



**TÉCNICO**  
LISBOA

**Incorporação de adições em  
argamassas produzidas com cimento  
reciclado**

**Miguel Felizardo de Gouveia**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre 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: Professora Rita Maria Vilela Nogueira

**Outubro de 2019**



# 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.



**Incorporação de adições em  
argamassas produzidas com cimento  
reciclado**

**Miguel Felizardo de Gouveia**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Civil**

**Dissertação elaborada no âmbito do Projecto FCT EcoHydB**

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

Task 2 – Incorporating supplementary cementitious materials in  
mortars produced with recycled cement

Projeto FCT PTDC/ECI-CON/28308/2017



**FCT** Fundação  
para a Ciência  
e a Tecnologia



# Agradecimentos

A presente dissertação resulta de um trabalho levado a cabo durante cerca de um ano e meio. Nesse período, várias pessoas contribuíram para a boa estruturação e desenvolvimento da investigação que se pretende demonstrar, pelo qual é difícil agradecer a todas essas pessoas.

Para além da minha família e amigos, que me apoiaram constantemente nesta caminhada, é necessário referir alguns nomes fulcrais:

- Um grande obrigado ao Professor José Alexandre Bogas, o meu orientador, pela força e destreza que demonstra ter face a qualquer obstáculo, mesmo quando parece impossível seguir em frente. Sem o seu apoio e disponibilidade constante, nada disto seria possível;
- Um obrigado à Professora Ana Mafalda Saldanha Guedes e ao Professor Manuel Francisco Costa Pereira, por toda a ajuda e dedicação em ensaios e interpretações essenciais à obtenção, compreensão e análise de resultados;
- Um obrigado aos meus colegas de projecto, com quem pude sempre contar;
- Um obrigado ao Sr. Francisco Baptista e ao Sr. Pedro Costa, técnicos do Laboratório de Construção do Instituto Superior Técnico, pela disponibilidade e destreza no manuseamento de diversos equipamentos;
- Um obrigado ao Sr. Fernando Ferrinha, técnico da Oficina de Sopro de Vidro do Instituto Superior Técnico, pela disponibilidade e apoio no manuseamento do forno;



# Resumo

Os impactos das ações antropogénicas são progressivamente mais visíveis, havendo uma crescente pressão para a adaptação a quotidianos menos nocivos à saúde da Terra. Simultaneamente, o betão é o produto mais utilizado na indústria da construção, tendo como constituinte base o cimento e cuja produção é responsável por emissões massivas de dióxido de carbono. Como tal, é importante desenvolver alternativas mais eco-eficientes face a este material.

No presente trabalho produziu-se pasta de cimento que, quando endurecida e curada, foi submetida a processos de britagem, moagem e crivagem, seguido de termoativação a 700 °C. Com o produto obtido, produziram-se argamassas de ligante composto por este cimento reciclado e por cinzas volantes ou sílica de fumo. Deste modo, foi possível avaliar a influência destas adições pozolânicas na reatividade dos cimentos reciclados.

Demonstra-se que o cimento reciclado produzido permite atingir ligantes com resistências bastante satisfatórias e adequadas à sua utilização na construção, reduzindo o impacto ambiental face aos cimentos de referência. No entanto, verificou-se também que o cimento reciclado é sensível às condições de armazenamento, concluindo-se que a carbonatação do mesmo pode afetar a sua reatividade, desempenho mecânico e efeito sinérgico com as adições. Embora não seja claro neste trabalho, parece existir uma maior efetivação das adições pozolânicas na presença do cimento reciclado.

Depreenda-se que não se pode tornar obsoleto o cimento original, mas pode reduzir-se a quantidade produzida através do aproveitamento de cimentos já incorporados em betões, argamassas ou caldas cimentícias, possibilitando seguir um caminho mais sustentável.

## Palavras-chave:

Cimento reciclado, Argamassas com cimento reciclado, Sílica de fumo, Cinzas volantes, Termoativação, Reidratação.

# Abstract

Environmental issues caused by human activities are getting progressively more acute, increasing the pressure to become a greener society. Simultaneously, concrete is the most used construction material worldwide and its primary compound is cement, whose production is responsible for heavy carbon dioxide emissions. For that reason, viable alternatives to the current cement production must be developed.

For this study Portland cement paste was produced and cured during the hardening process, then grinded until resulting in a fine powder. The powder was sieved, then subjected to 700 °C in order to dehydrate properly and obtain recycled cement. This cement was used as main binder in mortars incorporating fly ash or silica fume. Thus, was possible to characterize the recycled cement, as well as the mortars' microstructural alterations and mechanical performance, in pozzolanic supplementary cementitious materials' (PSCM) presence.

It has been shown that recycled cement binders can reach satisfying resistances with applicability in construction situations, without implying the same environmental impact as Portland cement's production does. However, it has been shown as well that this kind of cements are sensitive the storage conditions, in which the material carbonation can affect its reactivity, mechanical performance and synergetic effect with the PSCM.

This means that fresh produced cement powder cannot be considered obsolete, but its production can be reduced by seizing cement already incorporated in concrete, mortars or cementitious grouts, leading to a more sustainable path.

## Keywords:

Recycled cement, Mortars with recycled cement, Silica fume, Fly ash, Thermal activation, Rehydration.

# Índice

Índice figuras .....	xiii
Índice tabelas .....	xv
Símbolos e abreviaturas .....	xvii
1. Introdução .....	1
1.1. Considerações iniciais .....	1
1.2. Objetivos e metodologia .....	2
1.3. Organização do trabalho .....	3
2. Estado da arte .....	5
2.1. Introdução .....	5
2.2. Cimento Portland .....	5
2.2.1. Composição .....	6
2.2.2. Fabrico .....	6
2.2.3. Hidratação .....	8
2.3. Sustentabilidade no fabrico de cimento .....	13
2.3.1. Cinzas volantes .....	14
2.3.2. Sílica de fumo .....	14
2.3.3. Utilização de pasta de cimento desidratada como ligante .....	15
2.3.4. Efeito potencial das adições pozolânicas em ligantes de pasta desidratada .....	18
3. Campanha experimental .....	19
3.1. Introdução à campanha experimental .....	19
3.2. Materiais utilizados .....	20
3.2.1. Cimento .....	20
3.2.2. Cimento reciclado .....	21
3.2.3. Cinzas volantes .....	29
3.2.4. Sílica de fumo .....	30
3.2.5. Agregado fino .....	31
3.2.6. Adjuvante .....	31
3.3. Produção das argamassas .....	32
3.3.1. Composições das argamassas .....	32
3.3.2. Produção dos provetes .....	33

3.4.	Caracterização no estado fresco.....	35
3.4.1.	Tempo de presa dos ligantes .....	35
3.4.2.	Trabalhabilidade das argamassas.....	37
3.4.3.	Massa volúmica fresca e teor de vazios .....	38
3.5.	Caracterização das argamassas no estado endurecido .....	39
3.5.1.	Caracterização por SEM .....	39
3.5.2.	Resistência mecânica.....	40
4.	Apresentação e análise dos resultados .....	43
4.1.	Avaliação do efeito da temperatura.....	43
4.2.	Fases cristalinas no cimento reciclado.....	46
4.3.	Caracterização do cimento reciclado .....	49
4.3.1.	Pasta de consistência normal.....	49
4.3.2.	Tempo de início e de fim de presa .....	52
4.3.3.	Resistência mecânica.....	53
4.4.	Perda de reatividade do CR .....	54
4.4.1.	Ensaio de resistência mecânica .....	55
4.4.2.	Análise das fases cristalinas por difração de raios-X.....	56
4.5.	Caracterização das argamassas no estado fresco .....	58
4.5.1.	Massa volúmica .....	58
4.5.2.	Espalhamento.....	59
4.6.	Caracterização das argamassas no estado endurecido .....	60
4.6.1.	Resistência mecânica das argamassas .....	60
4.6.2.	Evolução das resistências desenvolvidas .....	65
4.6.3.	Relação entre resistência à compressão e tração .....	67
4.6.4.	Microestrutura das argamassas com adições.....	67
5.	Conclusões e desenvolvimentos futuros .....	71
5.1.	Conclusões .....	71
5.2.	Desenvolvimentos futuros .....	73
	Referências bibliográficas .....	75
	Anexos.....	79
	A1 – Resistência mecânica dos provetes de argamassa às idades de ensaio, para as diferentes composições .....	79

## Índice figuras

Figura 2.1 - Influência dos principais constituintes no desenvolvimento da resistência mecânica, segundo Bogue <i>et al</i> (1955) (Adaptado de Neville, 1995) .....	10
Figura 2.2 - Representação esquemática do aumento de resistência da pasta cimento-água com o tempo, destacando as etapas de presa e endurecimento (Adaptado de Neville, 1995) .....	11
Figura 2.3 - Relação entre a superfície específica e resistência à compressão (Adaptado de Neville, 1995).....	12
Figura 2.4 - Representação da evolução do calor libertado pela hidratação do cimento de Portland para uma relação água/cimento de 0,40 (Adaptado de Neville, 1995) .....	12
Figura 2.5 - Desenvolvimento da temperatura de tratamento térmico (Shui <i>et al</i> , 2009) .....	16
Figura 3.1 – a) Betoneira de eixo vertical; b) Moldes cúbicos cheios com pasta e cobertos .....	22
Figura 3.2 – a) Provete de PO antes do ensaio; b) Provete de PO após o ensaio de compressão.....	23
Figura 3.3 – a) Britadeira de maxilas; b) Amostra de pasta após britagem de provetes cúbicos.....	23
Figura 3.4 – Moinho de rolos.....	24
Figura 3.5 – a) Moinho de bolas de ferro; b) Bolas de ferro com material moído.....	24
Figura 3.6 – Agitador de peneiros e peneiros adotados na crivagem da PO moída .....	25
Figura 3.7 – Equipamento de análise de DRX, PANalytical X’Pert Pro .....	26
Figura 3.8 – Análise da perda de massa do material, em função do tempo de permanência no patamar máximo de temperatura de ativação (600, 700 e 800 °C) .....	27
Figura 3.9 – Forno elétrico TERMOCONTROL 3PR, usado no primeiro tratamento .....	28
Figura 3.10 – a) Forno rotativo utilizado na reativação térmica da PO moída; b) Ensacamento do CR instável.....	28
Figura 3.11 – Misturadora de eixo vertical e pá de mistura utilizadas nas amassaduras .....	34
Figura 3.12 – Mesa de compactação e moldes utilizados na produção dos provetes de argamassa .....	34
Figura 3.13 – Aparelho de Vicat utilizado neste trabalho.....	35
Figura 3.14 – Equipamento utilizado nos ensaios de espalhamento, segundo a norma EN 1015-3 ...	38
Figura 3.15 – Equipamento utilizado para determinação da massa volúmica fresca das argamassas .....	38

