas mais altas no CR tratado a temperaturas até 500 °C. Isso indica que nos CR de maior temperatura, o CH formado a partir da reidratação do CaO deverá apresentar menor energia de ligação e a desidroxilação pode ocorrer a menor temperatura.

Tendo por base o valor de CH no CRNT e os valores de CH estimados nos CR, é possível estimar o teor de cal livre (CaO) final que se prevê para estes cimentos, devido à desidroxilação do CH (equação 4.5). P_{cao} corresponde ao peso molar de CaO. Por sua vez, a partir dos 600-700 °C ocorre a fase de descarbonatação, o que promove a formação de CaO adicional. Esse valor pode ser estimado a partir do segundo termo da equação, em que Ldc^{CRNT} e Ldc^i correspondem à perda de massa na fase de descarbonatação do CRNT e do CR a analisar, respetivamente. Assim, o valor total de CaO estimado para cada cimento, tendo em consideração a desidratação inicial do CH, bem como a reidratação parcial e eventual descarbonatação do CR durante o tratamento térmico, apresenta-se na última coluna da Tabela 12. Conforme é possível observar, o teor de CaO estimado no produto final tende a ser muito inferior ao valor potencial que resultaria da desidratação completa do CH.

$$CaO^i = \frac{P_{CaO}}{P_{H_2O}} \times (Ldx^{CRNT} - Ldx^i) + \frac{P_{CaO}}{P_{CO_2}} \times (Ldc^{CRNT} - Ldc^i) \quad [\%] \quad (4.5)$$

4.1.4. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X

Neste trabalho foi utilizada a análise por Difração Raio-X (DRX) com o intuito de identificar as diferentes fases presentes nos cimentos termoativados (CR). É de notar que esta metodologia não é adequada para a caracterização de fases amorfas, nanocristalinas ou fases pouco abundantes (Balduco *et al*, 2017). Na Figura 33 apresentam-se os difratogramas dos CR, no intervalo de temperaturas de termoativação de 400 a 900 °C, assim como do cimento reciclado não termoativado (CRNT) e do cimento Portland normal (CPN).

Os compostos identificados pela análise DRX, nos cimentos termoativados, foram essencialmente a portlandite (CH), calcite (CaCO₃), cal (CaO), C₂S (na forma de larnite e de um novo polimorfo), C₃A, tobermorite (C-S-H) e brownmillerite (C₄AF). De notar que algumas fases amorfas ou de baixa cristalinidade, como os sulfoaluminatos de cálcio, podem estar presentes, mas não são identificáveis, como referido anteriormente (Balduco *et al*, 2017).

O DRX do cimento Portland (CPN) distingue-se dos restantes cimentos por apresentar os vários constituintes maioritários do clínquer bem definidos, com destaque para o silicato tricálcico (C₃S) que não tem condições de se formar nos CR de baixa temperatura de termoativação. Entre outras fases cristalinas, confirma-se a presença do gesso utilizado para controlar a reação dos aluminatos de cálcio. Destaca-se também o facto dos picos do CPN serem mais estreitos e bem definidos do que os restantes, que é traduzido numa maior cristalinidade dos compostos identificados.

Durante a termoativação ocorre a transformação de portlandite em cal livre e a desidratação dos produtos de hidratação do cimento, com conseqüente formação de silicatos e aluminatos de cálcio. Desse modo, a partir de 500 °C verifica-se uma redução importante dos picos referentes à portlandite. Segundo Stepkowska *et al* (2004), a portlandite acima dos 400 °C transforma-se em cal, desenvolvendo picos bem perceptíveis aos 37,4 °2θ. Porém, isso não foi evidente acima de 700 °C, em que este CaO se terá transformado em calcite. A partir de 800 °C a intensidade destes picos aumenta em resultado da decarbonatação da calcite. A identificação de CH até 700 °C confirma a suscetibilidade do CR ao fenómeno de pré-hidratação.

Em relação aos C-S-H, visto serem produtos amorfos (nanocristalinos), a técnica de DRX não permite a sua fácil identificação. Ainda assim, confirma-se a sua presença no cimento tratado até 400 °C, na forma de tobermorite desidratada. Wang *et al* (2018), Richardson (2008) e Taylor (1986) também identificaram a presença de tobermorite para temperaturas até aos 450 °C. Os aluminatos de cálcio hidratados, nomeadamente as fases Aft e Afm, foram apenas observados nos cimentos não tratados.

A presença de tobermorite no cimento tratado a 400 °C, sugere que ocorreu uma desidratação incompleta durante o tratamento térmico. Assim, conclui-se que a termoativação a 400 °C não é suficiente para a completa desidratação e decomposição dos produtos de hidratação. No CR500, apesar de não aparecerem produtos hidratados, ainda é expressiva a presença de portlandite. Por outro lado, apenas para temperaturas superiores a 600 °C são observados picos de C₂S, demonstrando a despolimerização efetiva do C-S-H.

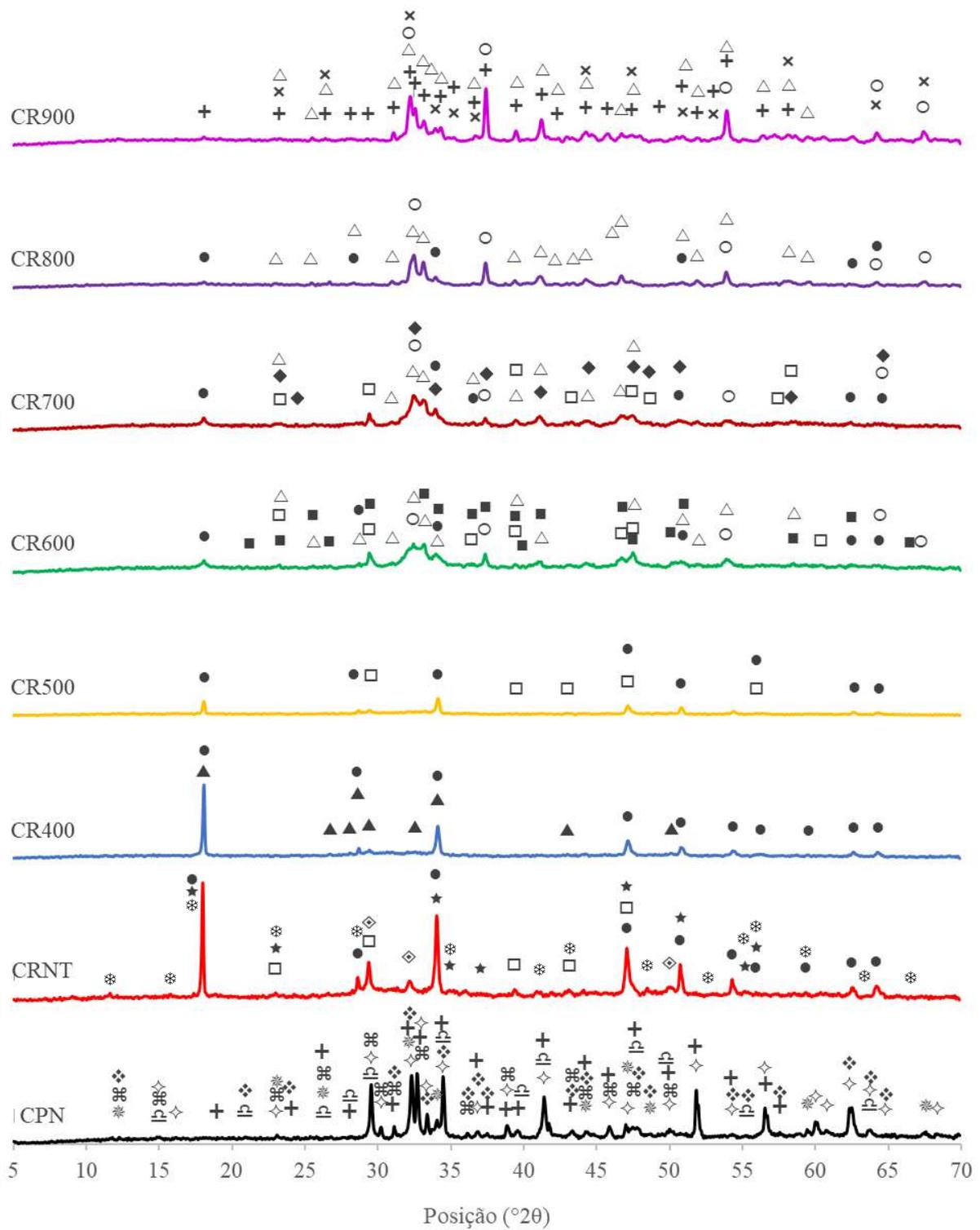


Figura 33: Análise DRX dos CR, CRNT e CPN.

Legenda: ● - Portlandite; ○ - CaO; □ - Calcite; ◇ - C-S-H; ▲ - Tobermorite; ■ - C₃A; ◇ - C₃S;
 △ - novo polimorfo de C₂S; * - Etringite; × - Brownmillerite; ◆ - Ca₄Fe₁₄O₂₅; + - Larnite; ❖ - Gesso;
 ★ - Alumohidrocalcite; * - CaFeO; ⚡ - Bassanite; ⌘ - Tilleyite.

Tal como seria de esperar, nos cimentos termoativados (CR) não existe formação de silicatos tricálcicos (C_3S). Os silicatos de cálcio assumem essencialmente uma forma semelhante ao C_2S , não se tendo, porém, a certeza da estrutura exata deste neossilicato. Ainda assim, constata-se que a estrutura do C_2S formado a baixas temperaturas tende a ser diferente daquela que se parece também formar a partir de 900 °C, cuja estrutura é similar à da larnite (β - C_2S). Neste caso, o neossilicato de baixa temperatura apresenta uma estrutura similar a α'_L - C_2S (polimorfo de C_2S), que nos cimentos correntes é apenas estável a temperaturas superiores a 700-900 °C (Taylor, 1997). Por sua vez, estes neossilicatos apresentam uma reatividade tipicamente menos lenta do que a larnite [Neto (2019), Alonso & Fernandez (2004), Guo & Shi (2008)]. Wang *et al* (2018) identificaram a presença de larnite para temperaturas acima de 750 °C, ao passo que neste trabalho isso foi apenas claramente observável aos 900 °C. Na Figura 33, é possível confirmar a diferente estrutura assumida pelas partículas de cimento tratadas a 900 °C, em relação ao cimento tratado a temperaturas mais baixas. A partir dos 900 °C verifica-se ainda que os picos referentes ao C_2S estreitam e aumentam de intensidade, ficando mais bem definidos (Figura 33). O mesmo é observado por Guo & Shi (2008) e Vyšvařil *et al* (2014), sendo sinal de uma maior cristalinidade do C_2S a estas temperaturas.

Identifica-se a presença de calcite até cerca de 700 °C, resultante de produtos carbonatados oriundos da pasta original e de uma possível carbonatação da cal livre durante o tratamento térmico (4.1.3). Após os 700 °C, ocorre a descarbonatação progressiva e o teor de calcite deixa de ser significativo, conforme observado em 4.1.3. Acima de 500 °C, a presença de cal resulta da descarboxilação do CH e da descarbonatação da calcite.

No cimento reciclado não termoativado (CRNT), as fases cristalinas com relevância limitam-se essencialmente à portlandite e à calcite. As fases hidratadas, nomeadamente os C-S-H, são de natureza essencialmente amorfa, não se conseguindo identificar por DRX. A ligeira elevação observada na linha do difratograma, entre 30 e 40 °2 θ , confere a menor cristalinidade deste material. Os picos elevados de portlandite confirmam o elevado grau de hidratação do CRNT, tal como anteriormente constatado nas análises de TG. Ao contrário do que é reportado por Shui *et al* (2008), a presença de C_2S no CRNT foi pouco significativa. Isso pode estar relacionado com a diferente composição química dos cimentos e sobretudo com a maior hidratação e maior consumo do C_2S nos cimentos utilizados no presente trabalho. De facto, Shui *et al* (2008) procedem à reciclagem de pastas de cimento com 28 dias de idade, ao passo que no presente trabalho a reciclagem foi efetuada sobre pastas com 90 dias de idade. Ao contrário do observado por outros autores, que tratam termicamente pastas jovens previamente curadas em água (Chromá *et al*, 2011), verifica-se que o CRNT apresenta uma quantidade não desprezável de calcite. Para além do CRNT conter fíler calcário, é também possível que parte desta carbonatação tenha ocorrido durante o processo de moagem e armazenamento do cimento reciclado.

4.1.5. ANÁLISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os resultados obtidos na análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) dos cimentos anidros apresentam-se na Figura 34. A desconvulsão do espectro do CPN permite identificar dois picos do tipo Q^0 , associados a silicatos isolados, neste caso β - C_2S e C_3S [Alonso & Fernandez (2004), Walkley & Provis (2019)].

No CRNT são identificados dois picos Q^0 , um pico Q^1 (cadeia terminal de C-S-H) e um pico Q^2 (cadeia intermédia de C-S-H) típicos de cimentos comuns hidratados (Walkley & Provis, 2019). O pico Q^0 (-71,3 ppm) é atribuído ao β - C_2S . O segundo Q^0 está numa zona de conflito (-74 ppm), por vezes considerada como Q^1 , conforme assumido por Alonso & Fernandez (2004). Neste trabalho, a consideração de um segundo Q^0 está de acordo com os compostos anidros observados no CPN (associados a posições isotrópicas δ similares). A presença de Q^0 indica que parte dos silicatos de cálcio no CRNT permanecem não hidratados. Mas o forte decréscimo deste pico sugere que estes compostos não hidratados têm pouca expressão. De facto, β - C_2S não foi identificado no DRX para o CRNT, sugerindo a sua reduzida presença.

O espectro do CR termoativado a temperaturas crescentes confirmam a despolimerização progressiva dos C-S-H. Tal como o CRNT, o CR400 também apresenta 4 picos, mas neste caso a área relativa do Q_0 aumentou, ao passo que a área relativa do Q_1 e Q_2 diminuiu, demonstrando que o grau de polimerização é inferior.

O Q^2 perdeu intensidade enquanto que houve um aumento nos Q^0 , à exceção do Q^1 que se manteve igual. Os picos sofreram desvios de δ não significativos. Este padrão é resultante da fraca desidratação ocorrida no CRNT quando se promove uma temperatura de tratamento de 400 °C. Comparando estes resultados com a análise DRX pode-se assumir que o Q^2 do CR400 é representativo da tobermorite desidratada, devido às longas cadeias de silicatos (Richardson, 2008).

A partir do CR600, os espectros são bastante diferentes dos anteriores, deixando de ser identificáveis os Q^1 e Q^2 , confirmando-se a despolimerização efetiva dos C-S-H e a formação de silicatos de cálcio. Resultados idênticos foram obtidos por Lu *et al* (2008) para CR tratados acima de 650 °C. Os Q^1 e Q^2 são totalmente transformados em dois Q^0 distintos. Os CR600 e CR700 aproximam-se do espectro do CPN, o que é um bom indício da recuperação dos silicatos de cálcio, sendo que o CR700 apresenta um pico mais bem definido e de maior intensidade que o CR600. Ambos os CR apresentam um Q^0 na mesma posição que o CPN (-71,3 ppm), que segundo Grimmer *et al* (1985) e Skibsted *et al* (1990) pode ser atribuído à presença de β - C_2S . No entanto, de acordo com a análise de DRX apenas α'_L - C_2S é identificado. Hong & Young (1999) verificam que α'_L - C_2S , sintetizado de C_2S a 700 °C, também apresenta um pico de ressonância a cerca de -71 ppm.

A partir do CR800, ocorre um desvio para a esquerda dos Q^0 . Um novo Q^0 emerge a cerca de -70,6 ppm que é consistente com a progressiva formação de β - C_2S identificado na análise DRX. Alonso & Fernandez (2004) também registaram dois picos de Q^0 no CR750, que são relacionados com a formação de diferentes polimorfos de C_2S , nomeadamente um β - C_2S e um novo neosilicato. O aumento progressivo da intensidade e estreitamento do pico de ressonância com o aumento da temperatura entre 400-900 °C sugere o progressivo aumento do teor e grau de cristalinidade dos polimorfos do C_2S formados.