Figura 3.16 – Amostra de provete cortada com serra circular diamantada, para análise SEM .....	40
Figura 3.17 – Prensa utilizada nos ensaios de resistência à flexão e compressão.....	40
Figura 3.18 – a) Provete levado à rotura por flexão; b) Provete levado à rotura por compressão .....	41
Figura 4.1 – Análise termogravimétrica feita ao CEM I 42,5 R e à PO após moagem e peneiração 45 -125 µm .....	44
Figura 4.2 – Análise do fluxo de calor (HF) e do fluxo de calor diferencial (dHF) para o cimento não tratado termicamente (NT) .....	46
Figura 4.3 – DRX de CPN anidro, PO não tratada (NT), CR tratado a 700 °C e pasta com 3 dias de idade de CR tratado a 700 °C (CR reidratado).. .....	47
Figura 4.4 – Imagens SEM das partículas de CR não tratadas, após processo de moagem e crivagem na fração 45-125 µm, com ampliações de 500x (a)) e 25.000x (b)) .....	50
Figura 4.5 – Observação de uma amostra de cinzas volantes no SEM – a) e b) Partículas esféricas constituídas essencialmente por sílica e alumina; c) presença de carbono não queimado na amostra .....	51
Figura 4.6 – Observação de uma amostra de sílica de fumo no SEM – a) Aglomerados de partículas de forma irregular; b) Pormenor de partícula aglomerada de SF com cerca de 10 µm de dimensão; c) presença de carbono não queimado na amostra.....	52
Figura 4.7 – Evolução do tempo de presa de pastas de consistência normal com CPN e CR com e sem adições minerais (SF, CV).....	53
Figura 4.8 – Resultados de DRX ao novo NT (NovoCR NT) e termoativado a 700 °C (NovoCR700) e 900 °C (NovoCR900).....	57
Figura 4.9 – Comparação entre massas volúmicas aparentes das argamassas .....	59
Figura 4.10 – Resistência à compressão aos 90 dias nas argamassas com CPN. ....	62
Figura 4.11 - Resistência à compressão aos 90 dias das argamassas com CR.....	63
Figura 4.12 – Comparação das resistências à compressão de duas argamassas de CR .....	65
Figura 4.13 – Evolução das resistências das argamassas com CR ao longo do tempo. ....	66
Figura 4.14 – Evolução das resistências das argamassas sem adições de CR e CPN, entre os 3 e 28 dias de idade. ....	66
Figura 4.15 – Relação entre a resistência compressão e à tração nas composições em estudo. ....	67
Figura 4.16 – Observação em microscópio eletrónico de varrimento de argamassas produzidas com CPN e CV [a), c), e)] e CR tratado a 700 °C e CV [b), d), f)]. Ensaio em argamassas com 28 dias de idade e a/c de 0,67 .....	68
Figura 4.17 – Observação em microscópio eletrónico de varrimento de argamassas produzidas com CPN e SF [a), c), e)] e CR tratado a 700 °C e SF [b), d), f)]. Ensaio em argamassas com 28 dias de idade e a/c de 0,67 .....	69

Figura A2.1 – DRX de CPN anidro, CR não tratado (NT), CR tratado a 700 °C e pasta com 3 dias de idade de CR tratado a 700 °C (CR reidratado). .....	83
Figura A2.2 – Resultados de DRX ao novo CR não tratado (NovoCR NT) e termoativado a 700 °C (NovoCR700) e 900 °C (NovoCR900).....	84

## Índice tabelas

Tabela 2.1 – Limites de composição de matérias-primas do cimento Portland (Coutinho, 1988).....	6
Tabela 2.2 – Transformações químicas e físicas e respetiva temperatura ao longo do forno rotativo (Coutinho, 1988).....	7
Tabela 2.3 - Principais constituintes do clínquer, nomenclatura abreviada e respetivos limites composicionais (Coutinho, 1988) .....	8
Tabela 2.4 - Abreviaturas dos principais constituintes do cimento (Troxell <i>et al</i> , 1968).....	9
Tabela 2.5 – Transformações químicas e físicas em cimento endurecido submetido a elevada temperatura (Farage <i>et al</i> , 2003; Alonso & Fernandez, 2004).....	15
Tabela 3.1 – Ensaio de caracterização realizados para cimentos reciclados e argamassas .....	20
Tabela 3.2 – Características físicas, químicas e mineralógicas do CPN (CEM I 42,5 R) da SECIL ....	21
Tabela 3.3 – Composição, por m <sup>3</sup> , da pasta de origem .....	22
Tabela 3.4 – Propriedades físicas e químicas do CR .....	29
Tabela 3.5 – Características das CV utilizadas no trabalho .....	29
Tabela 3.6 – Características da SF, <i>MasterRoc MS 610</i> .....	30
Tabela 3.7 – Características do agregado utilizado.....	31
Tabela 3.8 – Análise granulométrica das areias utilizadas .....	31
Tabela 3.9 – Características do superplastificante, <i>MasterEase 3530</i> .....	32
Tabela 3.10 – Composições das argamassas produzidas, para 1 litro de volume de amassadura.....	33
Tabela 4.1 – Água combinada e coeficiente de hidratação do CPN e do NT.....	44
Tabela 4.2 – Percentagens de CaO e de CH à temperatura de 700 °C.....	45
Tabela 4.3 – Características das pastas de consistência normal dos ligantes compostos por CR, CPN e CR com incorporação de adições .....	50
Tabela 4.4 – Comparação das resistências mecânicas (em MPa) de argamassas com CR e CPN, em diferentes idades .....	53

Tabela 4.5 – Resistência mecânica (MPa) de argamassas e pastas produzidas ao longo da campanha experimental .....	55
Tabela 4.6 – Caracterização das argamassas no estado fresco .....	58
Tabela 4.7 – Resistências à compressão e flexão (MPa) a diferentes idades .....	61
Tabela 4.8 – Resistências relativas das argamassas com CR face às das argamassas com CPN ....	64
Tabela A1.1 – Dimensões da secção média e valores da resistência mecânica dos provetes produzidos e ensaiados aos 3 dias de idade, para as diferentes composições.....	79
Tabela A1.2 – Dimensões da secção média e valores da resistência mecânica dos provetes produzidos e ensaiados aos 7 dias de idade, para as diferentes composições.....	80
Tabela A1.3 – Dimensões da secção média e valores da resistência mecânica dos provetes produzidos e ensaiados aos 28 dias de idade, para as diferentes composições.....	81
Tabela A1.4 – Dimensões da secção média e valores da resistência mecânica dos provetes produzidos e ensaiados aos 90 dias de idade, para as diferentes composições.....	82

# Símbolos e abreviaturas

$v$  – Fração volúmica

a/c – Relação entre as massas de água e cimento (água/cimento) da mistura

a/l – Relação entre as massas de água e ligante (água/ligante) da mistura

AF – Areia fina

AG – Areia grossa

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Alumina

BO – Betão original

C<sub>2</sub>S – Silicato bicálcico

C<sub>3</sub>A – Aluminato tricálcico

C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> – Aluminato tricálcico hidratado

C<sub>3</sub>S – Silicato tricálcico

C<sub>4</sub>AF – Ferro-aluminato tetracálcico

CaCO<sub>3</sub> – Carbonato de cálcio

CaO – Óxido de cálcio

CH – Ca(OH)<sub>2</sub> – Hidróxido de cálcio

CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono

CP – Material proveniente do forno com dimensões compreendidas entre 45 µm e 125 µm

CPN – Cimento Portland normal

CR – Cimento reciclado

CSH – Silicatos de cálcio hidratados

CV – Cinzas volantes

dHF – Fluxo de calor diferencial

DRX – Difração de raio-X

DTG – Termografia diferencial

DTS – Calorimetria diferencial

EDS – *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*

f<sub>cm</sub> – Valor médio da tensão de rotura à compressão

f<sub>ctm</sub> – Valor médio da tensão de rotura à flexão

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de ferro

GEE – Gases com efeito de estufa

H<sub>2</sub>O – Água

HF – Fluxo de calor

K<sub>2</sub>O – Óxido de potássio

MgO – Magnésia

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de manganês

Na<sub>2</sub>O – Óxido de sódio

NT – PO, moída e peneirada, não tratada termicamente

PCD – Pasta de cimento desidratada

PO – Pasta original

RCD – Resíduos de construção e demolição

rpm – Rotações por minuto

SEM – *Scanning Electron Microscope* (microscópio eletrónico de varrimento)

SF – Sílica de fumo

SiO<sub>2</sub> – Sílica

SO<sub>3</sub> – Trióxido de enxofre

SP – Superplastificante

TG – Termogravimetria

TiO<sub>2</sub> – Óxido de titânio



# 1. Introdução

## 1.1. Considerações iniciais

O problema do aquecimento global e do impacto que tem no nosso planeta tem justificado a atenção de várias organizações mundiais, que têm pressionado diferentes sectores da sociedade no objectivo de reduzirem as suas emissões de gases com efeito de estufa (GEE). De entre estes, o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é considerado o mais nocivo, constituindo cerca de 90 % dos GEE.

O sector da construção, em particular do fabrico dos materiais, é o terceiro maior responsável pelas emissões de CO<sub>2</sub> do sector industrial, representando cerca de 10 % do total das emissões antropogénicas, maioritariamente provenientes da produção do betão – 85 % das quais provém do fabrico do cimento Portland normal (Habert *et al*, 2010).

O betão é um material económico de elevada versatilidade e resistência, com grande valor para a construção civil, sendo atualmente o material mundialmente mais usado na edificação. Estima-se um consumo anual que ronda as 25 Gt (Gigatoneladas), aproximadamente 3,8 toneladas por pessoa (Gursel *et al*, 2014).

Tendo em conta que o cimento é o ligante principal no betão, a indústria cimenteira tem vindo a bater recordes de produção, atingindo cerca de 4000 Mt (milhões de toneladas) em 2013, 58,6 % dos quais na China (Kajaste *et al*, 2013).

Com o objectivo de reduzir as emissões de GEE, vários estudos têm sido realizados no sentido de produzir betões mais sustentáveis, assente na utilização de ligantes mais eco-eficientes (Bogas *et al* 2019). Segundo Gartner *et al* (2004), há quatro tecnologias alternativas nas quais pode assentar a redução de emissões de CO<sub>2</sub> no consumo de cimento: (1) combustíveis alternativos com menores teores de carbono; (2) incorporação de um processo químico de absorção do CO<sub>2</sub> libertado; (3) tornar mais eficientes as moagens e queimas no processo de fabrico do clínquer; (4) utilização de cimentos compostos com substituições parciais por subproductos de outras indústrias (p. e., escórias-de-alto-forno ou cinzas volantes).

A consideração de cimentos compostos tem sido eficiente na redução dos níveis de GEE, mas a optimização a este nível atingiu praticamente o seu máximo, que é ainda insuficiente para cumprir as exigentes metas estabelecidas para o futuro deste sector (MPA, 2013). Neste sentido, uma nova abordagem envolvendo a reutilização da matriz cimentícia proveniente de detritos de betão tem sido recentemente alvo de vários trabalhos de investigação (Alonso & Fernandez, 2004; Shui *et al*, 2009; Yu *et al*, 2013). Estes estudos, que visam a termoativação e reidratação de cimentos endurecidos são ainda bastantes recentes, tendo sido essencialmente desenvolvidos nos últimos 5 anos (Serpell *et al*, 2015; Wang *et al*, 2018; Bogas *et al*, 2019). Os cimentos reciclados permitem responder de forma bastante eficiente ao problema da sustentabilidade da indústria do betão, na medida em que para além de reduzirem o consumo de matérias-primas naturais, permitem ainda contribuir para o aumento dos

níveis de reutilização dos RCD (resíduos de construção e demolição) e sobretudo para a redução efetiva da quantidade de GEE, resultante da produção do cimento (He *et al*, 2019).

Em face da novidade e importância do tema, no Departamento de Engenharia Civil do Instituto Superior Técnico foi recentemente iniciada uma linha de investigação que visa exatamente a produção de cimentos reciclados e a caracterização de argamassas e betões com incorporação deste novo tipo de ligante. Atualmente, encontra-se em curso um projecto de investigação e um trabalho de doutoramento, no seguimento dos quais se integra a presente dissertação de mestrado.

## 1.2. Objetivos e metodologia

O presente trabalho tem por objectivo principal analisar o efeito da incorporação de adições pozolânicas na reidratação de cimentos reciclados, produzidos a partir da termoativação prévia de resíduos de matriz cimentícia endurecida. Tendo por base uma importante campanha experimental, pretende-se caracterizar o comportamento no estado fresco e analisar as propriedades mecânicas de argamassas produzidas com cimento reciclado e diferentes percentagens de incorporação de adições pozolânicas comercializáveis em Portugal, nomeadamente cinzas volantes e sílica de fumo.

A ideia de utilizar adições pozolânicas em simultâneo com cimentos reciclados tem sido explorada por alguns autores (Shui *et al*, 2008; Linnu *et al*, 2009; Yu *et al*, 2011; Yu & Shui, 2014; Serpell *et al*, 2015), no sentido de tirar partido do hidróxido de cálcio imediatamente disponível nestas misturas para o desenvolvimento sustentável de ligantes de maior hidraulicidade.

Resultados preliminares reportados por alguns autores apontam para um efeito sinérgico da incorporação destas adições, melhorando o potencial desempenho dos cimentos reciclados. No entanto, este tema é ainda bastante recente, verificando-se resultados e conclusões muito diferentes na literatura, o que justifica o desenvolvimento de investigação neste domínio.

Numa primeira fase o trabalho envolve a produção de pastas de origem, das quais se irá obter a matriz cimentícia endurecida para a produção de cimento reciclado. Após atingir níveis de hidratação suficientemente elevados, esta pasta de origem é sujeita a um processo de moagem e termoativação de modo a serem obtidos os cimentos reciclados a utilizar no presente trabalho.

Numa segunda fase procede-se à produção de argamassas com cimento reciclado e diferentes percentagens de incorporação de cinzas volantes (0 %, 15 %, 30 %, 50 %) e sílica de fumo (10 %). Em paralelo são igualmente produzidas argamassas de referência com cimento Portland normal e idênticas percentagens de incorporação destas adições pozolânicas.

Finalmente, procede-se à caracterização física e mecânica das argamassas a várias idades, quer no estado fresco (massa volúmica, trabalhabilidade), quer no estado endurecido (resistência mecânica à compressão e à tração). O objectivo é compreender a eventual contribuição das cinzas volantes e da sílica de fumo no comportamento no estado fresco e na hidratação das argamassas com cimento

reciclado. Este estudo visa contribuir para o melhor conhecimento da utilização e viabilidade de cimentos reciclados na produção de materiais de base cimentícia.

### 1.3. Organização do trabalho

Este trabalho foi desenvolvido e estruturado em diferentes capítulos, incluindo este primeiro capítulo introdutório.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão do estado da arte, na qual se faz inicialmente referência à história e origem do cimento, assim como ao fabrico do mesmo, constituintes e produtos obtidos durante as diferentes fases e temperaturas. Em seguida é abordado a importância da reciclagem do cimento e os principais trabalhos desenvolvidos neste domínio, focando-se alguns aspectos, como: hidratação do cimento e presa; reidratação; importância da finura nestes processos; comportamento do betão ao fogo e consequências da exposição a altas temperaturas.

No capítulo 3 apresenta-se a campanha experimental, planeada e seguida durante o desenvolvimento do trabalho. Aqui pode tomar-se conhecimento de todos os processos seguidos desde a produção de pasta de composição conhecida, aos ensaios de caracterização das argamassas produzidas com incorporação do cimento termoativado e das adições.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos na campanha experimental, nomeadamente das análises realizadas aos ligantes produzidos e dos ensaios físicos e mecânicos de caracterização das argamassas.

Por fim, no capítulo 5 são resumidas as principais conclusões do trabalho desenvolvido e são sugeridos alguns temas de investigação futura que devem ser desenvolvidos neste domínio.



## 2. Estado da arte

### 2.1. Introdução

Neste capítulo abordam-se os principais conceitos associados ao fabrico de cimento e ao impacto ambiental resultante, de modo a contextualizar e fundamentar o trabalho experimental desenvolvido.

Globalmente cerca de 40 % das emissões antropogénicas de GEE e 40 % do consumo de matérias-primas está associado à atividade da construção e edificação (Gursel *et al*, 2014). A produção de cimento, em particular, está associada à maior parte das emissões e ao consumo em larga escala de matérias-primas e de energia ao longo de todo o processo, desde a extração de matérias-primas até à distribuição do produto final.

### 2.2. Cimento Portland

A palavra *cimento* deriva do latim *caementuē* que designa uma pedra proveniente de rochedos. No entanto, a origem do cimento remonta há mais de 4.500 anos.

No Antigo Egipto era utilizada uma mistura à base de mistura de gesso calcinado na conceção dos monumentos. Gregos e romanos recorriam a solos de origem vulcânica (da ilha grega de Santorini e da região italiana de Pozzuoli) que endureciam quando misturados com água (Neville, 1995).

Em 1756, o engenheiro britânico John Smeaton obteve um produto de alta resistência através da calcinação de calcários moles e argilosos, quando procurava um aglomerante endurecido por água para a construção do farol de *Eddystone* (Neville, 1995).

Em 1818, o francês Louis-Joseph Vicat referiu que para obtenção de boas cais hidráulicas era necessária uma mistura adequada e homogeneizada de argilas e calcários, submetida a cozedura, até ocorrer a libertação do CO<sub>2</sub> das matérias cozidas. Esta publicação valeu-lhe o título de inventor do cimento artificial (Neville, 1995).

Em 1824, após queimar conjuntamente pedras calcárias e argila e transformá-las em pó, o inglês Joseph Aspdin patenteou uma cal hidráulica de elevada resistência com o nome de *cimento Portland* (nome atribuído por Smeaton, dadas as semelhanças entre o seu produto aglomerante e o calcário de excelente qualidade da ilha de Portland no sul de Inglaterra). Em 1845, Isaac Johnson descobriu que a elevada resistência do cimento de Aspdin se devia à cozedura das matérias-primas a temperaturas entre 1400 °C e 1500 °C, com formação de silicato tricálcico, o composto responsável pela elevada resistência do cimento Portland (Coutinho, 1988).

## 2.2.1. Composição

Na produção de cimento Portland, há dois constituintes fundamentais – calcário e argila, com relação mássica de 4 para 1 (Maché, 1935). O calcário é constituído principalmente por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e a argila por silicatos hidratados de alumínio e ferro. De modo geral a matéria-prima é obtida a partir de uma mistura homogénea de calcário e argilas, ou margas. Estas rochas calcárias contêm 35 a 60 % de argila na sua constituição e são capazes de providenciar todos os componentes fundamentais da matéria-prima de uma só vez. Para além destes constituintes principais, são ainda utilizados óxido de ferro, areia siliciosa e bauxite (Baron *et al*, 1999).

O conjunto das matérias-primas sofre processos de moagem e cozedura em forno rotativo. Durante o tratamento térmico em forno rotativo, o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) decompõe-se em cal ( $\text{CaO}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Por sua vez, a decomposição da argila origina uma mistura de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Baron *et al*, 1999). Após eliminação da água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e  $\text{CO}_2$ , as matérias-primas no forno rotativo devem ser doseadas de modo a que a composição química se enquadre nos limites apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Limites de composição de matérias-primas do cimento Portland (Coutinho, 1988)

Designação	Fórmula Química	Quantidade [%]
Cal (óxido de cálcio)	$\text{CaO}$	60 a 68
Sílica (dióxido de silício)	$\text{SiO}_2$	17 a 25
Alumina (óxido de alumínio)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	2 a 9
Hematite (óxido de ferro)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,5 a 6

Para além destes, o cimento contém também constituintes minoritários, incluindo óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), magnésia ( $\text{MgO}$ ), óxido de manganês ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) e óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) (Neville, 1995).

## 2.2.2. Fabrico

O processo de fabrico de cimento assenta em 3 fases principais: extracção e preparação das matérias-primas, cozedura e moagem.

A primeira fase inicia-se nas pedreiras de formações calcárias ou calcárias-margosas, das quais se retiram blocos de pedra de dimensão máxima de 1,5 a 2 m. Estes blocos são britados em britadeiras de maxilas, obtendo-se um material fino com granulometria contínua e dimensão máxima entre 0,05 e 0,10 m. O material fragmentado é depositado em camadas, com o objectivo de ser pré-homogeneizado. Deste modo, garante-se menor variabilidade da matéria-prima ao ser retirada das pilhas formadas através de cortes verticais (Coutinho, 1988). O material é posteriormente submetido a uma moagem final, em moinhos de bolas ou de mós, originando um material designado por *farinha* ou *cru* (Coutinho, 1988). A finura obtida é um factor de grande importância para a fase seguinte de fabrico. Quanto mais

finas as partículas resultantes, maior a sua área superficial específica, favorecendo o aquecimento homogêneo, o contacto entre materiais e o desenvolvimento das reações químicas (Troxell *et al*, 1968). O cru, que contém já as proporções adequadas de calcário e margas, é armazenado em silos (Coutinho, 1988).

Na fase seguinte a composição química do cru é corrigida, se necessário, com pequenas adições de óxido de ferro, areia siliciosa e bauxite. A mistura é então homogeneizada e pré-aquecida em torre de ciclones. À saída da torre, o material resultante é introduzido no forno rotativo, ao longo do qual vai dar-se a clinquerização da matéria-prima (Coutinho, 1988). Em cada patamar de temperatura ocorrem reações bem definidas (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 – Transformações químicas e físicas e respetiva temperatura ao longo do forno rotativo (Coutinho, 1988)

Temperatura (°C)	Processo	Observações
~ 100	Remoção de água livre	Reações no estado sólido
~ 450	Remoção de água combinada	
~ 800	Desidratação dos minerais argilosos, com eliminação da água de constituição; Decomposição de carbonatos, formação de CaO e MgO	
800 – 900	Início da formação do aluminato de cálcio	
900 – 1200	Reação progressiva entre CaO e SiO <sub>2</sub> com formação de silicato bicálcico (C <sub>2</sub> S) Reação progressiva entre CaO e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com formação de aluminato tricálcico (C <sub>3</sub> A) Formação de ferro-aluminato tetracálcico (C <sub>4</sub> AF), se na presença de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1260 – 1450	Reação de parte do C <sub>2</sub> S com CaO remanescente, com formação de silicato tricálcico (C <sub>3</sub> S)	Reações em fase líquida (reações fortemente endotérmicas, com grande consumo energético)

Refere-se que o forno rotativo é cilíndrico (diâmetro entre 4 e 8 m e comprimento até 250 m), em aço forrado a tijolos refratários. Funciona com velocidade de 2-3 rpm e uma ligeira inclinação (3 a 4 %), que obriga o material a percorrer todo o comprimento do forno até chegar à zona de chama. A temperatura aumenta ao longo do forno, atingindo 1450 °C na zona final de chama (Coutinho, 1988). No interior do forno, apenas 20 % das reações químicas ocorrem no estado líquido, com fusão de componentes; 80 % das reações ocorrem em estado sólido (Coutinho, 1988).