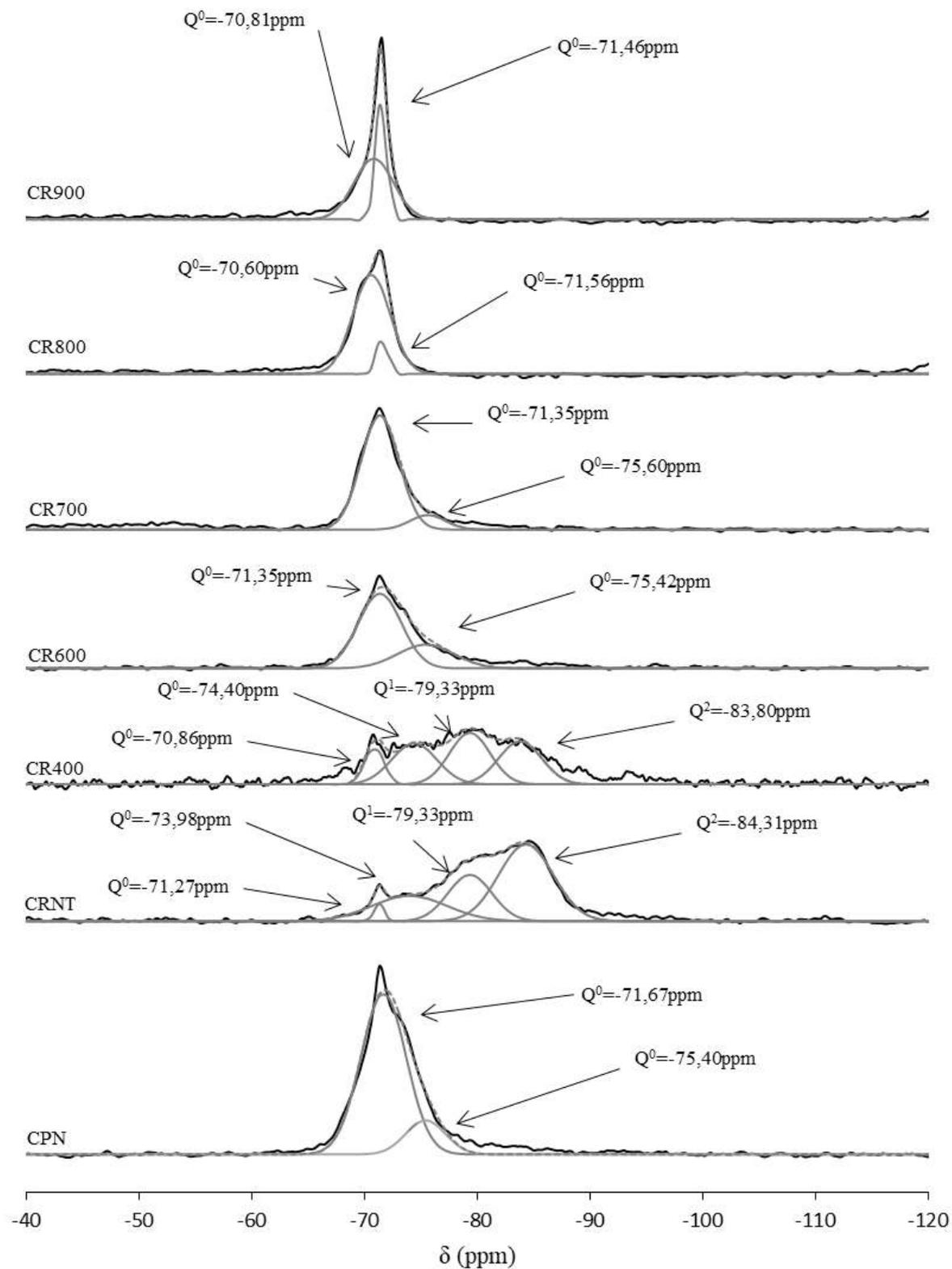


Figura 34: Análise RMN dos CR termoativados a diferentes temperaturas.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DE PASTAS NO ESTADO FRESCO

Tal como referido no capítulo 3, foram produzidas várias pastas com CPN e CR tratado a diferentes temperaturas de termoativação. Essas pastas foram produzidas para igual trabalhabilidade (consistência de pasta normal de acordo com a NP EN 196-3, ver 3.4.2). Neste subcapítulo apresentam-se os resultados referentes aos ensaios de caracterização das pastas no estado fresco, nomeadamente de massa volúmica, espalhamento, tempo de presa e desenvolvimento do calor de hidratação. Na Tabela 13 resumem-se os valores médios de massa volúmica, espalhamento e tempo de presa. As pastas de cimento reciclado são designadas pelo prefixo “PR” seguido do valor da temperatura a que foram termoativadas. A pasta de CPN produzida com consistência normal é designada por PCPN. Foram ainda produzidas pastas de CPN com a/c igual ao das pastas de CR tratado a 650-700 °C (PCPN_{0,72}).

Tabela 13 - Resultados de caracterização das pastas no estado fresco.

| | a/c | Massa Volúmica [Kg/m ³] | Espalhamento [mm] | Tempo de início presa [h:mm] | Tempo de fim de presa [h:mm] |
|----------------------|------|-------------------------------------|-------------------|------------------------------|------------------------------|
| PCPN | 0,31 | 2145 | 163 | 1:25 | 1:55 |
| PCPN _{0,72} | 0,72 | 1716 | Líquido | - | - |
| PRNT | 0,43 | 1674 | 154 | <24H | >24H |
| PR400 | 0,62 | 1567 | 117 | 2:25 | 4:25 |
| PR450 | 0,64 | 1602 | 154 | 3:05 | 4:35 |
| PR500 | 0,68 | 1609 | 182 | 2:45 | 4:55 |
| PR600 | 0,73 | 1697 | 164 | 3:13 | 4:35 |
| PR650 | 0,72 | 1681 | 144 | 3:35 | 5:30 |
| PR700 | 0,72 | 1688 | 149 | 5:15 | 6:57 |
| PR750 | 0,74 | 1718 | 154 | 5:38 | 6:15 |
| PR800 | 0,87 | 1631 | 147 | 6:00 | 7:40 |
| PR900 | 0,91 | 1633 | 145 | >12H | >24H |

A massa volúmica não apresenta nenhuma tendência face à temperatura de tratamento do CR. Devido à maior exigência de água e relação a/c destas pastas para idêntica trabalhabilidade (consistência normal) seria expectável que a massa volúmica decrescesse com o aumento da temperatura. Para igual relação a/c a massa volúmica é similar nas misturas com CR700 e CPN (Pastas PR700 e PCPN_{0,72}), confirmando-se que estes ligantes apresentam idênticas massas volúmicas de partículas, conforme estimado em 4.1.1. Neste caso, é expectável que o eventual consumo de água na hidratação do CaO e consequente evaporação por libertação de calor, não tenha influência significativa na massa volúmica.

4.2.1. EXIGÊNCIA DE ÁGUA

Na Figura 35 apresentam-se as relações a/c de todas as pastas produzidas com idêntica trabalhabilidade (consistência de pasta normal, ver 3.4.2) e a PCPN_{0,72}. Verifica-se que as pastas com CR apresentam uma maior

exigência de água de amassadura do que as pastas com CPN ou cimento não tratado (PRNT). Para idêntica trabalhabilidade, a exigência de água nas pastas com CR foi 2 a 3 vezes superior à com CPN.

Em geral, a exigência de água aumenta com a temperatura de termoativação (Figura 35), verificando-se um aumento da relação a/c de 0,62 até 0,91. A mesma tendência foi reportada por outros autores [Balducco *et al* (2019), Zhang *et al* (2018), Xinwei *et al* (2010), Vyšvařil *et al* (2014), Wang *et al* (2018)]. Esta maior exigência de água nas pastas com CR é atribuída à formação de cal livre e ao aumento de área superficial das fases desidratadas (Shui *et al*, 2009). De facto, visto que os CR têm CaO na sua composição, parte da água de mistura reage imediatamente com o CaO e parte evapora devido à reação exotérmica inicial.

Estes fatores podem justificar o facto das pastas PR800 e PR900 terem apresentado uma relação a/c superior, visto que estão associadas a maiores quantias de CaO (Tabela 12) e de CR de maior finura (Figura 28). A maior finura obtida no CR600 também permite justificar o ligeiro aumento de relação a/c obtido na pasta PR600 (Figura 35). Outro fator importante é a porosidade das partículas de cimento reciclado que vão absorver parte da água da mistura, tornando-a indisponível para a trabalhabilidade da mistura (Bogas *et al*, 2019).

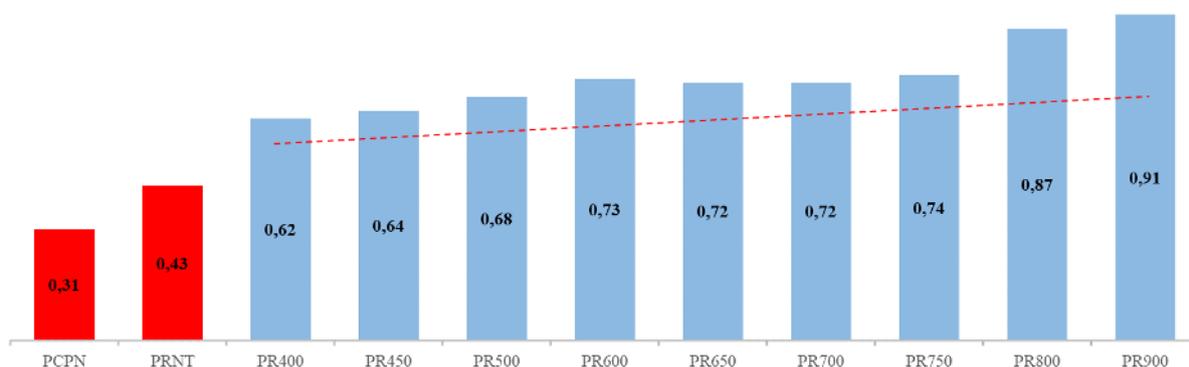


Figura 35: Relações a/c das diferentes pastas de CR e também das PRNT e PCPN.

A pasta com CRNT (PRNT) apresenta menor exigência de água devido à menor porosidade das suas partículas e ao fraco desenvolvimento de calor de hidratação inicial (4.2.3).

Visto que as várias pastas foram formuladas para apresentar consistência normal, em geral a variação de espalhamento entre elas foi pouco significativo (Tabela 13). Por sua vez, tendo em consideração pastas de CR e CPN de igual a/c , confirma-se uma diferença significativa no diâmetro de espalhamento, como seria de esperar. Para igual a/c , a substituição de CR por CPN permitiu passar de pastas com consistência plástica a caldas fluidas com características autocompactáveis.

4.2.2. TEMPO DE PRESA

Na Figura 36 indicam-se os tempos de presa das pastas de CR (PR) tratado entre 400 e 900 °C, assim como da pasta hidratada não termoativada (PRNT) e da pasta com CPN (PCPN).

Face às pastas com CPN, foram obtidos maiores tempos de início e fim de presa nas PR, tendo aumentado com o incremento da temperatura de termoativação. As pastas com CR termoativado entre 400 e 800 °C apresentaram tempos de início e final de presa entre 145-360 minutos e 265-460 minutos, respetivamente. O CPN apresentou tempos de início e fim de presa de 85 e 115 minutos, respetivamente, sendo em geral pelo menos 2 vezes inferiores aos do CR.

Esta tendência é contrária à reportada por outros autores [Shui *et al* (2009), Xuan & Shui (2011), Vyšvařil *et al* (2014), Bogas *et al* (2019)], que justificam a maior rapidez de hidratação dos CR pela sua maior reatividade e maior área superficial. Tempos de início de presa inferiores a 20 minutos são referidos por Shui *et al* (2009) e Vyšvařil *et al* (2014). Vyšvařil *et al* (2014) associou o decréscimo do tempo de presa ao aumento do teor de CaO com o incremento de temperatura de tratamento. Por sua vez, Serpell & Lopez (2015) referem que o teor de CaO é responsável por um fenómeno de falsa presa. Como discutido em 4.1.3, no presente trabalho foi identificado a hidratação precoce do CaO, o que afeta a capacidade de reidratação e desenvolvimento do tempo de presa. Por outro lado, neste trabalho foi utilizado CR de granulometria mais grosseira do que a considerada na literatura [$< 100 \mu\text{m}$ [Shui *et al* (2009), Serpell & Lopez (2015), Zhang *et al* (2018) e Serpell & Zunino (2017)]], reduzindo a sua reatividade. Acima de 800 °C ocorreu um incremento significativo do tempo de presa, o que está de acordo com o fenómeno de densificação das partículas e a menor reatividade destes ligantes, como será discutido em 4.2.3.

A fraca capacidade de hidratação do CRNT justifica também os elevados tempos de presa da PRNT.

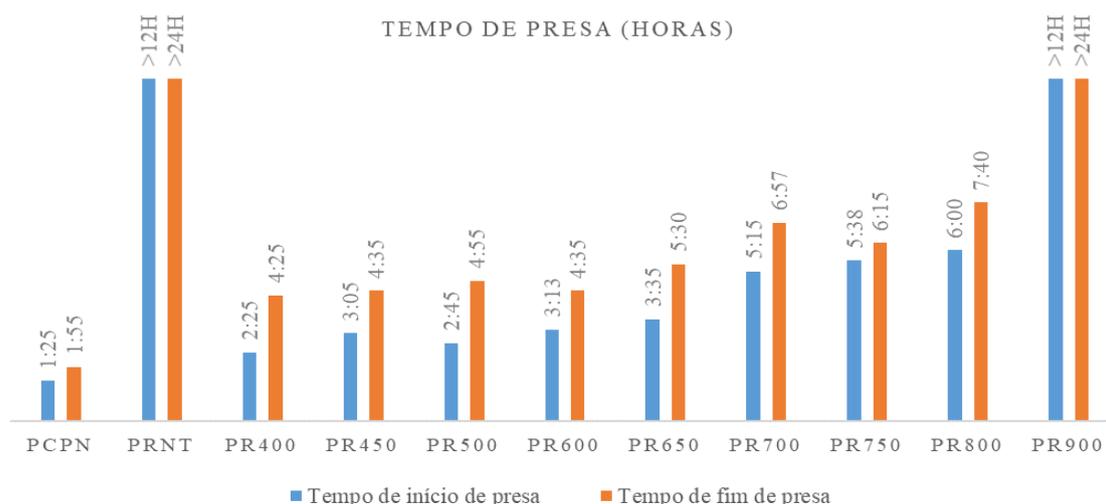


Figura 36: Tempos de início e fim de presa das pastas hidratadas.

4.2.3. DESENVOLVIMENTO DE CALOR DE HIDRATAÇÃO DE PASTAS

Nas Figura 37 e Figura 38 apresentam-se os resultados obtidos na análise de calorimetria isotérmica (CI), desde 45 minutos após hidratação até 7 dias, através das curvas da taxa de libertação de calor de hidratação e taxa de libertação de Calor de hidratação acumulada, respetivamente. Para a realização destes ensaios foram produzidas pastas de CR de diferentes temperaturas de termoativação com uma relação *a/c* de 1,0.

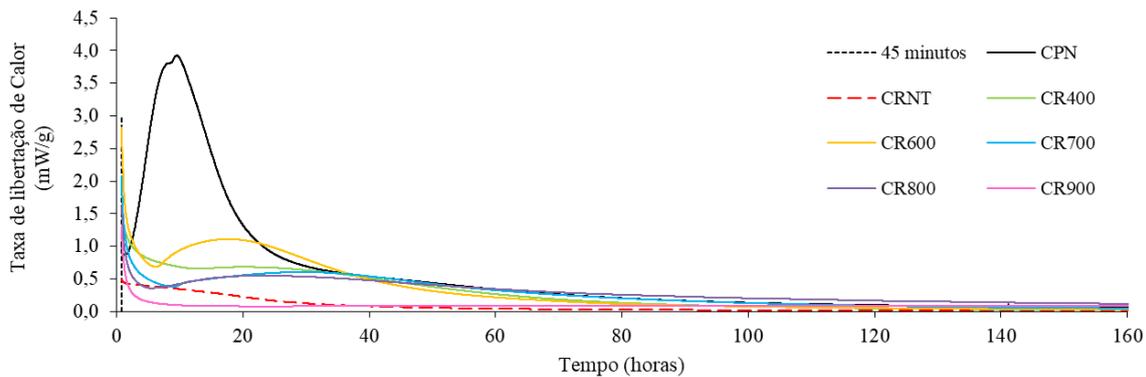


Figura 37: Evolução da taxa de libertação de Calor das pastas hidratadas.

Como é possível verificar, o cimento Portland normal (CPN) apresenta uma evolução e taxa de libertação de Calor de hidratação diferente dos CR. Embora o desenvolvimento das curvas seja semelhante (Figura 37), a fase de aceleração dos CR é atrasada e associada a menor taxa de libertação de Calor, assim como a fase inicial após o contacto com a água envolve maiores taxas de libertação de Calor do que o CPN. Em suma, apesar dos CR apresentarem uma maior libertação de calor inicial, desenvolvem menos reações de hidratação a longo prazo que o CPN (Figura 38).