O arrefecimento do clínquer formado é então promovido por meio de tubos arrefecedores (designados por planetários), que envolvem a zona final do forno. Nesta etapa, a fase líquida cristaliza em aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A) e em ferro-aluminato tetracálcico (C<sub>4</sub>AF). A rapidez deste processo é fulcral para evitar que haja reversão de parte das reações ocorridas no forno, que poderia resultar na formação de C<sub>2</sub>S numa forma alotrópica fracamente reativa com água (Baron *et al*, 1999). Após o arrefecimento do material, estão originados os principais constituintes do clínquer (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 - Principais constituintes do clínquer, nomenclatura abreviada e respetivos limites composicionais (Coutinho, 1988)

Designação	Constituição Química	Abreviatura	Proporção (%)
Silicato tricálcico	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	20 a 65
Silicato bicálcico	2CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	10 a 55
Aluminato tricálcico	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	0 a 15
Aluminoferrato tetracálcico	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF	5 a 15

Após o percurso no forno rotativo, a temperatura de saída do clínquer produzido é entre 120 e 180 °C, sendo constituído por partículas aproximadamente esféricas com dimensões entre 2 e 20 mm (Coutinho, 1988).

A finura é um factor determinante das propriedades do cimento. A dimensão do clínquer à saída do forno rotativo é ainda excessivamente elevada para permitir reação eficiente com a água, pelo que tem de ser executada uma moagem adicional. Este processo decorre por moagem em moinho cilíndrico de esferas, com a adição de gesso (sulfato de cálcio, CaSO<sub>4</sub>) numa quantidade entre 2 a 3 % da massa de clínquer (Murdock, 1948). O gesso é adicionado para efeitos de regulação da presa, retardando naturalmente a forte capacidade de hidratação dos aluminatos presentes no clínquer (Neville, 1995). A moagem prossegue até ser alcançada uma finura de cerca de 10<sup>12</sup> partículas por kg de cimento.

### 2.2.3. Hidratação

A fim de que o cimento Portland desempenhe a função a que se destina, conferir aglomeração e resistência mecânica elevada a betões e argamassas, é necessário que os seus componentes reajam entre si, através da adição de água. Durante o processo de hidratação do cimento, ocorre uma série de complexas reações químicas. Estas reações desenvolvem-se de forma lenta e a partir da periferia das partículas de cimento até ao seu centro. Nem todas as partículas de cimento são hidratadas em

simultâneo, podendo encontrar-se uma quantidade apreciável de partículas por reagir, ao fim de um longo tempo passado desde a produção da pasta de cimento-água (Neville, 1995). Os principais produtos de hidratação formados (Tabela 2.3) são silicatos de cálcio ( $C_3S$  e  $C_2S$ ), aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) e ferro-aluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ), cuja hidratação se descreve em seguida (Murdock, 1948).

De modo a facilitar a interpretação das reações de hidratação do cimento, é comum adotar-se as seguintes indicadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Abreviaturas dos principais constituintes do cimento (Troxell *et al*, 1968)

Designação	Constituição Química	Abreviatura
Cal (óxido de cálcio)	CaO	C
Sílica (dióxido de silício)	SiO <sub>2</sub>	S
Alumina (óxido de alumínio)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A
Óxido de ferro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
Água	H <sub>2</sub> O	H

Ao reagir com água, o  $C_3S$  forma silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio (Equação 2.1).



A hidratação do  $C_2S$  (Equação 2.2) resulta também na formação de silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio.

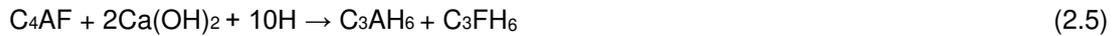


No entanto, a quantidade de  $Ca(OH)_2$  produzida na reação 2.2 corresponde a cerca de 1/3 da quantidade produzida na reação 2.1, apesar ambos os constituintes exigirem uma quantidade de água de hidratação semelhante (Neville, 1995). Os silicatos formados nas reações descritas pelas equações 2.1 e 2.2 apresentam as mesmas composições químicas, pelo que são genericamente designadas por CSH (Neville, 1995). Numa primeira fase os CSH apresentam uma morfologia em gel fracamente cristalino; com o tempo esta fase cristaliza com morfologia acicular. O entrelaçamento destes cristais aciculares cria uma forte coesão estrutural que resulta em elevada resistência mecânica (Coutinho, 1988). O hidróxido de cálcio (HC) cristaliza com morfologia hexagonal (Neville, 1995).

A reação de hidratação do  $C_3A$  (2.3) leva à rápida formação de um hidrato cristalino de cálcio e alumínio que não contribui para a resistência do cimento (Neville, 1995). A reação é fortemente exotérmica, o que conduz a um endurecimento tão rápido da pasta de cimento-água que põe em causa a sua trabalhabilidade, tornando-a difícil de aplicar em obra. Por esta razão é necessário adicionar ao cimento algum tipo de retardador de presa, habitualmente gesso. A reação entre o gesso e o  $C_3A$  vai originar trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringite –  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ) que, em solução (2.4), desacelera a reação 2.3, mantendo a trabalhabilidade da pasta durante tempo mais longo (Troxell *et al*, 1968). Após o consumo do gesso, que se transforma em monossulfato de cálcio hidratado ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ), o aluminato tricálcico hidratado assume a forma estável de  $C_3AH_6$  (Coutinho, 1988):



A reação completa do  $C_4AF$  (2.5) dá-se por consumo do hidróxido de cálcio formado nas reações 2.1 e 2.2.



Entre os quatro principais constituintes do clínquer, o  $C_2S$  e  $C_3S$  têm maior relevância no desenvolvimento da resistência mecânica do cimento hidratado (Neville, 1995). Sendo os silicatos tricálcicos os mais reativos, vão contribuir de forma mais relevante para a resistência inicial (nos primeiros dias) da pasta de cimento. O silicato bicálcico tem menor reatividade, apesar de contribuir para o desenvolvimento mais lento da resistência mecânica a longo prazo (Neville, 1995), como se pode observar na Figura 2.1:

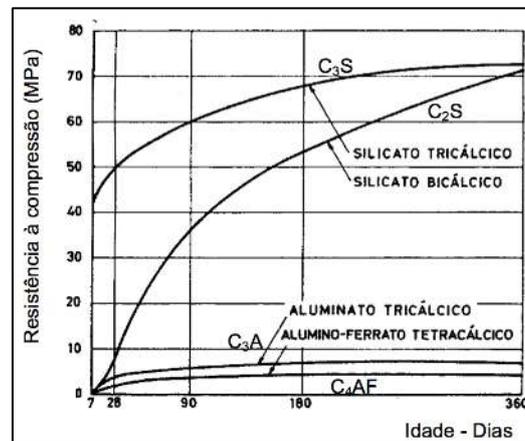


Figura 2.1 - Influência dos principais constituintes no desenvolvimento da resistência mecânica, segundo Bogue *et al* (1955) (Adaptado de Neville, 1995)

Apesar da importante contribuição do  $C_3S$  para a resistência mecânica, é também responsável pela produção de grandes quantidades de  $Ca(OH)_2$  durante a hidratação. Este hidróxido é muito reativo e responsável por vários mecanismos de deterioração do betão, enquanto por outro lado confere a alcalinidade necessária à passivação e melhoria da resistência à corrosão do aço das armaduras (Domone *et al*, 2010). Contrariamente aos silicatos,  $C_3A$  e  $C_4AF$  não têm particular relevância no desenvolvimento da resistência mecânica da pasta de cimento (Figura 2.1). No entanto, enquanto o  $C_4AF$  apresenta grande estabilidade química, o  $C_3A$  é sensível ao ataque por sulfatos, levando à formação de sulfoaluminato de cálcio (etringite) acompanhado por expansão volúmica da pasta de cimento endurecida, o que pode conduzir à sua rotura (Neville, 1995). Apesar destes aspetos  $C_3A$  e  $C_4AF$  desempenham um papel importante durante o processo de clínquerização: no interior do forno funcionam como fundentes, diminuindo a necessidade energética para fazer reagir a sílica com o óxido de cálcio (Neville, 1995).

Após hidratação, a pasta cimento-água tende a perder trabalhabilidade e ganhar rigidez. Este é um processo gradual, que ocorre poucas horas após a mistura (2 a 4 horas) (Troxell *et al*, 1968). A diminuição de trabalhabilidade e aumento de rigidez não são imediatos, existindo um período durante

o qual a fluidez da pasta se mantém quase constante, período *dormente* ou de *indução* (Coutinho, 1988), que evolui ao longo de duas etapas: a *presa* e o *endurecimento*.

A *presa* é o período em que a mistura começa a perder progressivamente a sua fluidez e plasticidade após a mistura do cimento com água. O início de presa define-se como o instante em que a mistura começa a perder a sua trabalhabilidade. De facto, à medida que a hidratação avança, os produtos da reação e as partículas de cimento que ainda não reagiram começam a ocupar cada vez mais espaço livre e o gel de CSH começa a cristalizar, diminuindo a trabalhabilidade da pasta (Troxell *et al*, 1968). As forças na origem da ligação entre partículas, são de diversos tipos, desde atração eletrostática (por forças de van der Waals), até ligação química primária, correspondente à coesão dos componentes (propriedade com origem em forças elétricas, variáveis entre materiais diferentes) (Coutinho, 1988). Quando a mistura passa a ser indeformável, atingiu o final de presa. As partículas presentes (produtos de hidratação e cimento anidro) estão suficientemente perto para desenvolverem ligações fortes entre si, com forte aumento de rigidez (Troxell *et al*, 1968), tendo início a fase de endurecimento. Durante o endurecimento tem lugar o progressivo aumento de rigidez e de resistência mecânica, até mistura alcançar o propósito construtivo (Fig. 2.2). O endurecimento é um processo que se estende ao longo do tempo, sendo significativo até pelo menos um ano de hidratação e tendo expressão ao longo de vários anos (Murdock, 1948). Le Châtelier (1887) descreveu o endurecimento como um processo com duração indefinida, uma vez que a água remanescente nos interstícios dos produtos hidratados permanece disponível para reação com componentes anidros, assim como água absorvida da humidade do ar.

Na Figura 2.2, representa-se esquematicamente o efeito do tempo de endurecimento sobre a resistência adquirida ao longo do tempo.

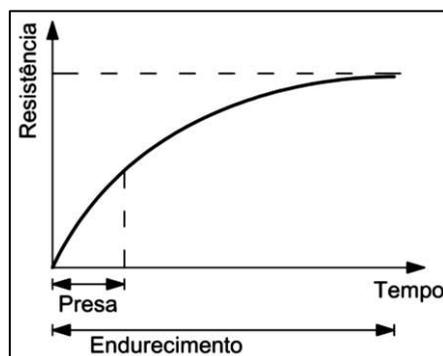


Figura 2.2 - Representação esquemática do aumento de resistência da pasta cimento-água com o tempo, destacando as etapas de presa e endurecimento (Adaptado de Neville, 1995)

A finura das partículas de cimento é um factor muito importante para o decorrer das reações de hidratação, que se desenvolvem-se da superfície das partículas para o seu interior. A reatividade das partículas é tanto maior quanto maior a sua superfície específica (área superficial total por unidade de massa), que por sua vez é tanto maior quanto menor a dimensão das partículas. Ou seja, quanto maior a finura das partículas, mais rapidamente se desenvolvem as reacções de hidratação e maior a

compacidade do cimento, pelo que a resistência da pasta é também fortemente influenciada pela finura (Domone, 2010) (Figura 2.3).

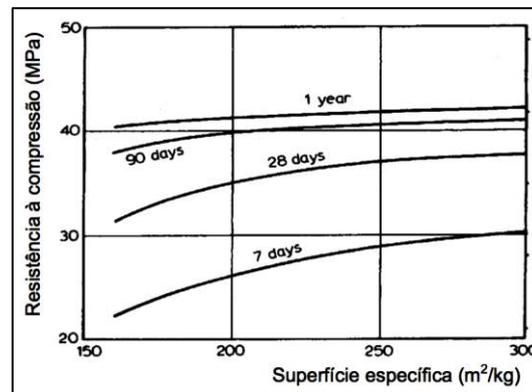


Figura 2.3 - Relação entre a superfície específica e resistência à compressão (Adaptado de Neville, 1995)

A hidratação do cimento é uma reação exotérmica, ou seja, é acompanhada pela libertação de calor. Assim, a evolução do calor de hidratação é um indicador direto da velocidade de hidratação da pasta (Neville, 1995) (Figura 2.4).

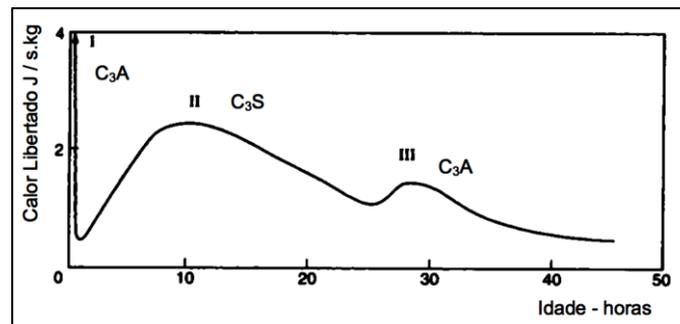


Figura 2.4 - Representação da evolução do calor libertado pela hidratação do cimento de Portland para uma relação água/cimento de 0,40 (Adaptado de Neville, 1995)

No decorrer dos três primeiros dias existem três picos distintos de libertação de calor, resultante do contacto direto da água com o cimento não hidratado (Neville, 1995). O intenso pico inicial de calor libertado logo após a amassadura (I), correspondente à hidratação superficial das partículas de cimento, envolve principalmente C<sub>3</sub>A. Este pico decresce rapidamente e a mistura entra no seu período de dormência, que dura cerca de 1 a 2 horas (Neville, 1995). Uma vez ultrapassada a camada superficial das partículas, a velocidade de hidratação volta a aumentar e a temperatura aumenta correspondentemente até atingir o segundo pico (II) associado à hidratação do C<sub>3</sub>S, ao fim de cerca de 10 h (Neville, 1995). Aproximadamente 30 h após a amassadura ocorre novo pico de libertação de calor (III), relativo à hidratação do C<sub>3</sub>A após consumo completo do gesso (Neville, 1995).

Como a presa depende do desenvolvimento das reações de hidratação do cimento, temperatura ambiente mais baixa retarda a presa e temperatura ambiente mais elevada acelera a presa (Troxell *et*

al, 1968). Isto pode levantar graves problemas na fase inicial de hidratação. Se a temperatura ambiente for suficientemente baixa para desacelerar as reações de hidratação, pode haver contração da superfície do elemento, face ao interior. Esta contração instala tensões que podem resultar na fendilhação por tração do elemento (Murdock, 1948).

### 2.3. Sustentabilidade no fabrico de cimento

A produção mundial anual de cimento ronda os 4000 milhões de toneladas (Kajaste *et al*, 2015), estando associada a emissões gasosas, consumo de energia e consumo de matérias-primas em larga escala. Ao longo de todo o processo, desde a extracção de matérias-primas até ao ensacamento e transporte do producto final, a indústria cimenteira consome globalmente mais matérias-primas (quase 50 % em peso) do que qualquer outra atividade económica (Pacheco-Torgal & Labrincha, 2013). É também responsável por 6 a 7 % das emissões globais de CO<sub>2</sub> (Pacheco-Torgal & Labrincha, 2013), estimando-se que sejam libertadas cerca de 0,92 toneladas de CO<sub>2</sub> para a atmosfera por cada tonelada de *clínquer* produzido (Gursel *et al*, 2014).

Segundo Habert *et al* (2010) destacam-se três fatores de maior impacto nas emissões originadas pela indústria: a descarbonatação do calcário; a queima de combustíveis para alimentação do forno de produção de clínquer; e emissões de escape dos veículos de transporte e distribuição. Destacam-se os dois primeiros como os mais significativos em termos de emissões, contribuindo aproximadamente na mesma proporção para a quantidade de GEE emitidos (Gursel *et al*, 2014). A descarbonatação do calcário (2.6) no interior do forno rotativo resulta na produção de cal (CaO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em proporção mássica de 1,3:1.



A queima de combustíveis para alimentação do forno rotativo é também responsável por uma quota significativa de GEE emitidos para a atmosfera. Têm sido feitos esforços para reduzir o consumo de combustíveis fósseis, recorrendo-se a alternativas como desperdícios industriais (sólidos ou líquidos), pneus usados e fuelóleos, mas o carvão e gás natural são ainda os combustíveis mais utilizados (Gursel *et al*, 2014). Independentemente do combustível utilizado, a sua queima tem pesadas consequências para a atmosfera. No entanto o CO<sub>2</sub> não é o único GEE libertado para a atmosfera destacando-se também o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>), monóxido de carbono (CO), metano (CH<sub>4</sub>), partículas de matéria (incluindo pó e fumos) e compostos orgânicos voláteis (incluindo vapores de elevada toxicidade) (Gursel *et al*, 2014).

O panorama mundial sobre política ambiental e a pressão da opinião pública requerem a adaptação dos processos industriais a tecnologias mais amigas do ambiente, rumo a um futuro mais sustentável. A indústria do cimento não é exceção e como tal a redução das emissões associadas é um desafio premente, mas que não pode comprometer a segurança das estruturas projetadas que integram cimento como material estrutural. Neste contexto têm sido feitos vários esforços em prol da sustentabilidade e redução das emissões de GEE na indústria cimenteira.

Alguns (Gartner *et al*, 2004) consideram que as medidas mais relevantes passam pela utilização de combustíveis com baixo nível de emissões, pela adição de químicos capazes de captar o CO<sub>2</sub> libertado durante o processo de clínquerização, pelo aumento da eficácia de moagem do clínquer, e pela utilização em larga escala de adições de subproductos de outras indústrias no ligante. Neste contexto a abordagem seguida no presente trabalho centra-se na introdução de no ligante, estudando o efeito de adições convencionais (cinzas volantes (CV) e sílica de fumo (SF)), mas também o efeito da substituição parcial de cimento por cimento reciclado proveniente de RCD. Genericamente, a introdução de adições permite substituir parcialmente o cimento na quantidade total de ligante, com o objetivo principal de melhorar as características do betão e/ou torná-lo mais económico. Atua também sobre a sustentabilidade, já que reduz o consumo de cimento e consequentemente a quantidade fabricada e as emissões associadas.

### 2.3.1. Cinzas volantes

As CV são um subproduto da queima de carvão em centrais termoelétricas. Durante a combustão, as impurezas minerais no carvão (argila, feldspato, quartzo e xisto) fundem-se em suspensão e flutuam para fora da câmara de combustão, juntamente com os gases de exaustão. O material fundido solidifica na forma de partículas vítreas esféricas (dimensão média de 10 µm), que são então coletadas dos gases de exaustão através de precipitadores eletrostáticos ou filtros de mangas (Ahmaruzzaman, 2010). As CV possuem reatividade pozolânica, ou seja, capacidade de reagir quimicamente com Ca(OH)<sub>2</sub> originando silicatos e aluminatos de cálcio semelhantes aos produtos da hidratação do cimento convencional. A reação química entre CV e CH é tipicamente mais lenta do que no cimento convencional, resultando em retardamento do endurecimento, o que pode criar desafios significativos durante a aplicação do material. Têm capacidade para conferir trabalhabilidade extra (resultando em menor necessidade de água de amassadura), reduzir o calor de hidratação (e consequentemente a velocidade de reação) e reduzir a permeabilidade do betão. A sua incorporação no ligante de um betão, como substituto parcial do cimento, conduz a um incremento da resistência mecânica apesar de um desenvolvimento mais lento (Ahmaruzzaman, 2010). O seu preço é bastante mais baixo que o do cimento, constituindo uma opção de adição bastante económica (Ahmaruzzaman, 2010).

### 2.3.2. Sílica de fumo

SF é um subproduto do fabrico de silício e de ligas de ferro e silício, que é captado nos gases de exaustão por filtros de mangas nos extratores, durante o aquecimento de quartzo puro por combustão de carvão e lascas de madeira em forno de arco elétrico (Abang Ali *et al*, 2011). Este material é principalmente composto por sílica pura numa forma não cristalizada, condensando em partículas finas e vítreas. Apresenta elevada reatividade pozolânica devido ao elevado teor de sílica e finura do material, resultando no rápido desenvolvimento das reações de hidratação (Khan *et al*, 2011). Ao contrário das CV, tem um custo relativamente elevado, sendo superior ao do cimento. No entanto, a

sua incorporação, permite a obtenção de betões de alto desempenho, com elevada durabilidade, resistência mecânica e resistência à ocorrência de reações alcalino-silicatosas, uma vez que este material é constituído por partículas aproximadamente esféricas de dimensões médias de 0,1 µm (cerca de 100 vezes inferior às partículas de cimento Portland) (Khan *et al*, 2011): as partículas ocupam pequenos espaços vazios entre as partículas, aumentando assim a compacidade dos betões (J.J. Chen *et al*, 2016).