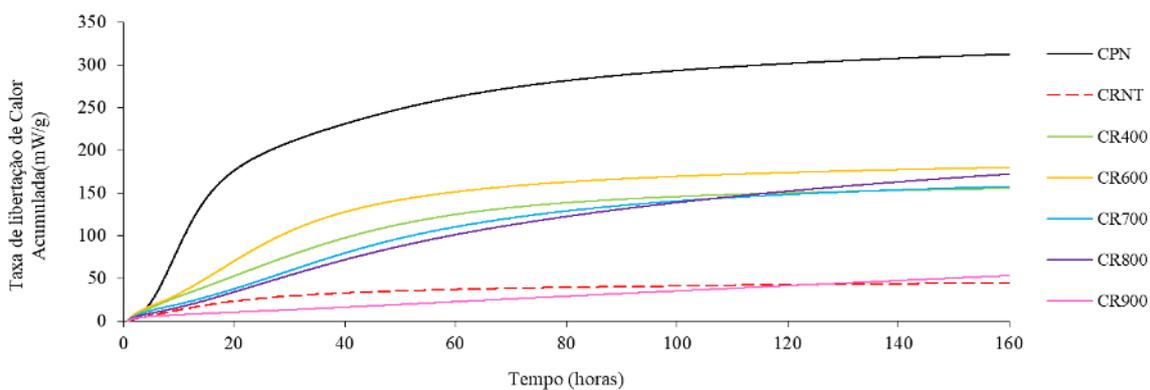


Figura 38: Evolução da taxa de libertação de Calor acumulada das pastas hidratadas.

Inicialmente são registados valores superiores da taxa de Calor de hidratação nos CR face ao CPN. De facto, após 45 minutos, a taxa de libertação de Calor varia entre 1,55 mW/g (CR400) até 2,69 mW/g (CR600), decrescendo depois com o aumento de temperatura até 1,21 mW/g (CR900) (Figura 39). Estes valores são superiores ao observado no CPN (1,03 mW/g), estando de acordo com o referido por Zhang *et al* (2018) e Baldusco *et al* (2019). A diferença de libertação de Calor inicial entre as pastas de CR e CPN seria significativamente superior se os 45 minutos iniciais tivessem sido registados. Segundo Shui *et al* (2009) a maior reatividade inicial do CR deve-se à maior superfície específica e instabilidade dos produtos desidratados que tendem a reidratar rapidamente. De facto, a superfície específica do CR pode ser 15 vezes superior à do CPN (Baldusco *et al*, 2019). Por sua vez, Baldusco *et al* (2019) sugerem que a elevada taxa de calor inicial deve-se à grande quantidade de aluminatos de cálcio presentes nas fases amorfas do CR. Bogas *et al* (2019) acrescentam que a reação da cal livre nos CR também contribui para a maior taxa de Calor inicial. Ainda assim Baldusco *et al* (2019) verificaram taxas de hidratação no CR 10 vezes superiores às do CPN, em pastas termoativadas a 500 °C, onde a quantidade de cal livre foi pouco significativa. A maior diferença de Calor de hidratação inicial entre o CR e o CPN observada por Baldusco *et al* (2019) e Zhang *et al* (2018), face ao presente trabalho, justifica-se pelo facto dos ensaios destes autores terem sido realizados desde o instante imediatamente após a mistura.

Nos CR, assim que ocorre o contacto com a água, a cal livre e os aluminatos de cálcio reagem rapidamente e os novos polimorfos de C₂S são hidratados. Uma vez que o teor de CaO aumenta com a temperatura de termoativação (Tabela 12), a elevada libertação de Calor inicial não pode ser inteiramente atribuída à sua hidratação, mas também à reatividade dos novos compostos formados.

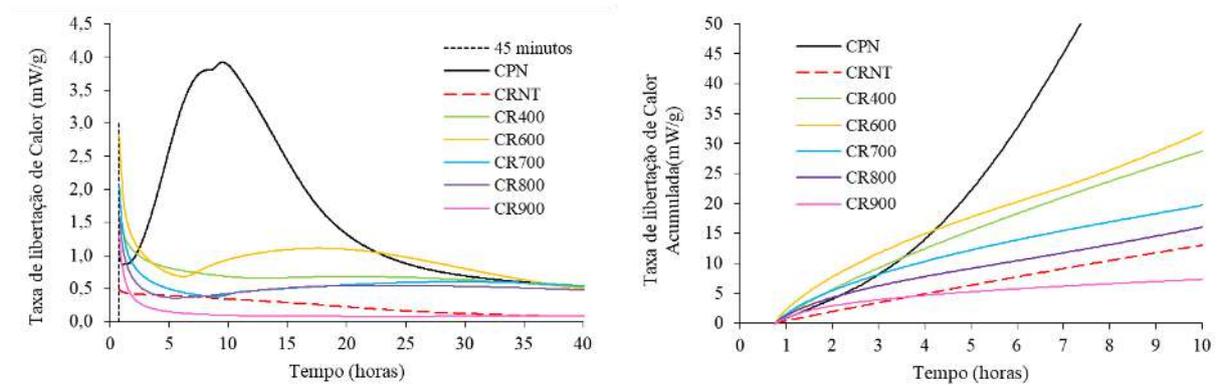


Figura 39: Ampliação da taxa de libertação de Calor (à esquerda) e ampliação da evolução da taxa de libertação de Calor acumulada (à direita).

Nas primeiras 2,5 horas de hidratação, o Calor acumulado do CR700 é mais elevado do que no CPN. Todavia, a partir das 4,5 horas, já todos os CR apresentam um Calor de hidratação acumulado inferior ao CPN (Figura 39). Isto deve-se ao facto da fase de aceleração do CPN envolver maiores taxas de Calor libertado, resultante da formação de C-S-H a partir de C₃S.

A forma da curva de taxa de Calor de hidratação é semelhante nas pastas com CR e CPN, distinguindo-se as fases de indução, aceleração e desaceleração. No entanto, nas pastas com CPN, o início da fase de aceleração (0,9 horas) ocorre significativamente mais cedo do que nas pastas com CR (7-24 horas). Por outro lado, a fase de aceleração é mais gradual nos CR, sendo associada a níveis de libertação de Calor menos intensos. As pastas com CR tratado a 600 e 900 °C foram as que apresentaram os menores e os maiores tempos associados ao pico máximo de aceleração, de 18 horas e 64 horas, respetivamente. Este tempo foi de apenas 10 horas nas pastas com CPN. Conclui-se assim que existe uma perda progressiva de reatividade a partir de 700 °C.

O CR900 não desenvolveu hidratação significativa, estando de acordo com as análises DRX e RMN, devido à menor reatividade dos silicatos de cálcios deste cimento. Por outro lado, o CR400 que tem os produtos de hidratação apenas parcialmente desidratados, sem grande despolimerização, não desenvolve uma fase de aceleração e por sua vez a sua reação a longo prazo não é significativa. A elevada libertação de calor inicial do CR400 é atribuída à reidratação dos C-S-H após contacto com a água, devido ao facto do mecanismo de hidratação ser uma reidratação instantânea, em vez do mecanismo de dissolução e precipitação observado na hidratação do CPN.

Em suma, as pastas com CR tendem a apresentar períodos mais longos de indução e aceleração com menor libertação de calor de hidratação e menor desenvolvimento de reação de hidratação a longo prazo do que as pastas com CPN.

Finalmente, o CRNT apresenta muito baixa reatividade, uma vez que já se encontrava suficientemente hidratado antes da mistura. A fraca libertação de calor residual observada nas Figuras anteriores é atribuída à hidratação dos compostos anidros provenientes da incompleta hidratação da pasta de origem (Figura 38).

4.3. CARACTERIZAÇÃO DE PASTAS NO ESTADO ENDURECIDO

No presente subcapítulo apresentam-se e discutem-se os resultados relativos ao estudo de caracterização das pastas no estado endurecido. Este estudo envolve ensaios de resistência mecânica e a caracterização morfológica (TG, DRX, RMN) e microestrutural (MEV, PIM) das pastas no estado endurecido.

4.3.1. RESISTÊNCIA MECÂNICA

Na Tabela 14 e Figura 40 resumem-se os valores médios de resistência à compressão e flexão aos 3 e 28 dias de idade para as pastas produzidas com CPN, CRNT e CR sujeito a diferentes temperaturas de termoativação. Na mesma tabela são ainda apresentados os valores obtidos do coeficiente de variação (CV) para a resistência à flexão e resistência à compressão. Em anexo são apresentados todos os valores de resistência mecânica obtidos para os vários provetes ensaiados ao longo do trabalho experimental.

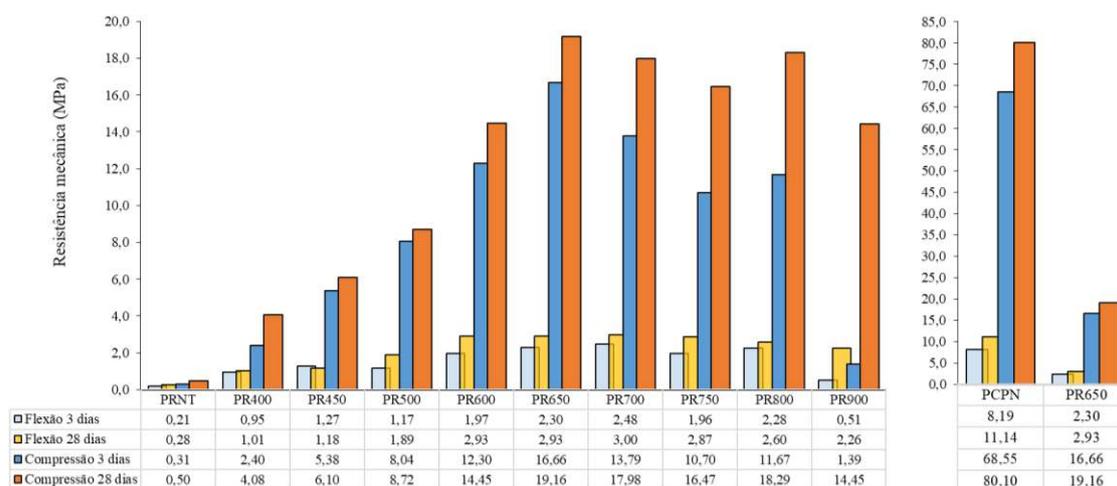


Figura 40: Resistência à compressão e à flexão aos 3 e 28 dias de pastas produzidas com CPN, CRNT e CR.

Independentemente do tipo de ligante, confirma-se uma evolução regular da resistência com o aumento desta dos 3 para os 28 dias. Aos 28 dias, a resistência à compressão das pastas de CR variou desde 4,1 MPa (PR400) até 19,2 MPa (PR650), sendo fortemente influenciada pela temperatura de termoativação.

Tabela 14 - Resultados de resistência à compressão e flexão aos 3 e 28 dias de pastas produzidas com CPN, CRNT e CR.

| | Flexão (MPa) | | | | Compressão (MPa) | | | |
|----------------------------|--------------|--------|---------|--------|------------------|--------|---------|--------|
| | 3 dias | CV (%) | 28 dias | CV (%) | 3 dias | CV (%) | 28 dias | CV (%) |
| PCPN | 8,19 | 20 | 11,14 | 3 | 68,55 | 6 | 80,10 | 4 |
| PCPN_{0,72} | 3,67 | 8 | 4,51 | 16 | 14,00 | 2 | 26,52 | 5 |
| PRNT | 0,21 | 3 | 0,28 | 6 | 0,31 | 9 | 0,50 | 10 |
| PR400 | 0,95 | 11 | 1,01 | 2 | 2,40 | 6 | 4,08 | 5 |
| PR450 | 1,27 | 9 | 1,18 | 6 | 5,38 | 5 | 6,10 | 6 |
| PR500 | 1,17 | 7 | 1,89 | 5 | 8,04 | 2 | 8,72 | 5 |
| PR600 | 1,97 | 9 | 2,93 | 9 | 12,30 | 2 | 14,45* | 12 |
| PR650 | 2,30 | 7 | 2,93 | 11 | 16,66 | 3 | 19,16 | 7 |
| PR700 | 2,48 | 17 | 3,00 | 7 | 13,79 | 9 | 17,98 | 5 |
| PR750 | 1,96 | 2 | 2,87 | 1 | 10,70 | 2 | 16,47 | 5 |
| PR800 | 2,28 | 13 | 2,60 | 9 | 11,67 | 6 | 18,29 | 9 |
| PR900 | 0,51 | 17 | 2,26 | 7 | 1,39 | 8 | 14,45 | 6 |

[Nota: na Figura 40 é apresentado um “*” explicado mais à frente na análise da Figura 41]

Tendo em conta pastas de igual consistência, a resistência à compressão máxima atingida nas pastas com CR (PR650) foi equivalente a 24 % da resistência obtida na pastas de referência com CPN (PCPN). Contudo, para a mesma relação a/c, a resistência máxima atingida nas pastas de CR foi equivalente a 72 % da resistência obtida na pasta de CPN (PCPN_{0,72}).

A maior resistência foi atingida para a temperatura de tratamento de 650 °C, diminuindo para temperaturas superiores, em especial acima de 800 °C. No que se refere à resistência à flexão, foi observada uma tendência

similar, com esta a variar desde 1 MPa (PR400) até 3 MPa (PR700), atingindo-se neste caso o valor máximo para a temperatura de tratamento de 700 °C. Conclui-se assim que a temperatura ótima de tratamento foi de 650-700 °C.

Nos trabalhos de Shui *et al* (2009) e Xuan & Shui (2011) são reportadas resistências ótimas de tratamento de 700-800 °C. A resistência máxima atingida por Shui *et al* (2009) foi de 19,4 MPa em pastas com *a/c* de 0,64. Desse modo, conclui-se que neste trabalho foi possível atingir resistências semelhantes para menores temperaturas de termoativação e relação *a/c* ligeiramente superior. Em face dos resultados deste trabalho e do reportado por outros autores, bem como das pequenas diferenças de resistência obtidas em cimentos tratados entre 650 °C e 800 °C, sugere-se a termoativação a 650 °C, visto que esta temperatura de tratamento conduz a menor consumo de energia e menor impacto ambiental durante a produção do CR.

As pastas com CRNT foram apenas capazes de desenvolver resistências à compressão de 0,5 MPa e à flexão de 0,3 MPa aos 28 dias, confirmando-se a fraca reatividade deste ligante quando não é termoativado e a pouca importância do material remanescente que ainda não tinha sido hidratado.

Apesar do aumento de relação *a/c*, a resistência aumentou nas pastas de igual consistência com CR tratado até 650-800 °C, estando de acordo com o reportado na literatura [Shui *et al* (2009), Xuan & Shui (2011), Vyšvařil *et al* (2014)].

Para pastas tratadas até 500 °C, sujeitas apenas a desidratação parcial e fraca despolimerização do C-S-H, a resistência mecânica foi baixa. A reidratação ocorreu numa estrutura já formada, que dificulta o estabelecimento de ligações entre partículas anidras e não contribui para o aumento global da coesão.

Conforme será discutido em maior detalhe em 4.3.5 e 4.3.6, as PR desenvolvem uma microestrutura baseada em duas fases distintas: formação de produtos de hidratação internos no interior das partículas porosas do CR; formação de produtos externos responsáveis pelo estabelecimento de coesão entre as partículas anidras. O processo de formação da microestrutura da pasta com CPN é diferente, uma vez que essas partículas não contêm porosidade e, por conseguinte, todos os produtos de hidratação são externos e contribuem para a coesão entre partículas. Nesse sentido, nas pastas com CR tratado a 400-500 °C deverão ser desenvolvidos poucos produtos de hidratação externos, responsáveis pela coesão entre partículas. Isso é observado com mais clareza em 4.3.6.

Por sua vez, para temperaturas de tratamento acima de 600 °C, a despolimerização dos C-S-H foi efetiva, aumentando a capacidade de reidratação do CR e conduzindo à formação de novos produtos de hidratação. Essa maior capacidade de reidratação foi confirmada nos ensaios de calorimetria em 4.2.3.

Acima de 700 °C, ocorre um decréscimo da resistência mecânica das pastas com o aumento da temperatura. De acordo com o discutido nas seções anteriores, a morfologia das fases formadas é alterada, levando à formação de polimorfos de C₂S (β -C₂S) de reatividade mais lenta e à formação de fases de menor área superficial (Figura 30, 4.1.2). Isso é particularmente evidente no CR tratado a 900 °C, que para além de apresentar resistência aos 28 dias inferior, está associada a uma evolução da resistência bastante mais lenta, com resistência aos 3 dias de idade cerca de 10 vezes inferiores às dos restantes CR tratados acima de 600 °C (Figura 40). Em resumo, a

evolução da resistência com a idade tende a ser mais relevante nas pastas com CR tratado a partir dos 700 °C, o que confirma a reatividade mais lenta destes ligantes.

Na Figura 41 é comparada a evolução de resistência de pastas de igual relação a/c, nomeadamente a PR600, PR650, PR700 e PCPN_{0,72}. Em geral, verifica-se que a resistência à compressão aos 3 dias de idade foi semelhante nas pastas com CPN e CR, tornando-se inferior nas pastas com CR, para idades posteriores. Aos 90 dias de idade, a resistência da pasta termoativada a 700 °C foi 78 % da obtida na pasta de referência com CPN (PCPN_{0,72}).