### 2.3.3. Utilização de pasta de cimento desidratada como ligante

O betão sujeito a temperaturas elevadas (> 150 °C) é habitualmente associado à perda considerável da resistência mecânica e rigidez (tanto maior quanto maior a temperatura de exposição), bem como a ocorrência de fenómenos de *spalling* (fratura frágil e intempestiva da superfície do betão). Isto deve-se, na verdade, à longa exposição a estas temperaturas, uma vez que, controversamente, em betão cortado com lança térmica isso não ocorre (Neville, 1995). A decomposição da portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ , HC) presente na pasta endurecida é geralmente apontada como uma das principais causas da degradação de propriedades a temperaturas superiores a 400 °C (Neville, 1995). A Tabela 2.5 sumariza as principais alterações microestruturais em pastas de cimento endurecido sujeitas a temperatura elevada.

Tabela 2.5 – Transformações químicas e físicas em cimento endurecido submetido a elevada temperatura (Farage *et al*, 2003; Alonso & Fernandez, 2004)

Temperatura (°C)	Processo
80-100	Evaporação de água livre e início da decomposição do CSH
80-150	Perda de água intersticial do CSH gel, resultando no colapso de parte da sua microestrutura
100-250	Decomposição pronunciada do CSH por desidratação Transformação do CSH em nesossilicatos (silicatos com estrutura tetraédrica e razão Si:O igual a 1:4, que constituem as unidades elementares da rede sólida silicatada);
250	Maior parte da água de composição evapora
400	Diminuição da quantidade de portlandite Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) atinge um máximo de decomposição
450 a 750	Perda considerável de massa por recristalização da portlandite e da calcite, com formação de CaO
750	Portlandite praticamente inexistente Transformação completa da portlandite e calcite em CaO Forte presença de CaO, brownmillerite ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) e larnite ( $\text{C}_2\text{S}$ ), em resultado da desidratação e transformação do CSH em nesossilicatos

Adicionalmente Alonso & Fernandez (2004) concluíram que a pasta de cimento após aquecimento e desidratação torna-se instável em atmosfera húmidas, iniciando-se facilmente o processo de reidratação da pasta desidratada, com formação de CSH através da reidratação dos nesossilicato e reação do CaO para dar origem a portlandite e calcite.

Ao longo das últimas duas décadas, têm sido desenvolvidos vários estudos sobre a viabilidade da utilização de pasta de cimento desidratada como substituto parcial ou total do cimento Portland normal (CPN) no ligante de pastas, argamassas e betões (Serpell *et al*, 2013 e Shui *et al*, 2009). No entanto a generalidade dos resultados obtidos até à data mostram diminuição significativa da resistência mecânica, entre 40 % (Xuan *et al*, 2011) e 80 % (Bogas *et al*, 2019), quando a pasta de cimento desidratada (PCD), é reidratada e substitui cimento original no fabrico de provetes de teste.

Shui *et al* (2009) submeteram pasta de cimento de Portland endurecida, com 30 dias de idade, a um processo de moagem e crivagem abaixo de 75 µm. Diferentes amostras de finos foram aquecidas durante 2,5 h a 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C, seguido por arrefecimento lento no interior do forno até à temperatura ambiente (Figura 2.5).

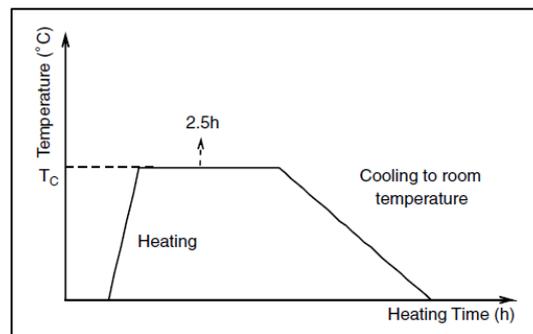


Figura 2.5 - Desenvolvimento da temperatura de tratamento térmico (Shui *et al*, 2009)

A PCD foi utilizada para fabrico de provetes de pasta, para serem comparados com os provetes de pasta de cimento original (PO) e testados aos 3, 7 e 28 dias de idade. Os autores observaram maior necessidade de água para manter a trabalhabilidade, quanto maior a temperatura de tratamento térmico. Observaram também forte redução dos tempos de presa para as pastas tratadas a temperaturas mais elevadas (diminuição de 63 % e 36 % do tempo inicial e final, respectivamente, no aumento de temperatura de desidratação de 300 °C para 800 °C. O valor de resistência à compressão de provetes correspondentes a hidratação a 300 °C, 400 °C e 500 °C foi semelhante. Os valores máximos de resistência foram atingidos para o tratamento a 800 °C. No entanto, aos 28 dias os valores nos provetes de PCD correspondiam a apenas 60 % da resistência dos provetes de PO.

Num processo semelhante Xuan & Shui (2011) submeteram partículas abaixo de 75 µm a tratamento térmico (300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C), durante 2,5 h. Os pós tratados foram usados na produção de provetes PCD, ensaiados aos 3, 7 e 28 dias de idade. Obtiveram alterações nas propriedades em boa concordância com as descritas por Shui *et al* (2009), referindo no entanto a ocorrência de maior desenvolvimento da resistência entre os 7 e 28 dias de idade, atingindo valor máximo para o material tratado a 800 °C quando a/c=0,5 e para material tratado a 700 °C quando

$a/c=0,3$ . No entanto a perda de resistência das PO's para as PCD's foi significativa, correspondendo a uma redução de 40 % nos máximos atingidos.

Chromá *et al* (2011) produziram provetes de argamassa de cimento CEM I 42,5 R e três areias de diferentes finuras. Não efetuaram moagem ou britagem, tratando termicamente os materiais a 200 °C, 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C e 1200 °C, durante 2 h. Os provetes foram submetidos a 3 tipos de cura durante 2 meses: (i) condições ambiente (22 °C, 55 % de humidade relativa), (ii) imersão em água doce a 22 °C, e (iii) condições ambiente com imersões periódicas em água doce a 22 °C (3 dias/semana durante 3 minutos). As condições de cura que conduziram a valores de resistência mecânica mais elevados foram as que incluíram a imersão constante em água (ii) e a imersão intermitente (iii). Os valores máximos de resistência à compressão corresponderam aos materiais tratados a 400 °C e 800 °C, enquanto os valores máximos de resistência à flexão corresponderam os materiais tratados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C. Estes autores verificaram também que os provetes tratados a 200 °C e 400 °C apresentaram fases presentes muito semelhantes às das argamassas antes do tratamento térmico.

Wang *et al* (2015) produziram três pastas com ligantes diferentes: (i) 100 % CPN, (ii) 90 % CPN + 10 % cinzas de casca de arroz, e (iii) 90 % CPN + 10 % metacaulino. Amostras das três pastas foram submetidas a tratamento térmico (200 °C, 400 °C, 600 °C e 800 °C, durante 2 h) e outra parte manteve-se intacta. Os provetes fabricados a partir das várias pastas foram curados em condições padrão e testados à compressão aos 28 dias. O valor máximo de resistência à compressão foi alcançado na amostra sem adições tratada a 400 °C. Os autores sugerem que acima de 400 °C os produtos de hidratação decompõem-se gradualmente, resultando na deterioração de propriedades mecânicas. Nomeadamente, a reação de CaO (formado a temperaturas entre os 450 °C e os 750 °C) com o CH remanescente é acompanhada por um aumento de volume considerável, conduzindo à fendilhação dos provetes, que sofrem assim uma redução brusca de resistência. Para os provetes aquecidos a 200 °C e 400 °C há uma grande facilidade de recuperação da resistência, após os 28 dias de cura, enquanto que para os 600 °C e 800 °C, para o mesmo tempo de cura, há uma brusca redução dessa mesma resistência.

Bogas *et al* (2019) produziram provetes de betão original (BO) e pasta original (PO), curados em ambiente com 95 % de humidade relativa durante 3 meses. Os materiais foram triturados e moídos após cura, até atingirem granulometria entre 1 mm e 125 µm. Uma amostra de cada (PO e BO) foi submetida a uma etapa de moagem adicional em que se atingiu uma granulometria entre 125 e 63 µm. As amostras foram tratadas termicamente a 20 °C, 350 °C e 650 °C e foram produzidos provetes de argamassa de referência e com substituição parcial de CPN no ligante. Os provetes foram curados em câmara húmida com humidade relativa de 95 %, até serem testados aos 7, 28 e 90 dias de idade. Os autores encontraram um maior desenvolvimento de resistência nas argamassas produzidas com cimento reciclado com moagem extra de origem PO, tratado a 650 °C, provando mais uma vez que a finura tem um papel importante na reativação térmica de cimentos, apesar destes valores de resistência apenas corresponderem a 39 % e 20 % das resistências à flexão e compressão, respectivamente, das argamassas de referência. Bogas *et al* (2019) sugerem que é possível reativar cimento termicamente

sem libertação significativa de CO<sub>2</sub>, embora com perda de resistência associada e que as argamassas de cimento reativado de origem PO podem ter interesse no ramo da reabilitação de edifícios.

#### 2.3.4. Efeito potencial das adições pozolânicas em ligantes de pasta desidratada

A dissolução da rede silicatada do material pozolânico aumenta com o incremento do pH, conduzindo ao rompimento das ligações Si-O e Al-O. Neste caso, as soluções com concentração de OH<sup>-</sup>, como no caso de pasta de CR, funcionam como ativadores dos materiais pozolânicos (Yu *et al*, 2011). Nestes termos, parece ser uma boa opção adicionar material pozolânico, como é exemplo das cinzas volantes e sílica de fumo consideradas no presente trabalho.

Hansen & Narud (1983) tiraram partido do CH disponível em finos reciclados de betão para adicionarem sílica de fumo na produção de tijolos. Por sua vez, a adição de cinzas volantes foi experimentada por diferentes autores (Shui *et al*, 2008; Linnu *et al*, 2009; Yu *et al*, 2011; Yu & Shui, 2014).

Serpell *et al* (2015) produziram pasta de cimento original (PO) endurecida, em água. Aos 28 dias a pasta foi triturada, aquecida a 105 °C e de novo triturada e moída até se obter 80 % do material com dimensão inferior a 75 µm. As partículas foram tratadas a temperaturas variáveis entre 650 °C e 950 °C, durante 2,5 h. O material resultante foi utilizado para produzir provetes de argamassa com substituição parcial do ligante (entre 0 e 40 %) de SF ou CV. Os provetes foram curados em molde durante 48 horas (23 °C e 100 % de humidade relativa), e armazenados em água calcária até serem ensaiados aos 7 e 28 dias. Os autores observaram que o valor da resistência à compressão aumenta com o aumento da concentração de SF, atingindo o valor máximo para 800 °C e 34 % de incorporação. Por outro lado, a introdução de CV induziu uma redução linear da resistência à compressão aos 28 dias. No entanto, argamassas tratadas a 800 °C e contendo 40 % de CV apresentaram melhor desempenho mecânico aos 180 dias do que as contendo 0 % de adições no ligante (100 % pasta reativada termicamente). Ou seja, aparentemente a introdução de cinzas nas argamassas traduz-se no atraso da hidratação e do ganho de resistência. O valor máximo de resistência aumentou com a temperatura de tratamento até 800 °C, diminuindo novamente aos 900 °C.