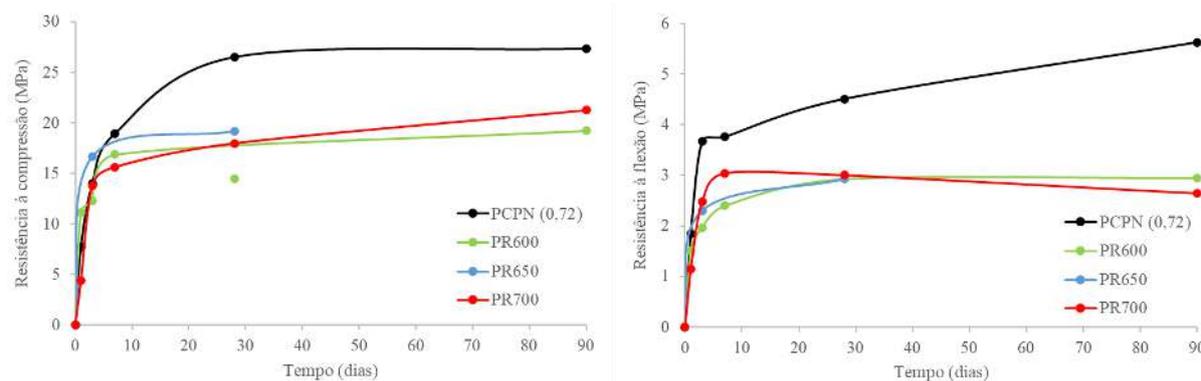


Figura 41: Evolução da resistência à compressão e à flexão de pastas com CPN, CR600, CR650 e CR700 de igual relação a/c. Resistências entre 1 e 90 dias de idade.

Refere-se que o valor obtido da resistência à compressão aos 28 dias da pasta de CR600 é baixo e não está de acordo com a tendência observada para as pastas de cimento, reciclado ou normal, uma vez que a resistência tem tendência a aumentar ao longo do tempo e neste caso apresenta valor inferior à resistência aos 7 dias. Deste modo, e de acordo com a representação da Figura 41 (e “*” na Tabela 14), não se considerou esse resultado como válido na análise deste trabalho.

De acordo com a literatura [Balducco *et al* (2019), Shui *et al* (2009) e Bogas *et al* (2019)], o rápido desenvolvimento de resistência pode ser atribuído à elevada área superficial das partículas de CR. Porém, isso não é suficiente para explicar os maiores tempos de presa e menores taxas de libertação de calor de hidratação verificadas nas pastas com CR (4.2.2 e 4.2.3). De facto, nestas pastas parte da água é inicialmente consumida na formação de produtos de hidratação gerados no interior das partículas de CR porosas, deixando menos água disponível no espaço exterior entre partículas anidras. Desse modo, as pastas comportam-se como se tivessem sido produzidas com menor relação a/c e a proximidade entre partículas aumenta, o que acelera a coesão da pasta e aumenta a sua resistência inicial.

Após 1 dias, nas pastas com CR600, e até 3 dias, nas pastas com CR650, a resistência à compressão foi mais elevada do que na pasta com CPN de igual a/c. No entanto, esta tendência inverte-se a idades posteriores, quando mais produtos de hidratação externos são desenvolvidos nas pastas com CPN. Ao contrário das pastas com CPN, parece ser atingido um patamar de resistência nas pastas com CR a idades mais avançadas. Nestas pastas, para idades superiores a 28 dias, a evolução de resistência é pouco significativa. Isto é observável com mais detalhe

na resistência à flexão da Figura 41. O mesmo é reportado por Zhang *et al* (2018), tendo atribuído este facto à porosidade intrínseca das próprias partículas de CR.

4.3.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS PASTAS HIDRATADAS

Na Figura 42 apresentam-se as curvas da TG e DTG das pastas hidratadas e na Tabela 15 resumem-se os valores de perda de massa associadas às fases de desidratação (Ldh), desidroxilação (Ldx) e descarbonatação (Ldc). Na mesma tabela apresentam-se os valores de água combinada, W_B , e a estimativa do coeficiente de hidratação, α , dos teores de CH e de $CaCO_3$.

Neste caso, para as pastas hidratadas, W_B e CH é agora estimado com base nas equações 4.6 e 4.7, substituindo as equações 4.1 e 4.3, respetivamente. A alteração justifica-se pelo facto de parte da parcela Ldc contribuir para o W_B , visto que parte do CH é carbonatado após a mistura (Monteagudo *et al*, 2014).

$$W_B^b = Ldh + Ldx + 0,41Ldc \text{ [%]} \quad (4.6)$$

$$CH^b = \frac{P_{CH}}{P_{H_2O}} \times Ldx + \frac{P_{CH}}{P_{CO_2}} \times Ldc \text{ [%]} \quad (4.7)$$

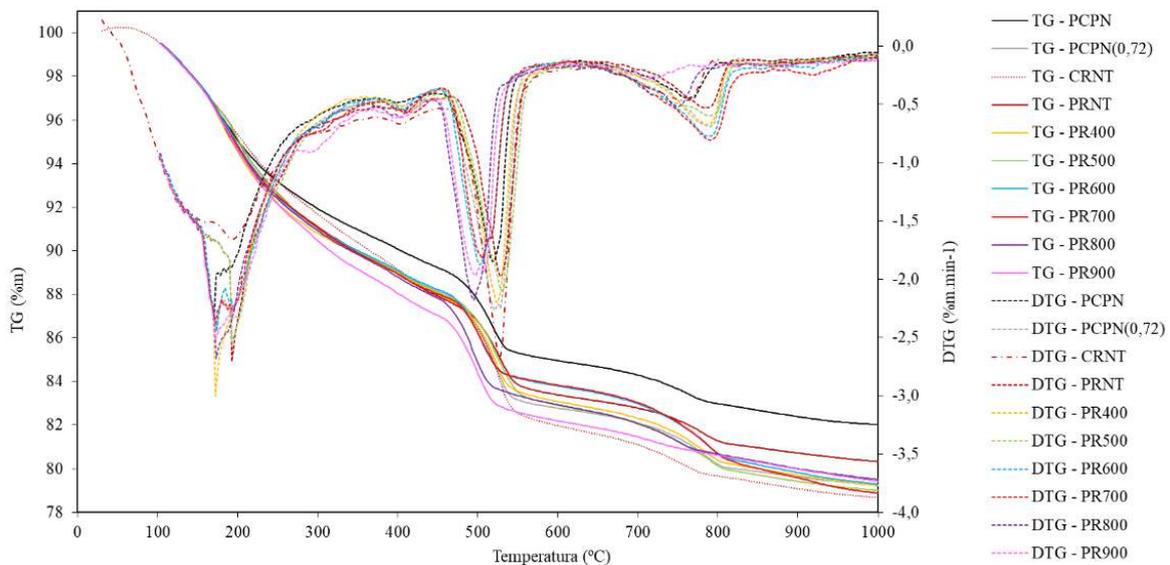


Figura 42: TG e DTG das pastas hidratadas produzidas com CPN, CRNT e CR termoativados a diferentes temperaturas.

Tabela 15 - Análise TG das pastas hidratadas produzidas com CPN, CRNT e CR termoativados a diferentes temperaturas.

| [%] | Ldh | Ldx | Ldc | W _B | α | CH | CaCO ₃ |
|----------------------|-------|------|------|----------------|----------|-------|-------------------|
| CRNT | 12,96 | 3,90 | 3,93 | 17,37 | 75,53 | 18,16 | - |
| PCPN | 11,36 | 2,60 | 3,48 | 14,27 | 62,04 | 11,98 | 7,19 |
| PCPN _{0,72} | 12,36 | 4,00 | 3,86 | 16,84 | 73,21 | 18,43 | 8,55 |
| PRNT | 12,66 | 2,80 | 3,68 | 15,46 | 67,20 | 11,52 | 7,57 |
| PR400 | 12,46 | 3,20 | 4,58 | 15,90 | 69,12 | 14,15 | 9,46 |
| PR500 | 12,56 | 3,30 | 4,60 | 15,86 | 69,94 | 13,57 | 9,47 |
| PR600 | 12,13 | 3,10 | 5,02 | 15,60 | 67,82 | 14,26 | 11,26 |
| PR650 | 11,93 | 2,90 | 5,88 | 15,79 | 68,65 | 15,86 | 12,63 |
| PR700 | 12,36 | 2,50 | 5,72 | 15,84 | 68,89 | 14,34 | 12,29 |
| PR800 | 12,46 | 3,00 | 4,50 | 16,74 | 72,79 | 17,62 | 9,27 |
| PR900 | 13,36 | 3,10 | 3,58 | 17,39 | 75,39 | 16,56 | 7,59 |

As pastas com CR apresentam um comportamento semelhante ao das pastas com CPN, apresentando níveis similares de perda de massa por desidratação (Ldh). Isso indica que a reidratação foi efetiva, independentemente da temperatura de tratamento.

A quantidade de água combinada, W_B, nas PR foi similar ao da PCPN de igual relação a/c (PCPN_{0,72}), sugerindo a formação dos mesmos tipos e teores de produtos hidratados. No entanto, conforme discutido em 4.3.1, a reidratação dos CR tratados até 500 °C não promove a formação suficiente de ligações coesivas entre partículas anidras, conduzindo a pastas de fraca coesão. Por outro lado, os produtos internos desenvolvidos no interior das partículas de CR não contribuem para o aumento de coesão da pasta.

Nas pastas com CR tratado acima de 600 °C, a desidroxilação do CH ocorre mais cedo do que nas pastas com CR tratado até 500 °C (Figura 42), o que deverá estar ligado a menor energia de ligação associada à formação dos novos CH.

Com exceção das pastas PR800 e PR900, em que o CR foi previamente descarbonatado, as restantes pastas com CR apresentaram perda de massa considerável acima de 600 °C, sendo superior à determinada para o CPNT e para o CR anidros (Tabela 12). Acrescente-se que o estágio de descarbonatação tende a prolongar-se até temperaturas mais altas no CR do que no CRNT. Visto que as pastas foram curadas em água até à paragem de hidratação com isopropanol, o desenvolvimento de carbonatação adicional terá ocorrido num período posterior. Este fenómeno pode ser atribuído à formação de CaCO₃, através da reação de CH com os solventes orgânicos libertados durante este procedimento de paragem da hidratação (Lothenbach *et al*, 2016).

As curvas de TG do PR700 e da pasta com CPN de igual relação a/c (PCPN_{0,72}) apresentam o mesmo desenvolvimento, sugerindo a formação de produtos de hidratação do mesmo tipo e morfologia (Tabela 15). Diferenças observadas para temperaturas entre 270-330 °C podem estar relacionadas com a formação de maiores teores de fases de monocarboaluminatos ou monosulfoaluminatos de cálcio (Afm).

Por sua vez, a pasta com CR700 apresentou menor perda de massa por desidroxilação do CH (Tabela 15). Mesmo considerando o aumento de carbonatação ocorrido no CR, com possível consumo de CH, verifica-se que as pastas com cimento reciclado tratadas até 800 °C desenvolvem menos CH do que as pastas com CPN. Isso resulta em coeficientes de hidratação ligeiramente superiores nas pastas com CPN do que nas pastas com CR de igual relação a/c. Um fator que contribui para esta tendência é o facto de parte da água de mistura ser consumida na hidratação do CaO, o que promove uma ligeira redução na relação a/c.

Em pastas com uma relação a/c de 0,48 produzidas com CR tratado a 650 °C e 28 dias de idade, Angulo *et al* (2015) verificou perdas de massa de aproximadamente 14,2 %, 4,5 % e 4,6 % nas fases de desidratação, desidroxilação e descarbonatação, respetivamente. A maior diferença face aos valores obtidos no presente trabalho, estão nas fases de desidratação e desidroxilação (Ldh e Ldx). Estes ensaios são influenciados pelas condições de ensaio. A primeira fase de desidratação é ainda fortemente condicionada pelas condições de pré-condicionamento antes de se realizar o ensaio de TG.

4.3.3. ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DAS PASTAS HIDRATADAS

Na Figura 43 apresenta-se a análise DRX das pastas com CR (PR) e CRNT (PRNT). Em termos gerais, verifica-se que os difratogramas dos CR são semelhantes ao do CRNT, confirmando-se a reatividade do CR. Destacam-se como principais fases cristalinas presentes a portlandite, a calcite e a etringite. Embora se consigam identificar picos de C-S-H nos difratogramas apresentados, a maior parte dos C-S-H são impercetíveis na análise DRX devido à sua baixa cristalinidade.

Em pastas com CR tratado a 600 °C ou a temperaturas superiores, os picos de CH tendem a ser menos intensos do que o do CRNT. Por um lado, o CH resultante da reidratação apresenta menos energia de ligação (4.3.2). Por outro lado, o teor de calcite resultante da carbonatação do CH tende a aumentar para temperaturas de tratamento acima de 500 °C.

A ausência de picos de etringite em algumas pastas é provável que resulte da sensibilidade à moagem e a períodos longos de pré-condicionamento em isopropanol (Winnefeld *et al*, 2016).

A calcite identificada por DRX pode ter resultado de carbonatação ocorrida durante a moagem e armazenamento do material. Uma eventual carbonatação ocorrida após a hidratação é pouco provável, uma vez que os provetes foram mantidos na câmara húmida até à idade de ensaio. É sugerido que ocorra uma interação química entre os produtos de hidratação e o isopropanol utilizado na paragem da hidratação (Snellings, 2016). Um comportamento semelhante foi observado entre o CPN anidro e as pastas com CPN.

Entre 31-32 °2θ são identificados picos ligeiros nos CR tratados acima de 600 °C, que podem resultar de silicatos de cálcio identificados em 4.1.4 e que ainda não estavam hidratados. Porém, estes picos podem também estar associados a outras fases, como Hydrogarnets (Meller *et al*, 2004), o que dificulta a sua identificação inequívoca.

Identificam-se ainda fases hidratadas mais complexas, menos comuns neste tipo de cimentos como a gismondina ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) na PR600 e PCPN, Katoite ($\text{C}_3\text{A}_2(\text{OH})_{12}$) na PR900, cowlesite ($\text{CA}_2\text{S}_3\text{O}_8\text{H}$) na PR700 e alguns aluminatos para temperaturas acima dos 600 °C. Também Vyšvařil *et al* (2014) identificaram katoite, mas apenas para cimentos hidratados, previamente ativados a temperaturas entre 1000 e 1200 °C, e gismondina para cimentos hidratados, após aquecimento entre os 600 e os 1200 °C. Embora estas fases sejam identificadas pelos anteriores autores, os mesmos justificam que a gismondina é proveniente de uma reação envolvendo cinzas volantes, que não foram utilizadas neste trabalho.

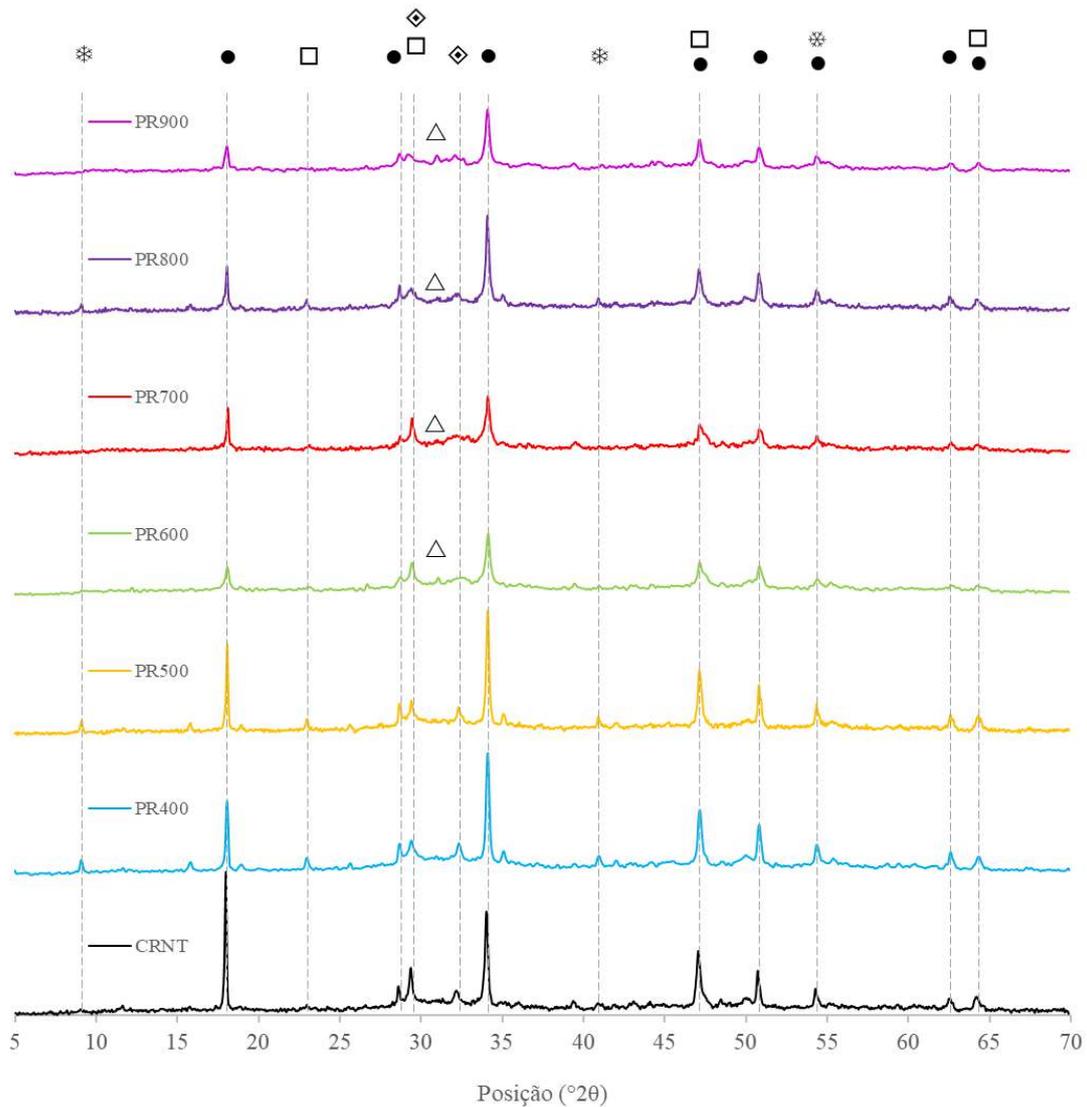


Figura 43: Análise DRX das pastas hidratadas termoativadas a diferentes temperaturas e do CRNT.

Legenda: ● - Portlandite; □ - Calcite; * - Etringite; ◇ - C-S-H; △ - C₂S.

4.3.4. ANÁLISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DAS PASTAS HIDRATADAS

Na Figura 44 apresentam-se os resultados da análise RMN das pastas recicladas (PR), pasta reciclada não tratada (PRNT) e a pasta com CPN com relação a/c de 0,72 (PCPN_{0,72}). Em geral, a desconvolução dos espectros apresenta diferentes picos Q⁰, Q¹ e Q² de unidades estruturais de silicatos que confirmam a reidratação dos CR.

Os picos de Q⁰ correspondem a C₂S que ainda não reagiu, enquanto que os picos Q¹ e Q² representam o desenvolvimento progressivo de produtos de hidratação, nomeadamente C-S-H.

O grau de hidratação (α_{RMN}) é estimado através da equação 4.8, assumindo que o efeito de outras fases, que não os silicatos de cálcico, não tem grande significado na hidratação das pastas de cimento (Kim *et al*, 2012). O comprimento médio das cadeias de silicatos do C-S-H (MCL) pode ser determinado segundo a equação 4.9 (Alizadeh, 2009). Os valores de Qⁿ das seguintes equações correspondem à área integrada dos respetivos picos de Qⁿ, após desconvolução. Estes parâmetros, bem como a relação Q²/Q¹ apresentam-se na Tabela 16.

$$\alpha_{RMN} = \frac{Q^1 + Q^2}{Q^0 + Q^1 + Q^2} [\%] \quad (4.8)$$

$$MCL = \frac{2Q^1 + 2Q^2}{Q^1} [\%] \quad (4.9)$$

Tabela 16 - Grau de hidratação (α_{RMN}), comprimento médio das cadeias de silicatos do C-S-H (MCL) e relação Q²/Q¹ das pastas de CR, CPN da análise NMR.

| | PCPN _{0,72} | PRNT | PR600 | PR700 | PR800 | PR900 |
|--------------------------------|----------------------|------|-------|-------|-------|-------|
| α_{RMN} | 0,68 | 0,75 | 0,76 | 0,74 | 0,73 | 0,71 |
| Q ² /Q ¹ | 1,02 | 2,06 | 1,30 | 1,02 | 1,02 | 0,88 |
| MCL | 4,04 | 6,12 | 4,60 | 4,04 | 4,05 | 3,75 |

Os valores de MCL situam-se na gama 3-6, sendo representativos de C-S-H comuns com rácio Ca/Si superior a 1,2 (Hou, 2019). O espectro de RMN do CRNT apresenta valores bem mais elevados de Q²/Q¹ do que o das pastas com CPN e pastas com CR, o que indica a formação de maior quantidade de C-S-H de cadeias mais longas no CRNT. Isso pode ser explicado pela maior maturidade e menor relação a/c do CRNT.

Conforme discutido em 4.1.5, apenas se mantém uma pequena porção de fases Q⁰ no CRNT. O espectro das pastas com CPN também apresenta um pico Q⁰ com o mesmo $\delta(^{29}\text{Si})$ do encontrado no CRNT, mas o MCL e o rácio Q²/Q¹ foram significativamente menores, devido à maior relação a/c e menor idade da PCPN. Isso é confirmado na diferença de estimativa de α_{RMN} .

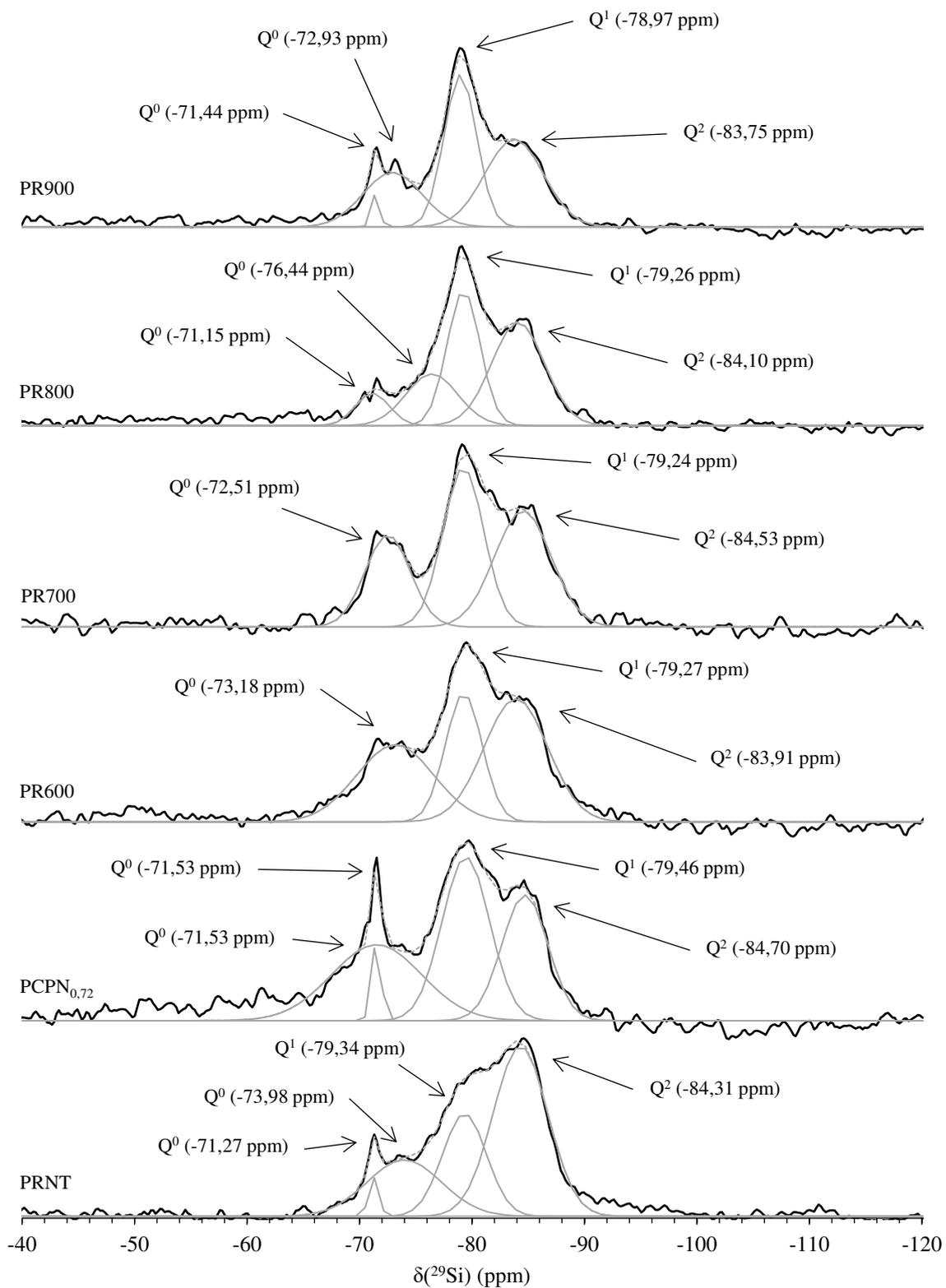


Figura 44: Análise RMN das pastas hidratadas termoativadas a diferentes temperaturas e das pastas com CRNT e CPN.

Os $\delta(^{29}\text{Si})$ dos picos Q^1 e Q^2 nas pastas com CR foram similares aos das pastas com CRNT e CPN e na mesma gama do reportado em pastas de cimento de outros autores [Alonso & Fernandez (2004), Lu *et al* (2008) e Kim *et al* (2012)]. Destaca-se a semelhança de MCL e Q_2/Q_1 das pastas PCPN, PR700 e PR800 (Tabela 16), sugerindo que o tipo de C-S-H formado nestas pastas após 28 dias é similar.

O α_{RMN} foi ligeiramente inferior nas pastas com CPN_{0,72} do que nas pastas com CR (Tabela 16), o que confirma o facto de um maior volume de produtos de C-S-H se ter formado nas PR. Estes resultados estão de acordo com o observado pela análise TG (4.3.2). Como referido, isso estará relacionado com a maior área superficial do CR, capaz de desenvolver também produtos de hidratação no interior das partículas anidras, ao contrário das partículas de CPN cujo núcleo demora mais tempo a ser consumido.

O ligeiro aumento de MCL e Q_2/Q_1 nas pastas com CR600 sugere uma reação mais rápida neste material, que pode ser justificada pela maior reatividade dos polimorfos de C_2S (4.1.4) e maior finura deste ligante (Figura 28, 4.1.1). Estes resultados corroboram a análise de porosidade apresentada em 4.3.5 e os resultados de resistência mecânica apresentados em 4.3.1 para as pastas com CR600 e CR650. Acrescente-se que o α_{RMN} tende a decrescer com o aumento da temperatura, acima de 600 °C.

Acima de 800 °C, O MCL e o rácio Q_2/Q_1 sofreram uma redução que indicia uma reatividade mais lenta destes ligantes, com formação de C-S-H menos polimerizados.

Conforme discutido anteriormente, para CR tratados acima de 600 °C, o CR900 é o menos reativo, obtendo o menor valor de α_{RMN} . Comparando os valores de α_{RMN} com os valores de α (provenientes da análise TG) das restantes PR, verificam-se estimativas superiores no primeiro caso. Isso resulta da TG abranger todos os compostos na pasta e não apenas os silicatos de cálcio. Ainda assim, ambos os ensaios traduzem a mesma tendência de evolução do grau de hidratação (α) entre pastas.

4.3.5. ANÁLISE DE POROSÍMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO

A porosímetria por intrusão de mercúrio (PIM) foi analisada para as pastas de CPN, pasta de CRNT e pastas com CR termoativadas a diferentes temperaturas. O volume respetivo de porosidade total resume-se na Figura 45. Note-se que os “poros de gel” (interstícios) do C-S-H com diâmetros abaixo de 7 nm estão fora da gama de medição do PIM (3.5.4.5). Assim, foram abrangidos os poros de dimensão de 0,007-45 μm , na gama da porosidade capilar.

Em geral, o desenvolvimento das curvas de intrusão incremental ($dV/d\log(d)$) foi semelhante nas pastas com CR e com CPN de idêntica relação a/c (Figura 46). A maior diferença ocorreu nas pastas PR450, PR500 e PRNT, que apresentam uma distribuição mais grosseira da porosidade.

Naturalmente, a pasta com CPN de menor relação a/c (0,31) apresenta a menor porosidade total (cerca de 66-74% inferior à das pastas com CR de maior relação a/c) e maior refinamento da porosidade (Figura 45 e Figura 47).

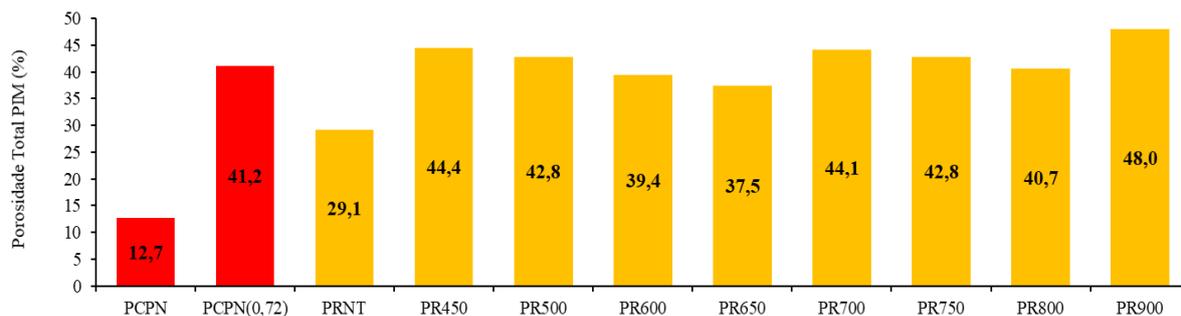


Figura 45: Porosidade total PIM para as pastas de referência com CPN e pastas com CR termoativadas a temperaturas a 450-900° C.

Por outro lado, a porosidade total das pastas de CR foi similar ao das pastas de CPN com idêntica relação a/c (PR600-PR750), variando entre 37,5 e 48,0 %.

As pastas tratadas até 500 °C apresentam porosidade mais grosseira do que as restantes pastas de maior relação a/c (Figura 46 e Figura 47). Isso pode ser justificado pelo fraco desenvolvimento de produtos externos de hidratação fora das partículas de CR, conduzindo a uma microestrutura solta de elevada porosidade aberta. Assim, nestas pastas, as curvas de volume de porosidade acumulada e de distribuição de porosidade apresentam uma maior representatividade na gama de poros mais grosseiros.

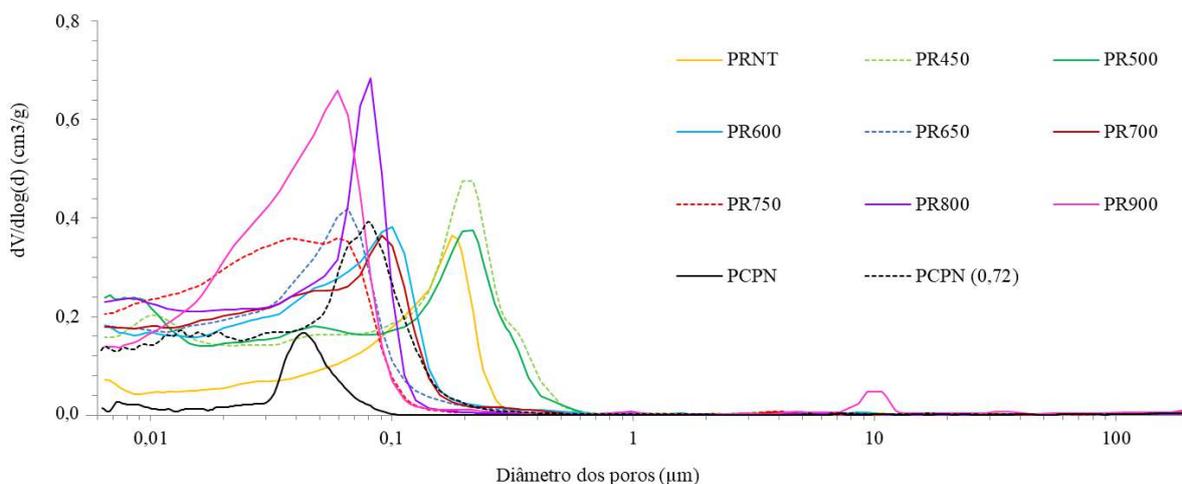


Figura 46: Relação entre a derivada do volume dos poros com o diâmetro dos poros para as pasta de referência com CPN e pastas com CR termoativadas a 450-900 °C.

Conforme discutido na análise CI (4.2.3), a presença dos C-S-H nos CR tratados até 500 °C baseia-se apenas num mecanismo simples de reidratação que não contribui para o desenvolvimento significativo de novos produtos externos repolidimerizados. Ainda assim, a porosidade total nestas pastas não é significativamente superior

à das restantes pastas de CR, o que se justifica pelo facto de parte da água da mistura ser consumida na reidratação dos produtos internos das partículas anidras de CR, conservando a mesma microestrutura do CRNT original.

Por outro lado, as pastas com CR tratado acima de 600 °C apresentam porosidade mais refinada do que a das pastas de CPN de idêntica relação *a/c*, mesmo em situações em que a porosidade total é superior (exemplo: PR750). As pastas com CR desenvolvem duas microestruturas distintas, referente à porosidade das partículas de CR e à porosidade da matriz circundante, que faz a ligação entre partículas. Visto que parte da água é consumida no desenvolvimento dos produtos internos, a relação *a/c* da matriz circundante é reduzida e as partículas aproximam-se umas das outras. Neste caso, a porosidade da matriz circundante torna-se mais fina e isso reflete-se nas curvas de distribuição da porosidade (Figura 46), caminhando no sentido da obtida em pastas de menor relação *a/c* (CPN com relação *a/c* de 0.31).