Linnu *et al* (2009) sugerem que o CH rapidamente criado nas misturas com CR vai encontrar espaço para crescer e arranjar-se direccionalmente na interface com os agregados, dando lugar a regiões fracas e à possível redução da resistência do conjunto. Nesse sentido, a adição de materiais pozolânicos pode também ser benéfica neste aspeto e fazer um melhor uso do CH reativo, existente desde cedo na solução. É ainda sugerido que o efeito de nucleação das fases desidratadas de CSH no CR reduzem a barreira à precipitação de produtos de reação das cinzas volantes, acelerando a reação do processo (Linnu *et al*, 2009). Encontram-se assim motivos suficientes para explorar a produção de misturas ligantes com CR e adições pozolânicas.

## 3. Campanha experimental

Conforme salientado no capítulo 1, o presente trabalho experimental tem por objetivo analisar o efeito da incorporação de adições pozolânicas, cinza volante e sílica de fumo, na reativação de argamassas produzidas com cimentos termoativados a partir de materiais de base cimentícia inicialmente hidratadas. Neste capítulo descreve-se o trabalho experimental realizado, com referência à seleção e caracterização dos materiais utilizados; produção de pastas de origem (PO) sujeitas a posterior reciclagem; e ensaios de caracterização física e mecânica das argamassas produzidas com o cimento termoativado e o cimento Portland normal de referência (CPN), aditivado com cinzas volantes ou sílica de fumo. A campanha experimental foi maioritariamente desenvolvida no Laboratório de Construção e no Laboratório de Minas e Georrecursos do Departamento de Engenharia Civil, Arquitetura e Georrecursos do Instituto Superior Técnico (IST).

### 3.1. Introdução à campanha experimental

Numa primeira fase produziu-se a PO a partir da qual se pretendia obter o resíduo de construção que foi posteriormente sujeito a termoativação. Cerca de 4 meses após a sua produção, as pastas suficientemente hidratadas foram sujeitas a um processo de britagem, moagem e crivagem de modo a atingir granulometrias da mesma ordem de grandeza do CPN. Neste caso, considerou-se o material crivado entre 45  $\mu\text{m}$  e 125  $\mu\text{m}$ . Em seguida, o material resultante da moagem da PO foi sujeito a tratamento térmico (700  $^{\circ}\text{C}$ ) a fim de reativar o material e recuperar as suas propriedades hidráulicas. A temperatura de tratamento foi definida tendo em consideração o trabalho prévio realizado por Neto (2019). Ao longo deste trabalho, o cimento reativado será designado por CR.

Após a ativação, procedeu-se à caracterização física, química e mineralógica do novo cimento reciclado. Para tal, foram realizados ensaios de caracterização química e física na SECIL e ensaios de termogravimetria (TG), difração de raios-X (DRX), consistência de pasta e tempo de presa, no IST.

Paralelamente, procedeu-se à caracterização dos restantes materiais utilizados na campanha experimental, nomeadamente dos agregados, cinza volante (CV) e sílica de fumo (SF).

Numa fase seguinte foram então produzidos vários provetes de argamassa com diferentes percentagens de CR, CV e SF. Para efeitos comparativos foram também produzidas argamassas de referência de igual composição, mas incluindo apenas CPN – o mesmo cimento utilizado na produção da PO.

Finalmente, procedeu-se à caracterização física e mecânica das argamassas a várias idades, quer no estado fresco (massa volúmica, trabalhabilidade), quer no estado endurecido (resistência mecânica à compressão e tração). O objetivo foi esclarecer a contribuição da CV e SF na reativação do cimento reciclado, e a eventual ocorrência de efeito sinérgico entre estas adições e o CR no processo de mistura (comportamento no estado fresco) e hidratação (comportamento no estado endurecido).

Na Tabela 3.1 resumem-se os vários ensaios de caracterização efetuados ao longo da campanha experimental.

Tabela 3.1 – Ensaio de caracterização realizados para cimentos reciclados e argamassas

<b>Ensaio</b>	<b>Norma</b>	<b>Cimentos Reciclados</b>	<b>Argamassas</b>
Baridade	NP 955 (1973)	X	
Massa volúmica	LNEC E64 (1979)	X	
Consistência normal	NP EN 196-3 (2006)	X	
Tempo de presa	NP EN 196-3 (2006)	X	
Espalhamento	NP EN 1015 – 3:1998/A1:2006		X
Massa volúmica aparente	NP EN 1015 – 6:1998/A1:2006		X
Resistência à flexão	NP EN 1015 – 11:1998/A1:2006		X
Resistência à compressão	NP EN 1015 – 11:1998/A1:2006		X

## 3.2. Materiais utilizados

### 3.2.1. Cimento

Neste trabalho utilizou-se cimento do tipo CEM I 42,5 R, gentilmente fornecido pela empresa SECIL. Trata-se de um cimento rápido com elevada resistência inicial e elevada taxa de libertação de calor de hidratação. As características físicas, químicas e mineralógicas deste cimento são apresentadas na Tabela 3.2. Os valores foram obtidos a partir de duas amostras recolhidas do cimento fornecido, tendo sido analisadas pelo Laboratório de Qualidade e Processo do Outão da SECIL.

Tabela 3.2 – Características físicas, químicas e mineralógicas do CPN (CEM I 42,5 R) da SECIL

Propriedades	Método	Valor Especificado	
C <sub>3</sub> S	IT L 04 73 05 (vs. 01)	56,7 %	
C <sub>2</sub> S (beta)	IT L 04 73 05 (vs. 01)	16,6 %	
C <sub>3</sub> A	IT L 04 73 05 (vs. 01)	5,0 %	
C <sub>4</sub> AF	IT L 04 73 05 (vs. 01)	9,2 %	
CaO livre	IT L 04 73 05 (vs. 01)	0,7 %	
MgO livre	IT L 04 73 05 (vs. 01)	0,9 %	
Calcite	IT L 04 73 05 (vs. 01)	3,7 %	
Portlandite	IT L 04 73 05 (vs. 01)	0,9 %	
Resíduo peneiro 45 µm	NP EN 196-6:2010	6,8 %	
Resíduo peneiro 200 µm	NP EN 196-6:2010	0,4 %	
Fração superior a 45 µm	IT L 04 54 05 (vs.02)	13,93 %	
Fração superior a 32 µm	IT L 04 54 05 (vs.02)	26,44 %	
Fração entre 3 e 32 µm	IT L 04 54 05 (vs.02)	57,57 %	
Superfície específica mássica de Blaine	NP EN 196-6:2010	4520 cm <sup>2</sup> /g	
Resíduo insolúvel	IT L 04 26 03 (vs.07)	0,94 %	
SO <sub>3</sub>	IT L 04 45 03 (vs.06)	3,30 %	
Cloretos	NP EN 196-2:2014 (sec. 4.5.16)	0,05 %	
Tempo de presa (minutos)	EN 196-3:2016	Início: 170 / Fim: 280	
Expansibilidade	EN 196-3:2016	1 mm	
Massa volúmica	LNEC E 61 (1979)	3,08 g/cm <sup>3</sup>	
Resistência à compressão da argamassa de referência	EN 196-1:2016	2 dias	28,8 MPa
	EN 196-1:2016	7 dias	43,6 MPa
	EN 196-1:2016	28 dias	57,0 MPa

É importante referir que todo o cimento utilizado, neste trabalho e em todos os que integram o projeto de investigação em que este se insere, adveio do mesmo lote, a fim de evitar variabilidade adicional.

### 3.2.2. Cimento reciclado

Como referido, para este trabalho foram previamente produzidos provetes de pasta com CPN, a fim de se simular pasta endurecida oriunda de RCD. Nesta secção é descrito o processo de produção da PO e é apresentada a metodologia adotada para a moagem e termoativação do novo CR.

### 3.2.2.1. Pasta de origem

A pasta de origem foi produzida com cimento tipo I 42,5 R, indicado em 3.2.1 e uma relação a/c de 0,40. A mistura de cimento com água foi feita durante cerca de 5 minutos, numa betoneira de eixo vertical (Figura 3.1-a) com descarga de fundo e capacidade aproximada de 80 litros. Posteriormente, foram moldados 24 provetes cúbicos de 15 cm de aresta, que em seguida foram cobertos com uma película plástica de modo a minimizar a perda de água por evaporação (Figura 3.1-b). O processo de moldagem foi realizado sem recurso a meios mecânicos de vibração, uma vez que a fluidez da pasta permitia que esta apresentasse características auto-compactáveis. Durante o processo de betonagem e moldagem dos provetes não se verificaram fenómenos indesejáveis de segregação. Para a produção dos vários provetes foram efetuadas 2 amassaduras de 65 litros. A composição da PO, por m<sup>3</sup>, é resumida na Tabela 3.3.

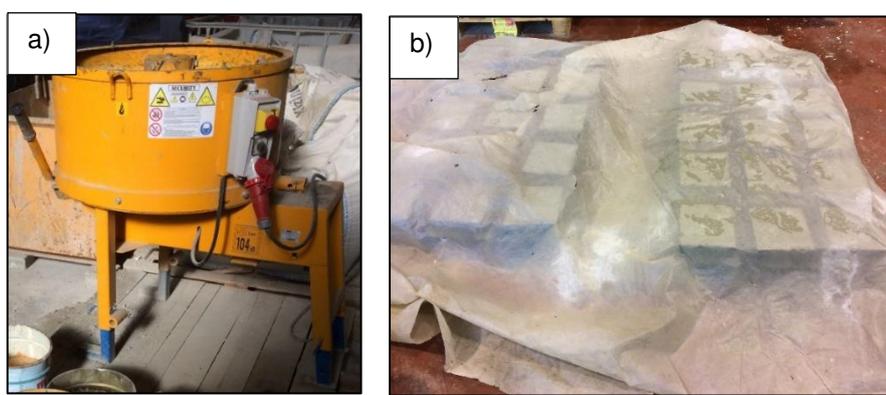


Figura 3.1 – a) Betoneira de eixo vertical; b) Moldes cúbicos cheios com pasta e cobertos

Tabela 3.3 – Composição, por m<sup>3</sup>, da pasta de origem

Constituintes	Pasta de Origem
Cimento	1340 kg/m <sup>3</sup>
Água	536 kg/m <sup>3</sup>

Após 24 horas de cura no ambiente de laboratório, os provetes foram desmoldados e colocados numa câmara húmida com humidade relativa de 95 %. Finalmente, aos 28 dias de idade os provetes foram retirados da câmara húmida e ensaiados à compressão. Para cada uma das duas amassaduras foram ensaiados 3 provetes de betão, tendo-se obtido as resistências médias de 51 e 44,5 MPa, respetivamente. A variabilidade obtida justifica-se pela dificuldade em produzir-se elevado volume de pasta em betoneiras de grande capacidade. Na Figura 3.2 encontra-se um exemplo ilustrativo de um provete cúbico de pasta antes (Figura 3.2-a) e depois (Figura 3.2-b) de ser ensaiado à compressão.