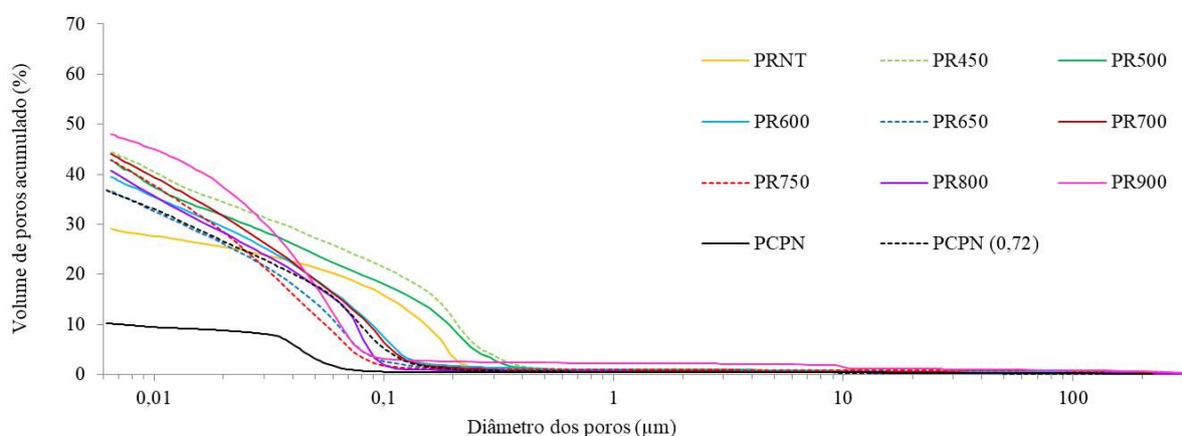


Figura 47: Relação entre o volume de poros acumulado e o diâmetro dos poros para a pasta de referência com CPN e pastas com CR termoativadas a 450-900 °C.

No entanto, como as partículas de CR são porosas, o volume intrínseco de mercúrio aumenta significativamente quando se atravessa a matriz protetora circundante das partículas e, como tal, o volume total de porosidade medido por PIM acaba por ser equivalente ao das pastas com CPN de igual relação *a/c*. Em suma, pode-se concluir que a porosidade total depende essencialmente da relação *a/c*, tal como sucede com as pastas correntes de CPN.

A menor porosidade total foi atingida para PR650, o que está de acordo com os resultados de resistência mecânica (4.3.1). Esta pasta demonstrou mais rápida reatividade (4.2.2 e 4.2.3), permitindo desenvolver microestruturas mais densas.

A diferença de microestrutura da matriz circundante das partículas deverá ser mais relevante a idades jovens, diluindo-se a longo prazo quando o aumento de hidratação nas pastas com CPN compensa o maior espaço inicial disponível entre partículas. Por outro lado, após a hidratação inicial, o desenvolvimento de produtos externos adicionais nos CR é limitado pelos produtos de hidratação já desenvolvidos no interior das partículas.

Vyšvařil et al (2014) verificaram um aumento da porosidade total com o incremento da temperatura de tratamento até 800 °C, contrariando a tendência observada neste trabalho. Este aumento é justificado pelos autores, em parte pela maior relação a/c e pela maior porosidade atingida nas partículas de CR.

A maior e mais grosseira porosidade das pastas com CR900, quando comparado com a das outras pastas, pode ser explicado pela sua maior relação a/c e pela reatividade mais lenta das suas partículas. Tal como salientado em 4.3.1, confirma-se que a temperatura de tratamento ótima, por razões técnicas, económicas e ambientais, situa-se por volta dos 650 °C.

4.3.6. ANÁLISE DO MICROSCÓPIO ELETRÓNICO DE VARREDURA

Na Figura 48 apresentam-se imagens recolhidas da análise MEV efetuadas aos 28 dias de idade, para pastas com CR tratados entre 450 e 900 °C e para a pasta com CPN de igual relação a/c (PCPN_{0,72}). Esta análise morfológica suporta os resultados obtidos durante a caracterização mecânica (4.3.1) e de porosidade (4.3.5).

Tal como na pasta com CPN, é evidente a reidratação ocorrida ao nível das pastas com CR, com desenvolvimento de produtos de hidratação comuns, incluindo etringite em forma de agulhas (Figura 48 ex: PR450), aglomerado de C-S-H (Figura 48 ex: PR500) e CH de estrutura hexagonal (Figura 48 ex: PR500). No entanto, são verificados diferentes aspetos da microestrutura, dependendo da temperatura de termoativação. Até 500 °C, as pastas com CR apresentam estrutura solta e aberta, onde as partículas anidras podem ser facilmente identificáveis, mesmo após 28 dias de idade. Estas pastas apresentam grandes cristais de CH, agulhas de etringite e algum C-S-H superficial, dispersos numa estrutura aberta. Isso corrobora os resultados obtidos de PIM em 4.3.5. A baixa coesão nestas pastas é evidente, confirmando-se a fraca polimerização dos C-S-H e a reduzida formação de novos produtos externos.

As pastas com CPN de igual relação a/c (PCPN_{0,72}) apresentam porosidade mais grosseira do que as pastas com CR (Figura 48). De facto, visto que parte da água foi absorvida pelas partículas de CR, os produtos externos desenvolvem-se numa matriz associada a uma baixa relação a/c, associada a uma maior proximidade entre partículas do que nas pastas de CPN de igual relação a/c. Ainda assim, parece ter-se desenvolvido um maior volume de produtos externos de hidratação nas pastas com CPN aos 28 dias, o que justifica a maior resistência mecânica atingida nestas pastas face às pastas com CR.

Por outro lado, as pastas com CR tratado a 600 °C ou a temperatura superior foram capazes de desenvolver vários novos produtos de hidratação, que resultam no refinamento da estrutura porosa, também confirmado nos ensaios de PIM (4.3.5).

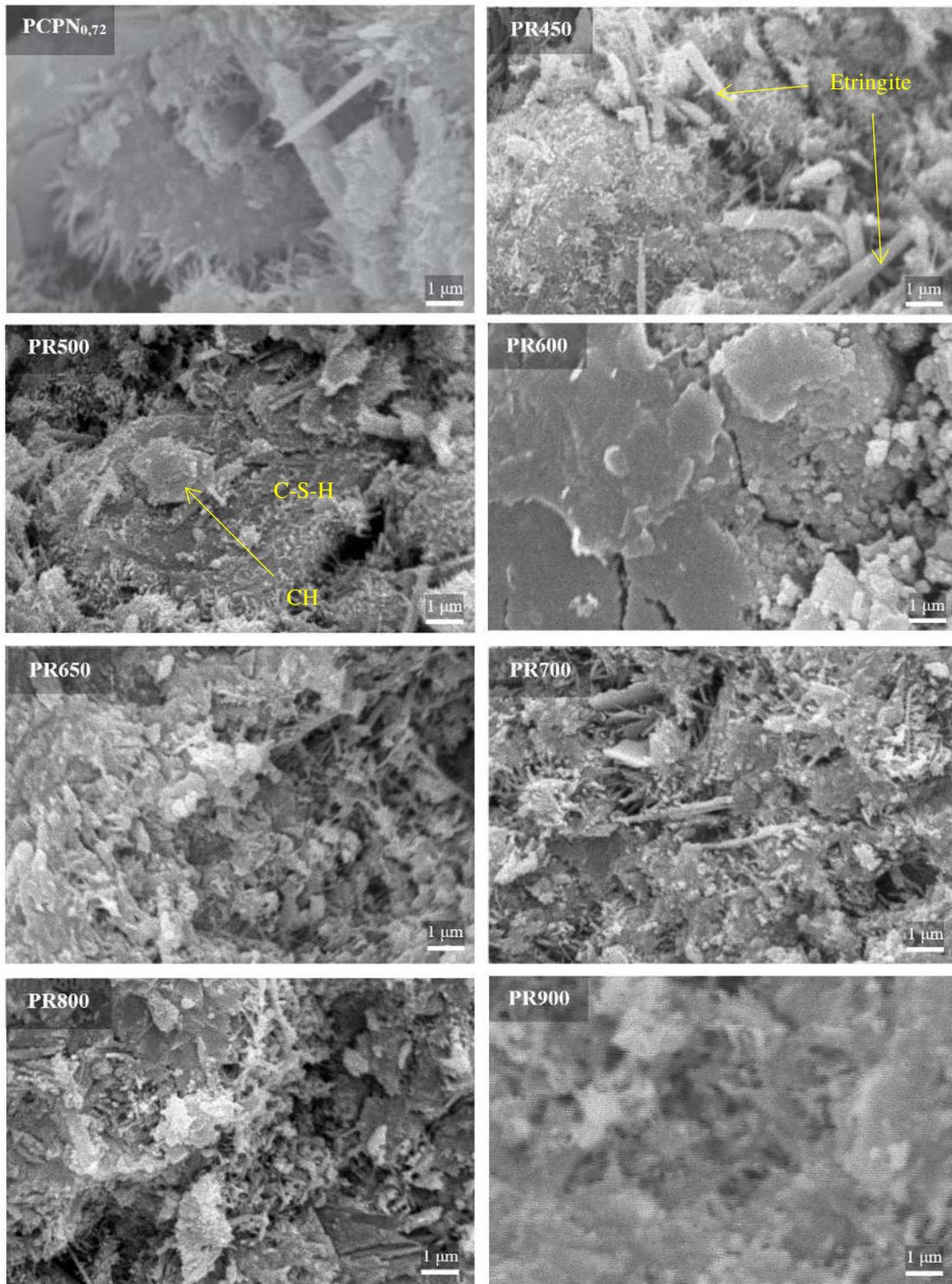


Figura 48: Análise MEV para as diferentes pastas hidratadas termoativadas.

5. CONCLUSÃO

Neste capítulo apresentam-se as principais conclusões obtidas neste trabalho, que envolveu a produção e caracterização de cimento reciclado, assim como a caracterização no estado fresco e endurecido de pastas com cimento reciclado termoativado a diferentes temperaturas. No final deste capítulo apresentam-se ainda algumas sugestões de desenvolvimentos futuros neste âmbito.

5.1. CONCLUSÕES GERAIS

Os CR, na sua forma anidra, apresentam estrutura porosa e elevada área superficial, que é o principal fator responsável pela maior exigência de água destes cimentos. A desidratação, desidroxilação e descarbonatação dos CR para crescentes temperaturas de tratamento promoveu o aumento da sua massa volúmica absoluta.

Verifica-se que após o tratamento térmico, os CR são muito suscetíveis de reidratação parcial do CaO, promovendo a formação precoce de CH. Este fenómeno pode afetar a sua posterior capacidade de reidratação. O CH formado após reidratação do CaO sugere apresentar menor energia de ligação do que o CH de origem. Até aos 700 °C a presença de calcite resulta de produtos carbonatados oriundos da pasta original e de uma possível carbonatação do CaO durante o tratamento térmico.

Apenas para temperaturas superiores a 600 °C, inclusive, verifica-se uma despolimerização efetiva dos produtos de hidratação, com formação de C_2S , cuja estrutura depende da temperatura de termoativação. Para temperaturas até 800 °C foi identificado α'_L-C_2S , de estrutura menos cristalina e de reatividade mais rápida do que a larnite ($\beta-C_2S$) encontrada no CPN e nos CR tratados a 900 °C.

Os CR apresentam uma maior libertação do calor inicial do que os CPN, embora desenvolvam menores reações de hidratação a longo prazo. A maior reatividade inicial do CR está associada à maior superfície específica e instabilidade dos seus produtos desidratados. Verifica-se uma perda progressiva de reatividade para temperaturas de tratamento acima de 700 °C. Para temperaturas até 400 °C o grau de despolimerização não foi suficiente para que a reidratação fosse significativa. Ao contrário do reportado por outros autores foram obtidos maiores tempos de início e de fim de presa nos CR do que nos CPN, em geral mais de 2 vezes superiores. A pré-hidratação do CaO e a granulometria mais grosseira do CR contribuem para esta tendência.

A reidratação dos CR foi efetiva, independentemente da temperatura de tratamento, verificando-se níveis similares de perda de massa por desidratação. Salienta-se os valores idênticos de água combinada nas pastas com CR e CPN de igual relação a/c, sugerindo a formação dos mesmos tipos e teores de produtos de hidratação. A semelhança no tipo de C-S-H formado após 28 dias nas pastas PCPN, PR700 e PR800 foi confirmado nas análises de RMN. O grau de hidratação foi ligeiramente inferior nas pastas com CPN_{0,72} do que nas pastas com CR, confirmando o maior volume de produtos de C-S-H nas pastas de CR. Isso estará relacionado com a maior área superficial do CR e a sua capacidade de desenvolver produtos de hidratação no interior das partículas anidras, ao contrário das partículas do CPN cujo núcleo demora mais tempo a ser consumido.

A porosidade total das pastas de CR depende essencialmente da relação a/c, tal como sucede com as pastas de CPN. A massa volúmica tende a diminuir com o aumento da temperatura de tratamento do CR devido à maior exigência de água para a mesma trabalhabilidade. Nas pastas de CR essa exigência foi 2 a 3 vezes superior à de CPN. Para a mesma relação a/c, as pastas de CR e CPN apresentam idêntica massa volúmica.

As pastas de CR desenvolvem uma microestrutura baseada em duas fases distintas: uma referente à formação de produtos de hidratação internos no interior das partículas porosas do CR; outra referente à formação de produtos externos responsáveis pelo estabelecimento de coesão entre as partículas anidras.

Tendo em conta pastas de igual consistência, a resistência à compressão máxima aos 28 dias atingida nas pastas com CR foi 24 % da obtida nas pastas de referência com CPN. Porém para a mesma relação a/c, a resistência à compressão foi 72 % da obtida na pasta de referência com CPN. O desenvolvimento de maior volume de produtos externos na hidratação das pastas com CPN aos 28 dias justificam a sua maior resistência face às pastas com CR. No entanto, a resistência à compressão até aos 3 dias de idade nas pastas com CR foi pelo menos semelhante à das pastas com CPN, o que salienta a maior reatividade inicial do CR. As pastas com CR comportam-se de forma semelhante a pastas de menor a/c, em que a proximidade entre partículas aumenta devido à absorção de parte da água pelas partículas de CR, acelerando a sua coesão e resistência inicial. A maior resistência à compressão foi atingida para a temperatura de tratamento de 650 °C, diminuindo para temperaturas superiores, em especial acima de 800 °C. No que se refere à resistência à flexão, foi observada uma tendência similar atingindo-se neste caso o valor máximo para a temperatura de tratamento de 700 °C.

A reidratação dos CR tratados até 500 °C não promove a formação suficiente de ligações coesivas entre partículas anidras, conduzindo a pastas de fraca coesão. Por outro lado, os produtos internos desenvolvidos no interior das partículas de CR não contribuem para o aumento de coesão da pasta. A termoativação a 400 °C não é suficiente para a completa desidratação e decomposição dos produtos de hidratação. Estas pastas, apesar de possuírem menor a/c, apresentam porosidades mais grosseiras, visto desenvolverem menos produtos externos de hidratação. Como foram sujeitas apenas a desidratação parcial e fraca despolimerização do C-S-H, a resistência mecânica foi baixa. A reidratação ocorreu numa estrutura já formada, que dificulta o estabelecimento de ligações entre partículas anidras e não contribui para o aumento global da coesão.

Pastas de CR tratado acima de 600 °C apresentam porosidade mais refinada que as pastas de CPN de idêntica relação a/c. Parte da água é consumida no desenvolvimento de produtos internos, reduzindo a relação a/c e refinando a porosidade da matriz circundante. A menor porosidade total foi atingida para PR650, o que está de acordo com os resultados de resistência mecânica. Esta pasta demonstrou mais rápida reatividade permitindo desenvolver microestruturas mais densas. As pastas com CR900 apresentaram a porosidade maior e mais grosseira, que se deve à maior relação a/c e à reatividade mais lenta das suas partículas.

Acima de 700 °C, ocorre um decréscimo da resistência mecânica das pastas com o aumento da temperatura. A morfologia das fases formadas é alterada, levando à formação de polimorfos de C₂S (β -C₂S) de reatividade mais lenta e à formação de fases de menor área superficial. O C-S-H formado apresenta-se menos

polimerizado. O CR900 está associado a uma evolução da resistência bastante mais lenta, com resistência aos 3 dias de idade cerca de 10 vezes inferior à dos restantes CR tratados acima de 600 °C.

Em geral conclui-se que para a temperatura de tratamento de 650 °C é atingido o melhor compromisso de resistência mecânica e reduzida porosidade para valores razoavelmente baixos de consumo de energia e emissões de gases de estufa.

5.2. DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

Conforme se tornou evidente ao longo deste trabalho, o desenvolvimento do cimento reciclado e a produção e caracterização de materiais de base cimentícia envolvendo a sua incorporação é ainda um tema bastante recente e com grande margem para futura investigação. Entre outros, sugerem-se alguns temas que deverão ser alvo de futura investigação:

- Análise da influência do tempo de residência e condições de aquecimento e arrefecimento durante a termoativação do CR;
- Exploração de CR com granulometria mais fina e análise da influência da idade e características da pasta de origem;
- Transposição do processo laboratorial de produção de CR para a indústria e análise da sua viabilidade;
- Desenvolvimento de soluções que contrariem a elevada exigência de água e a fraca trabalhabilidade dos CR;
- Caracterização no estado fresco e endurecido de argamassas e betões com incorporação de CR, incluindo estudos de durabilidade e vida útil;
- Avaliar a produção de cimentos reciclados em termos económicos e ambientais, com análise do seu potencial benefício face ao cimento Portland normal. Análises de ciclo de vida de produtos de construção produzidos com incorporação de CR.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A116130 (2020) de Bogas J. A, Pereira MFC, Guedes AM, Carriço A, Hu S, Sousa R. “*Processo de separação dos componentes de resíduos de betão endurecido para obtenção de cimento reciclado*” (*Separation process of waste hardened concrete for obtaining recycled cement from waste concrete*). Application No. 116130, priority date 24/02/2020
- Alizadeh, R. (2009). *Nanostructure and Engineering Properties of Basic and Modified Calcium-Silicate-Hydrate Systems* (University of Ottawa). <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3892.8089>
- Alonso, C., & Fernandez, L. (2004). *Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments*. 9(4), 3015–3024.
- Andrew, R. M. (2018). *Global CO 2 emissions from cement production*. 195–217.
- Angulo, S. C., Guilge, M. S., Quarcioni, V. A., & Cincotto, M. A. (2015). *Rehydration of cement fines: A TG/calorimetry study*. 8.
- ATIC. (2019). *Roteiro nacional para a descarbonização da indústria cimenteira*.
- Baldusco, R., Nobre, T. R. S., Angulo, S. C., Quarcioni, V. A., & Cincotto, M. A. (2019). *Dehydration and Rehydration of Blast Furnace Slag Cement*. 31(8), 1–13. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002725](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002725).
- Baldusco, R., R. Santos Nobre, T., Angulo, S. C., & Quarcioni, V. A. (2017). *Reactivity and mechanical strength of th rehydrated slag cement paste*. (August).
- Battagin, A. F., & Battagin, I. L. S. (2017). Aglomerantes Minerais. In G. C. Isaia (Ed.), *Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais* (3ª edição, p. 761). São Paulo: IBRACON.
- Berodier, E., Bizzozero, J., & Muller, A. C. A. (2016). Mercury intrusion porosimetry. In K. Scrivener, R. Snellings, & B. Lothenbach (Eds.), *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials* (pp. 420–242). CRC Press.
- Bogas, J. A., Carriço, A., & Pereira, M. F. C. (2019). Mechanical characterization of thermal activated low-carbon recycled cement mortars. *Journal of Cleaner Production*, 218, 377–389. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.325>
- Bordy, A., Younsi, A., Aggoun, S., & Fiorio, B. (2017). Cement substitution by a recycled cement paste fine: Role of the residual anhydrous clinker. *Construction and Building Materials*, 132, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.080>
- Carriço, A., Bogas, J. A., & Guedes, M. (2020). Thermoactivated cementitious materials – A review.

Construction and Building Materials, 250, 118873. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118873>

- Chromá, M., Rovnaník, P., Vořechovská, D., Bayer, P., & Rovnaníková, P. (2011). Concrete Rehydration after Heating to Temperatures of up to 1200 ° C. *International Conference on Durability of Building Materials and Components*, 7. Retrieved from <http://www.irbnet.de/daten/iconda/CIB22528.pdf>
- De Jonghe, L. C., & Rahaman, M. N. (2003). 4.1 Sintering of Ceramics. In S. Somiya, F. Aldinger, R. M. Spriggs, K. Uchino, K. Koumoto, & M. Kaneno (Eds.), *Handbook of Advanced Ceramics* (Vol. 1, pp. 187–264). Academic Press.
- Deboucha, W., Leklou, N., Khelidj, A., & Oudjit, M. N. (2017). Hydration development of mineral additives blended cement using thermogravimetric analysis (TGA): Methodology of calculating the degree of hydration. *Construction and Building Materials*, 146, 687–701. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.132>
- Gouveia, M. F. De. (2019). *Incorporação de adições em argamassas produzidas com cimento reciclado*. Instituto Superior Técnico.
- Grimmer, A. R., von Lampe, F., Mägi, M., & Lippmaa, E. (1985). High-resolution solid-state ²⁹Si NMR of polymorphs of Ca₂SiO₄. *Cement and Concrete Research*, 15(3), 467–473. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90120-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90120-6)
- Guo, X. L., & Shi, H. S. (2008). *Thermal treatment and utilization of flue gas desulphurization gypsum as an admixture in cement and concrete*. 22, 1471–1476. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.04.001>
- Hong, S. H., & Young, J. F. (1999). Hydration kinetics and phase stability of dicalcium silicate synthesized by the Pechini process. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(7), 1681–1686. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01986.x>
- Hou, D. (2019). Molecular simulation on cement-based materials: From theory to application. In *Molecular Simulation on Cement-Based Materials: From Theory to Application*. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-8711-1>
- Kim, J. J., Rahman, M. K., & Reda Taha, M. M. (2012). Examining microstructural composition of hardened cement paste cured under high temperature and pressure using nanoindentation and ²⁹Si MAS NMR. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 2(4), 445–456. <https://doi.org/10.1007/s13204-012-0058-z>
- Lothenbach, B., Durdzinski, P., & De Weerd, K. (2016). Thermogravimetric analysis. In K. Scrivener, R. Snellings, & B. Lothenbach (Eds.), *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials* (pp. 177–208). <https://doi.org/10.1201/b19074>
- Lu, L., He, Y., & Hu, S. (2008). Structural characteristics of dehydrated phase of hardened cement paste and its rehydrating ability. *Kuei Suan Jen Hsueh Pao/ Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1343–1347.

- Marchon, D., & Flatt, R. J. (2016). Mechanisms of cement hydration. In *Science and Technology of Concrete Admixtures* (pp. 129–145). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00008-4>
- Meller, N., Hall, C., Jupe, A. C., Colston, S. L., Jacques, S. D. M., Barnes, P., & Phipps, J. (2004). The paste hydration of brownmillerite with and without gypsum: A time resolved synchrotron diffraction study at 30, 70, 100 and 150 °C. *Journal of Materials Chemistry*, 428–435. <https://doi.org/10.1039/b313215c>
- Monteagudo, S. M., Moragues, A., Gálvez, J. C., Casati, M. J., & Reyes, E. (2014). Thermochemical Acta The degree of hydration assessment of blended cement pastes by differential thermal and thermogravimetric analysis . Morphological evolution of the solid phases. *Thermochemical Acta*, 592, 37–51. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.08.008>
- Neto, G. (2019). *Argamassas com resíduos de materiais cimentícios de diferentes finuras*. Instituto Superior Técnico.
- Neville, A. M. (1995). Properties of concrete. In *Pearson Education Limited* (4th ed.). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)82366-0](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)82366-0)
- NP EN 1015-11 (2006): *Determinação da resistência a flexão e da resistência a compressão em argamassas*
- NP EN 1015-3 (2006): *Determinação da consistência de argamassas pelo método da mesa de espalhamento*
- NP EN 1015-6 (2006): *Determinação da massa volúmica de argamassas*
- NP EN 196-11 (2018): *Determinação do calor de hidratação libertado durante a mistura de cimento e água*
- NP EN 196-2 (2014): *Métodos de ensaio de cimentos; Parte 2: Análise química dos cimentos*
- NP EN 196-3 (2005): *Métodos de ensaio de cimentos; Parte 3: Determinação do tempo de presa e da expansibilidade*
- Poon, C. S., Azhar, S., Anson, M., & Wong, Y. L. (2001). Strength and durability recovery of fire-damaged concrete after post-fire-curing. *Cement and Concrete Research*, 31(9), 1307–1318. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00582-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00582-8)
- Richardson, I. G. (2008). *The calcium silicate hydrates*. 38, 137–158. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>
- Serpell, R., & Lopez, M. (2013). Reactivated cementitious materials from hydrated cement paste wastes. *Cement and Concrete Composites*, 39, 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.020>
- Serpell, R., & Lopez, M. (2015). Properties of mortars produced with reactivated cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 64, 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.08.003>
- Serpell, R., & Zunino, F. (2017). Recycling of hydrated cement pastes by synthesis of α' -H-C2S. *Cement and*

- Concrete Research*, 100(January), 398–412. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.001>
- Shui, Z., Xuan, D., Chen, W., Yu, R., & Zhang, R. (2009). Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures. *Construction and Building Materials*, 23(1), 531–537. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.016>
- Shui, Z., Xuan, D., Wan, H., & Cao, B. (2008). Rehydration reactivity of recycled mortar from concrete waste experienced to thermal treatment. *Construction and Building Materials*, 22(8), 1723–1729. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.05.012>
- Skibsted, J., Hjorth, J., & Jakobsen, H. J. (1990). Correlation between ²⁹Si NMR chemical shifts and mean SiO bond lengths for calcium silicates. *Chemical Physics Letters*, 172(3–4), 279–283. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)85403-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85403-Y)
- Snellings, R. (2016). X-ray powder diffraction applied to cement. In K. Scrivener, R. Snellings, & B. Lothenbach (Eds.), *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials* (pp. 108–162). CRC Press.
- Sousa Coutinho, A. (1998). Volume I - Propriedades das matérias-primas: Inertes; Cimentos; Água de amassadura; Adjuvantes. In LNEC (Ed.), *Fabrico e propriedades do betão* (p. 602). Lisboa.
- Stepkowska, E. T., Blanes, J. M., Franco, F., & Real, C. (2004). *Phase transformation on heating of an aged cement paste*. 420, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.11.057>
- Taylor, H. F. W. (1986). Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(6), 464–467. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07446.x>
- Taylor, H. F. W. (1997). *Cement chemistry* (2nd ed.). [https://doi.org/10.1016/s0958-9465\(98\)00023-7](https://doi.org/10.1016/s0958-9465(98)00023-7)
- UNFCCC. (2017). Bigger Climate Action Emerging in Cement Industry. Retrieved March 25, 2019, from UN Climate Change website: <https://unfccc.int/news/bigger-climate-action-emerging-in-cement-industry>
- Vyšvařil, M., Bayer, P., Chromá, M., & Rovnaníková, P. (2014). Physico-mechanical and microstructural properties of rehydrated blended cement pastes. *Construction and Building Materials*, 54, 413–420. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.021>
- Walkley, B., & Provis, J. L. (2019). Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of cements. *Materials Today Advances*, 1, 1–42. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100007>
- Wang, J., Mu, M., & Liu, Y. (2018). Recycled cement. *Construction and Building Materials*, 190, 1124–1132. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.181>
- Winnefeld, F., Schöler, A., & Lothenbach, B. (2016). Sample preparation. In K. Scrivener, R. Snellings, & B. Lothenbach (Eds.), *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials* (pp. 1–32).

CRC Press.

- Xinwei, M., Zhaoxiang, H., & Xueying, L. (2010). Reactivity of Dehydrated Cement Paste from Waste Concrete Subjected to Heat Treatment. *Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, 175–180.
- Xuan, D. X., & Shui, Z. H. (2011). *Rehydration activity of hydrated cement paste exposed to high temperature*. (November 2010), 481–490. <https://doi.org/10.1002/fam>
- Yao, S. W., & Wang, C. R. (2014). The Research on Producing Recycling Cement Using Waste Concrete. *Advanced Materials Research*, 881–883, 1195–1198. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.881-883.1195>
- Yu, R., & Shui, Z. (2013). Influence of agglomeration of a recycled cement additive on the hydration and microstructure development of cement based materials. *Construction and Building Materials*, 49, 841–851. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.004>
- Yu, R., & Shui, Z. (2014). Efficient reuse of the recycled construction waste cementitious materials. *Journal of Cleaner Production*, 78, 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.05.003>
- Zhang, L., Ji, Y., Huang, G., Li, J., & Hu, Y. (2018). Modification and enhancement of mechanical properties of dehydrated cement paste using ground granulated blast-furnace slag. *Construction and Building Materials*, 164, 525–534. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.232>
- Zhu, C., Fang, Y., & Wei, H. (2018). Carbonation-cementation of recycled hardened cement paste powder. *Construction and Building Materials*, 192, 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.113>

ANEXOS

A1: QUADRO RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS E ENSAIOS NO ESTADO FRESCO DAS PASTAS DE CIMENTO

Tabela 17 - Relação a/c, tratamento térmico, massa volúmica fresca, espalhamento e tempo de presa das pastas

| Identificação da pasta | a/c | Tratamento térmico | | Massa Volúmica Fresca [Kg/m ³] | Espalhamento [mm] | Tempo de Presa [horas] | | | | |
|------------------------|------|--------------------|------------------|--|-------------------|------------------------|----------------|-------------|-------------------|----------------|
| | | | | | | Hora zero | Hora de Início | Hora de Fim | Duração de Início | Duração de Fim |
| PCPN _{0,72} | 0,72 | - | - | 1716 | Líquido | | | | 0:00 | 0:00 |
| PCPN | 0,31 | - | - | 2145 | 163 | 15:15 | 16:40 | 17:10 | 1:25 | 1:55 |
| PRNT | 0,43 | NT | Forno Rotativo | 1674 | 154 | 12:05 | ? | ? | <24H | >24H |
| PR400 | 0,62 | 400 | Forno Rotativo | 1567 | 117 | 09:55 | 12:20 | 14:20 | 2:25 | 4:25 |
| PR450 | 0,64 | 450 | Forno Rotativo | 1602 | 154 | 12:20 | 15:25 | 16:55 | 3:05 | 4:35 |
| PR500 | 0,68 | 500 | Forno Rotativo | 1609 | 182 | 12:30 | 15:15 | 17:25 | 2:45 | 4:55 |
| PR600 | 0,73 | 600 | Forno Rotativo | 1697 | 164 | 10:35 | 13:48 | 15:10 | 3:13 | 4:35 |
| PR650 | 0,72 | 650 | Forno Rotativo | 1681 | 144 | 11:00 | 14:35 | 16:30 | 3:35 | 5:30 |
| PR700 | 0,72 | 700 | Forno Rotativo | 1688 | 149 | 10:51 | 16:06 | 17:48 | 5:15 | 6:57 |
| PR750 | 0,74 | 750 | Forno Rotativo | 1718 | 154 | 11:58 | 17:36 | 18:13 | 5:38 | 6:15 |
| PR800 | 0,87 | 800 | Forno Horizontal | 1631 | 147 | 10:45 | 16:45 | 18:25 | 6:00 | 7:40 |
| PR900 | 0,91 | 900 | Forno Horizontal | 1633 | 145 | 10:37 | ? | ? | >12H | >24H |

A2: QUADROS RESUMO DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS MECÂNICOS PARA AS DIFERENTES IDADES DAS PASTAS DE CIMENTO

Tabela 18 - Resultados dos ensaios mecânicos das pastas a 1 dia de idade

| Identificação da pasta | Data da produção | Data do ensaio | Massa dos prismas de superfície seca (g) | | | Flexão 1d (kN) | | | Flexão 1d (MPa) | CV (%) | Compressão 1d (kN) | | | | | | Compressão média 1d (MPa) | CV (%) |
|------------------------|------------------|----------------|--|--------|--------|----------------|-------|-------|-----------------|--------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------------|--------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | | | 1.1 | 1.2 | 2.1 | 2.2 | 3.1 | 3.2 | | |
| PCPN _{0,72} | 24/07/2019 | 25/07/2019 | 442 | 416,45 | 430,75 | 0,735 | 0,769 | 0,858 | 1,85 | 7 | 14,39 | 12,49 | 13,72 | 11,77 | 10,98 | 11,05 | 7,75 | 10 |
| PCPN | 26/07/2019 | 27/07/2019 | 556,8 | 552,8 | 558,5 | 3,801 | 3,258 | 1,903 | 7,00 | 27 | 99,97 | 95,08 | 85,47 | 97,48 | 87,22 | 96,43 | 57,71 | 6 |
| PRNT | 16/12/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR400 | 10/12/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR450 | 21/08/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR500 | 02/08/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR600 | 24/07/2019 | 27/07/2019 | 444,6 | 436,8 | 432,3 | 0,884 | 0,611 | 0,433 | 1,51 | 29 | 17,54 | 17,66 | 18,68 | 19,78 | 16,76 | 16,6 | 11,15 | 6 |
| PR650 | 08/08/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR700 | 23/07/2019 | 24/07/2019 | 431 | 423,9 | - | 0,492 | 0,479 | - | 1,14 | 1 | 7,31 | 7,42 | 6,87 | 6,88 | - | - | 4,41 | 3 |
| PR750 | 19/08/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR800 | 23/09/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR900 | 30/09/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabela 19 - Resultados dos ensaios mecânicos das pastas aos 3 dias de idade

| Identificação da pasta | Data da produção | Data do ensaio | Massa dos prismas de superfície seca (g) | | | Flexão 3d (kN) | | | Flexão 3d (MPa) | CV (%) | Compressão 3d (kN) | | | | | | Compressão média 3d (MPa) | CV (%) |
|------------------------|------------------|----------------|--|-------|-------|----------------|-------|-------|-----------------|--------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------------------|--------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | | | 1.1 | 1.2 | 2.1 | 2.2 | 3.1 | 3.2 | | |
| PCPN _{0,72} | 24/07/2019 | 27/07/2019 | 434,8 | 467,8 | 432,8 | 1,68 | 1,631 | 1,382 | 3,67 | 8 | 22,53 | 22,6 | 22,74 | 22,59 | 22,56 | 21,35 | 14,00 | 2 |
| PCPN | 26/07/2019 | 29/07/2019 | 558,9 | 563,2 | 560,5 | 2,509 | 4,04 | 3,937 | 8,19 | 20 | 103,85 | 114,44 | 107,35 | 121,51 | 109,55 | 101,39 | 68,55 | 6 |
| PRNT | 16/12/2019 | 19/12/2019 | 474,4 | 473,3 | 468,4 | 0,087 | 0,094 | 0,091 | 0,21 | 3 | 0,5 | 0,52 | 0,54 | - | 0,45 | 0,43 | 0,31 | 9 |
| PR400 | 10/12/2019 | 13/12/2019 | 407,8 | 416,9 | 404,1 | 0,411 | 0,453 | 0,346 | 0,95 | 11 | 4,15 | 3,78 | 3,66 | 3,71 | 3,6 | 4,18 | 2,40 | 6 |
| PR450 | 21/08/2019 | 24/08/2019 | 421 | 423,3 | 418,4 | 0,479 | 0,539 | 0,604 | 1,27 | 9 | 8,31 | 8,4 | 9,42 | 9,06 | 8,23 | 8,2 | 5,38 | 5 |
| PR500 | 02/08/2019 | 05/08/2019 | 419,8 | 418,8 | 417,1 | 0,484 | 0,545 | 0,469 | 1,17 | 7 | 13 | 12,97 | 13,28 | 12,88 | 12,26 | 12,78 | 8,04 | 2 |
| PR600 | 24/07/2019 | 25/07/2019 | 438,2 | 436,4 | 437,8 | 0,938 | 0,819 | 0,76 | 1,97 | 9 | 19,34 | 20,5 | 19,56 | 19,9 | 19 | 19,45 | 12,30 | 2 |
| PR650 | 08/08/2019 | 11/08/2019 | 435,4 | 443,5 | 437,8 | 0,887 | 1,053 | 1,001 | 2,30 | 7 | 25,92 | 26,13 | 27,71 | 27,56 | 26,72 | 25,9 | 16,66 | 3 |
| PR700 | 23/07/2019 | 26/07/2019 | 437,8 | 448,3 | 451,4 | 0,929 | 1,319 | 0,929 | 2,48 | 17 | 19,52 | 19,97 | 24,72 | 24,75 | 21,65 | 21,81 | 13,79 | 9 |
| PR750 | 19/08/2019 | 22/08/2019 | 444,4 | 440,6 | 443,2 | 0,811 | 0,857 | 0,838 | 1,96 | 2 | 17,2 | 17,34 | 16,48 | 17,21 | 17,28 | 17,19 | 10,70 | 2 |
| PR800 | 23/09/2019 | 26/09/2019 | 426,8 | 422,7 | 424,9 | 0,901 | 0,861 | 1,15 | 2,28 | 13 | 19,27 | 19,71 | 19,69 | 18,9 | 16,82 | 17,64 | 11,67 | 6 |
| PR900 | 30/09/2019 | 03/10/2019 | 416,5 | 420,3 | 420,4 | - | 0,253 | 0,181 | 0,51 | 17 | 2,29 | 2,38 | 2,33 | 2,34 | 2,04 | 1,94 | 1,39 | 8 |

Tabela 20 - Resultados dos ensaios mecânicos das pastas aos 7 dias de idade

| Identificação da pasta | Data da produção | Data do ensaio | Massa dos prismas de superfície seca (g) | | | Flexão 7d (kN) | | | Flexão 7d (MPa) | CV (%) | Compressão 7d (kN) | | | | | | Compressão média 7d (MPa) | CV (%) |
|------------------------|------------------|----------------|--|-------|-------|----------------|-------|-------|-----------------|--------|--------------------|--------|-------|--------|-------|--------|---------------------------|--------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | | | 1.1 | 1.2 | 2.1 | 2.2 | 3.1 | 3.2 | | |
| PCPN _{0,72} | 24/07/2019 | 31/07/2019 | 439,4 | 449,1 | 438,1 | 1,487 | 1,756 | 1,565 | 3,76 | 7 | 31,82 | 32,75 | 32,7 | 25,81 | 31,69 | 27,32 | 18,97 | 9 |
| PCPN | 26/07/2019 | 02/08/2019 | 558,9 | 549 | 551,3 | 2,924 | 4,942 | 3,954 | 9,23 | 21 | 113,12 | 113,45 | 101,1 | 120,19 | 120,1 | 120,38 | 71,70 | 6 |
| PRNT | 16/12/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR400 | 10/12/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR450 | 21/08/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR500 | 02/08/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR600 | 24/07/2019 | 31/07/2019 | 442,4 | 445,2 | - | 0,964 | 1,087 | - | 2,40 | 6 | 30,11 | 26,44 | 26,59 | 26,42 | - | - | 17,12 | 6 |
| PR650 | 08/08/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR700 | 23/07/2019 | 30/07/2019 | 454,9 | 439,8 | 443,9 | 1,454 | 1,164 | 1,273 | 3,04 | 9 | 27,99 | 24,5 | 22,39 | 22,1 | 26,82 | 26,32 | 15,64 | 9 |
| PR750 | 19/08/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR800 | 23/09/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR900 | 30/09/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |

Tabela 21 - Resultados dos ensaios mecânicos das pastas aos 28 dias de idade

| Identificação da pasta | Data da produção | Data do ensaio | Massa dos prismas de superfície seca (g) | | | Flexão 28d (kN) | | | Flexão 28d (MPa) | CV (%) | Compressão 28d (kN) | | | | | | Compressão média 28d (MPa) | CV (%) |
|------------------------|------------------|----------------|--|--------|--------|-----------------|-------|-------|------------------|--------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|----------------------------|--------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | | | 1.1 | 1.2 | 2.1 | 2.2 | 3.1 | 3.2 | | |
| PCPN _{0,72} | 24/07/2019 | 21/08/2019 | 441,9 | 441,9 | 450,9 | 1,834 | 2,347 | 1,588 | 4,51 | 16 | 46,63 | 44,31 | 41,3 | 40,81 | 41,26 | 40,31 | 26,52 | 5 |
| PCPN | 26/07/2019 | 23/08/2019 | 561,7 | 549,5 | 563 | 4,824 | 4,908 | 4,528 | 11,14 | 3 | 119,67 | 127,06 | 124,67 | 137,58 | 126,97 | 133,05 | 80,10 | 4 |
| PRNT | 16/12/2019 | 13/01/2020 | 483,6 | 481,9 | 480,9 | 0,112 | 0,129 | 0,115 | 0,28 | 6 | 0,72 | 0,73 | 0,9 | 0,93 | 0,77 | 0,77 | 0,50 | 10 |
| PR400 | 10/12/2019 | 07/01/2020 | 417 | 421,85 | 420,05 | 0,446 | 0,423 | 0,429 | 1,01 | 2 | 7,01 | 6,58 | 6,22 | 6,3 | 6,94 | 6,13 | 4,08 | 5 |
| PR450 | 21/08/2019 | 18/09/2019 | 419,8 | 424,3 | 428 | 0,51 | 0,466 | 0,535 | 1,18 | 6 | 10,75 | 9,44 | 8,91 | 9,54 | 9,61 | 10,35 | 6,10 | 6 |
| PR500 | 02/08/2019 | 30/08/2019 | 422,8 | 420,6 | 418,4 | 0,756 | 0,854 | 0,804 | 1,89 | 5 | 14,8 | 14,29 | 13,56 | 12,82 | 14,44 | 13,83 | 8,72 | 5 |
| PR600 | 24/07/2019 | 21/08/2019 | 440,7 | 440,9 | 449,1 | 1,225 | 1,404 | 1,121 | 2,93 | 9 | 24,59 | 27 | 24,11 | 23,78 | 19,78 | 19,48 | 14,45 | 12 |
| PR650 | 08/08/2019 | 05/09/2019 | 443 | 438,2 | 441 | 1,412 | 1,255 | 1,082 | 2,93 | 11 | 31,52 | 31,38 | 31,38 | 26,44 | 32,84 | 30,36 | 19,16 | 7 |
| PR700 | 23/07/2019 | 20/08/2019 | 445,3 | 444,6 | 449,5 | 1,254 | 1,183 | 1,405 | 3,00 | 7 | 27,13 | 26,62 | 30,8 | 30,13 | 28,15 | 29,81 | 17,98 | 5 |
| PR750 | 19/08/2019 | 16/09/2019 | 434,2 | 444,3 | 442,1 | - | 1,208 | 1,242 | 2,87 | 1 | 25,33 | - | 28,37 | 25,16 | 26,63 | 27,28 | 16,47 | 5 |
| PR800 | 23/09/2019 | 21/10/2019 | 426,8 | 427,1 | 422,1 | 1,165 | 0,967 | 1,194 | 2,60 | 9 | 26,84 | 26,76 | 32,63 | 30,45 | 32,21 | 26,68 | 18,29 | 9 |
| PR900 | 30/09/2019 | 28/10/2019 | 423,9 | 424,9 | 427,1 | 1,027 | 0,999 | 0,872 | 2,26 | 7 | 21,53 | 22,7 | 22,08 | 23,69 | 22,91 | 25,77 | 14,45 | 6 |

Tabela 22 - Resultados dos ensaios mecânicos das pastas aos 90 dias de idade

| Identificação da pasta | Data da produção | Data do ensaio | Massa dos prismas de superfície seca (g) | | | Flexão 90d (kN) | | | Flexão 90d (MPa) | CV (%) | Compressão 90d (kN) | | | | | | Compressão média 90d (MPa) | CV (%) |
|------------------------|------------------|----------------|--|-------|-------|-----------------|-------|-------|------------------|--------|---------------------|--------|--------|--------|-------|--------|----------------------------|--------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | | | 1.1 | 1.2 | 2.1 | 2.2 | 3.1 | 3.2 | | |
| PCPN _{0,72} | 24/07/2019 | 22/10/2019 | 442,4 | 446,1 | 456,1 | 2,405 | 2,521 | 2,279 | 5,63 | 4 | 42,94 | 39,61 | 50,2 | 38,14 | 47,11 | 44,62 | 27,36 | 9 |
| PCPN | 26/07/2019 | 24/10/2019 | 564,3 | 566,1 | 575,4 | 4,252 | 3,798 | 4,36 | 9,70 | 6 | 154,9 | 166,06 | 160,24 | 171,34 | 173,3 | 161,03 | 102,80 | 4 |
| PRNT | 16/12/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR400 | 10/12/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR450 | 21/08/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR500 | 02/08/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR600 | 24/07/2019 | 22/10/2019 | 446,9 | 452,9 | 443,9 | 1,248 | 1,233 | 1,299 | 2,95 | 2 | 30,83 | 29,83 | 29,46 | 31,6 | 30,89 | 32,04 | 19,23 | 3 |
| PR650 | 08/08/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR700 | 23/07/2019 | 21/10/2019 | 450,4 | 451,9 | 445,3 | 1,087 | 1,229 | 1,063 | 2,64 | 7 | 31,9 | 32,98 | 34,81 | 31,98 | 36,53 | 35,81 | 21,25 | 5 |
| PR750 | 19/08/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR800 | 23/09/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PR900 | 30/09/2019 | - | | | | | | | | | | | | | | | | |

A3: QUADROS RESUMO DOS RESULTADOS DA BRITAGEM E MOAGEM DAS DIFERENTES PASTAS DE CIMENTO RECICLADO

| Peneiro | Britadeira Maxilas Civil | | | Britadeira Maxilas Minas | | | Moinho de Rolos Minas | | | Moinho de Bolas Minas (Seco) | | | Moinho de Bolas Minas (Húmido) | | |
|---------|--------------------------|-----------|----------|--------------------------|-----------|----------|-----------------------|-----------|----------|------------------------------|-----------|----------|--------------------------------|-----------|----------|
| | 2052,6 | Acumulada | %passado | 1078,4 | Acumulada | %passado | 528,3 | Acumulada | %passado | 504,6 | Acumulada | %passado | 142,8 | Acumulada | %passado |
| 31,5 | 0,0 | 0,0 | 100% | 0,0 | 0,0 | 100% | | 0,0 | 100% | 0,0 | 0,0 | 100% | | 0,0 | 100% |
| 22,4 | 121,2 | 121,2 | 94% | 0,0 | 0,0 | 100% | | 0,0 | 100% | 0,0 | 0,0 | 100% | | 0,0 | 100% |
| 16 | 365,7 | 486,9 | 76% | 0,0 | 0,0 | 100% | | 0,0 | 100% | 0,0 | 0,0 | 100% | | 0,0 | 100% |
| 12,5 | 319,5 | 806,4 | 61% | 0,0 | 0,0 | 100% | | 0,0 | 100% | 0,0 | 0,0 | 100% | | 0,0 | 100% |
| 8 | 409,2 | 1215,6 | 41% | 161,9 | 161,9 | 85% | 0,0 | 0,0 | 100% | 0,0 | 0,0 | 100% | | 0,0 | 100% |
| 6,3 | 129,2 | 1344,8 | 34% | 170,4 | 332,3 | 69% | 0,6 | 0,6 | 100% | 0,0 | 0,0 | 100% | | 0,0 | 100% |
| 4 | 240,2 | 1585,0 | 22% | 284,7 | 616,9 | 43% | 40,5 | 41,1 | 92% | 0,0 | 0,0 | 100% | | 0,0 | 100% |
| 2 | 167,4 | 1752,4 | 14% | 193,7 | 810,6 | 25% | 167,6 | 208,7 | 60% | 6,0 | 6,0 | 99% | | 0,0 | 100% |
| 1 | 131,8 | 1884,2 | 8% | 128,7 | 939,2 | 13% | 160,4 | 369,1 | 30% | 0,5 | 6,5 | 99% | | 0,0 | 100% |
| 500 | 70,9 | 1955,1 | 4% | 63,5 | 1002,7 | 7% | 75,9 | 444,9 | 15% | 9,7 | 16,1 | 97% | | 0,0 | 100% |
| 250 | 41,7 | 1996,8 | 2% | 34,5 | 1037,2 | 3% | 38,4 | 483,3 | 8% | 232,0 | 248,1 | 51% | 7,0 | 7,0 | 94% |
| 125 | 24,7 | 2021,5 | 1% | 19,7 | 1056,9 | 2% | 21,8 | 505,0 | 4% | 219,7 | 467,7 | 7% | 18,3 | 25,4 | 78% |
| 45 | | | | | | | | | | 29,5 | 497,2 | 1% | 28,0 | 53,3 | 54% |
| Fundo | 22,6 | 2044,1 | 0% | 17,45 | 1074,4 | 0% | 20,35 | 525,4 | 0% | 4,7 | 501,9 | 0% | 61,6 | 114,9 | 0% |
| | Σmassas | Perdas | %Erro | Σmassas | Perdas | %Erro | Σmassas | Perdas | %Erro | Σmassas | Perdas | %Erro | Σmassas | Perdas | %Erro |
| | 2044,1 | 8,5 | 0,41% | 1074,4 | 4,1 | 0,38% | 525,4 | 2,9 | 0,55% | 501,9 | 2,7 | 0,54% | 114,9 | 27,9 | 19,52% |

| Peneiro | 2h30 | | | | | | 4h | | | | | |
|---------|--------------------------------|-----------|----------|--------------------------------|-----------|----------|--------------------------------|-----------|----------|--------------------------------|-----------|----------|
| | Moinho de Bolas Minas (Húmido) | | | Moinho de Bolas Minas (Húmido) | | | Moinho de Bolas Minas (Húmido) | | | Moinho de Bolas Minas (Húmido) | | |
| | 145,0 | Acumulada | %passado | 140,6 | Acumulada | %passado | 148,1 | Acumulada | %passado | 139,1 | Acumulada | %passado |
| 250 | 7,0 | 7,0 | 94% | 7,1 | 7,1 | 94% | 18,8 | 18,8 | 83% | 16,5 | 16,5 | 85% |
| 125 | 18,4 | 25,4 | 78% | 18,3 | 25,3 | 77% | 21,5 | 40,3 | 65% | 20,2 | 36,8 | 67% |
| 45 | 27,33 | 52,8 | 55% | 28,6 | 53,9 | 52% | 27 | 67,3 | 41% | 25,4 | 62,2 | 44% |
| Fundo | 64,6 | 117,4 | 0% | 58,5 | 112,5 | 0% | 46,24 | 113,5 | 0% | 49,3 | 111,5 | 0% |
| | Σmassas | Perdas | %Erro |
| | 117,4 | 27,6 | 19,04% | 112,5 | 28,2 | 20,02% | 113,5 | 34,6 | 23,37% | 111,5 | 27,6 | 19,85% |



Obrigado Instituto Superior Técnico.