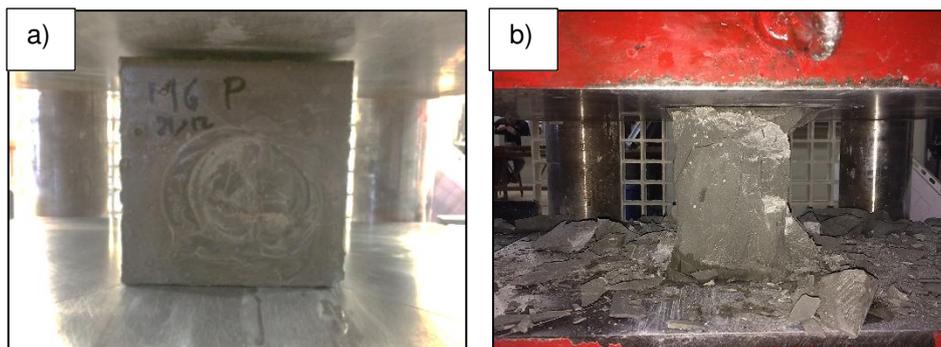


Figura 3.2 – a) Provete de PO antes do ensaio; b) Provete de PO após o ensaio de compressão

Os restantes provetes de pasta foram mantidos na câmara de cura húmida até cerca de 120 dias de idade. Atingidos os 120 dias, os provetes foram sujeitos a britagem e moagem para a produção do CR.

Para a produção do CR a partir da pasta de origem foi seguido um processo de moagem, peneiração e tratamento térmico, tendo por base os trabalhos prévios de Rocha (2016) e Neto (2019). Nos pontos em seguida descreve-se em maior detalhe o procedimento adotado na produção do CR.

### 3.2.2.2. Britagem e moagem da pasta de origem

Após 4 meses da produção e cura dos provetes de PO iniciou-se a fase de britagem e moagem. Os provetes foram inicialmente britados na britadeira de maxilas ilustrada na Figura 3.3-a. Esta britagem inicial permitiu que o material fosse reduzido até à dimensão máxima de 7 cm (Figura 3.3-b).

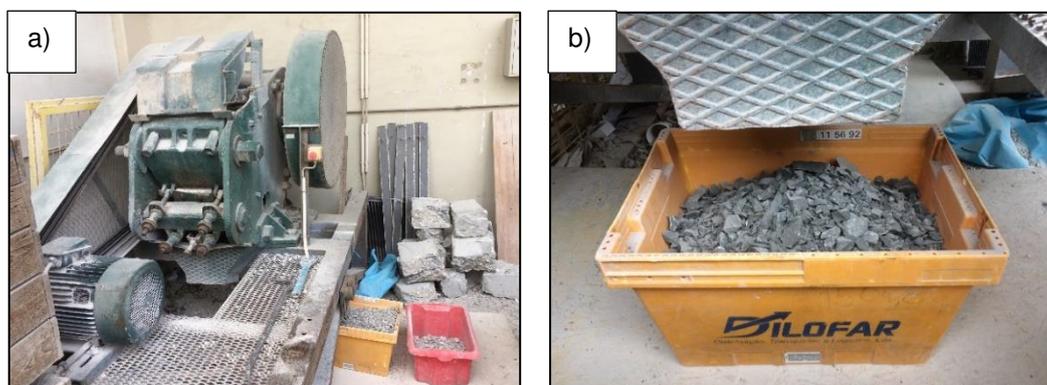


Figura 3.3 – a) Britadeira de maxilas; b) Amostra de pasta após britagem de provetes cúbicos

Em seguida, o material foi primeiramente britado numa britadeira de maxilas de menor abertura e depois moído em moinho de rolos (Figura 3.4), com vista a obter-se um material com menor granulometria menor e distribuição granulométrica menos extensa.



Figura 3.4 – Moinho de rolos

Quando o material é passado no moinho de rolos, acaba por atingir uma granulometria mais uniforme – as partículas mais pequenas pouca ação sofrem e as maiores são partidas em frações menores. Após duas passagens no moinho, obtiveram-se partículas com diâmetro máximo de 2 cm.

No entanto, a dimensão geral das partículas ainda não satisfazia os critérios estabelecidos, dado ser necessário atingir uma elevada finura de modo a aumentar a superfície específica total do material e assim a sua capacidade de desidratação e reatividade. No produto final pretendia-se uma finura semelhante à dos ligantes hidráulicos comuns. Para tal, toda a PO britada, após ser passada no moinho de rolos lisos, foi colocada num moinho de bolas de eixo horizontal (Figura 3.5-a). Neste equipamento, o material foi submetido a 2 horas de desgaste, para uma velocidade de cerca de 40 rotações por minuto. A carga consistiu em cerca de 300 bolas de aço com diâmetro variável entre 2 e 6 cm, para uma moagem de 10 a 15 kg de material. Apesar da elevada efetividade de moagem deste equipamento, verificou-se que parte da pasta aderiu à parede do moinho, não tendo sido suficientemente moída.

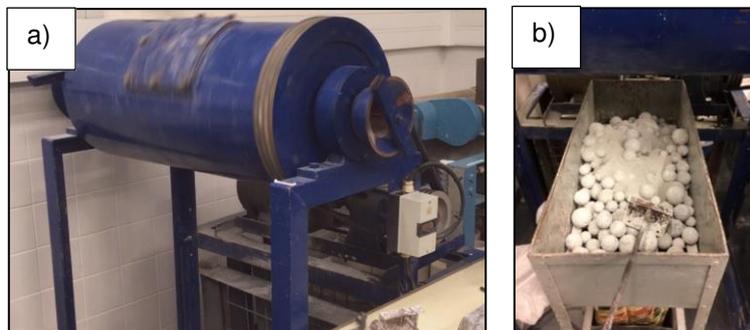


Figura 3.5 – a) Moinho de bolas de ferro; b) Bolas de ferro com material moído

A PO resultante desta última etapa de moagem apresentou dimensão máxima de cerca de 500  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.2.3. Peneiração da pasta de origem moída

Após a etapa de moagem procedeu-se à crivagem do material, de modo a que este ficasse retido entre 45  $\mu\text{m}$  e 125  $\mu\text{m}$ . Todo o material acumulado acima do peneiro de 125  $\mu\text{m}$  voltou ao moinho de bolas de modo a obter-se maior quantidade de material na fração 45-125  $\mu\text{m}$ . Para a realização da crivagem

recorreu-se a um agitador eletromagnético da Matest, modelo A059-12 (Figura 3.6) e aos peneiros da marca Setaccio di Prova – Controls.



Figura 3.6 – Agitador de peneiros e peneiros adotados na crivagem da PO moída

É importante referir que este processo de peneiração foi efetuado por via seca, o que tornou o processo bastante demorado e com um rendimento baixo para partículas de dimensão inferior a 125  $\mu\text{m}$ . Esta limitação dificulta de forma considerável a produção laboratorial de CR.

Após a peneiração, o material obtido foi sujeito a tratamento térmico, cujo procedimento foi definido tendo por base ensaios prévios de termogravimetria (TG) e de difração de raios-X (DRX).

#### 3.2.2.4. Análise térmica

A análise térmica permite estudar a relação entre uma propriedade do material e temperatura a que se encontra, enquanto a amostra é aquecida de maneira controlada. Neste trabalho foram utilizadas duas ferramentas distintas e complementares de análise térmica: termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC). A primeira permite estimar a variação relativa de massa de um material em função da variação da temperatura, para taxas de variação da temperatura pré-definidas. No caso dos materiais cimentícios, estas variações mássicas podem ter origem em fenómenos de evaporação de água livre de constituição e em reações de decomposição com perda de água ou de dióxido de carbono (perda de massa); em reações de hidratação ou de carbonatação (ganho de massa); ou vários produtos que se desenvolvem em pastas de cimento na presença de misturas e aditivos (Bhatty, 1991). A segunda permite obter informação adicional sobre a variação de energia entre a amostra e uma determinada referência em função da temperatura, permitindo identificar transformações ocorridas, mesmo que com conservação de massa. As transições com variação de entalpia podem ser endotérmicas ou exotérmicas, e dão origem à formação de picos. Eventos endotérmicos incluem fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou de decomposição), dessorção e reações de redução; os eventos exotérmicos incluem cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção, entre outros (Braun, 1987). Transformações sem entalpia (por exemplo transição vítrea e relaxações de tensões térmicas da cadeia polimérica) não geram picos nas curvas de DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha

base em forma de  $S$ , mas a temperatura correspondente pode ser determinada através da primeira derivada do fluxo de calor em ordem à temperatura (Braun, 1987).

Neste trabalho, a análise DSC/TG (SETARAM TGA92) foi efetuada durante o aquecimento a  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em atmosfera de azoto. Esta análise teve por objetivo balizar a temperatura de reativação da PO moída, estimar o grau de hidratação da PO e avaliar a composição dos produtos formados a diferentes temperaturas.

### 3.2.2.5. Análise por difração de Raios-X

A DRX permite identificar as fases cristalinas da PO moída, antes e depois da reativação térmica. Deste modo é possível acompanhar a evolução da composição mineralógica do material.

Para tal, as amostras foram submetidas a varrimento com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  para  $2\Theta$  entre  $5^{\circ}$  e  $60^{\circ}$ , com recurso ao equipamento PANalytical X'Pert Pro (Figura 3.7) ( $40\text{ kV}$ ,  $35\text{ mA}$ ). A aplicação desta técnica aos cimentos reciclados permite avaliar a sua capacidade de reidratação, através da identificação das fases cristalinas formadas.



Figura 3.7 – Equipamento de análise de DRX, PANalytical X'Pert Pro

### 3.2.2.6. Ativação térmica do cimento reciclado

Quando uma pasta de cimento hidratada é exposta a temperaturas elevadas durante um período considerável, desidrata e recupera algumas das propriedades hidráulicas originais (Shui *et al*, 2008). Dada a elevada reatividade do cimento termoativado, em especial devido à desidratação da portlandite, este torna-se muito sensível à humidade.

Neste trabalho, apesar do material ter sido condicionado em barricas após o processo de moagem e tratamento térmico, ocorreu um longo período de espera (cerca de 2 meses) até à produção das argamassas, suficiente para que o cimento fosse progressivamente perdendo reatividade, o que terá resultado numa provável hidratação parcial do mesmo. Assim, devido ao excessivo adiamento dos ensaios e à perda de reatividade do CR optou-se por proceder ao retratamento do cimento a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

No entanto, como se verá, este procedimento não permitiu corrigir totalmente a perda de reatividade do cimento.

A temperatura de termoativação foi definida tendo em consideração os trabalhos prévios de Rocha (2016) e Neto (2019), bem como a análise termogravimétrica apresentada em 4.1. Por sua vez, o tempo de exposição à temperatura de termoativação foi definido após a realização de ensaios prévios em mufla, em que se testaram diferentes intervalos de temperatura. Recorrendo à mufla NETZSCHA STA 409 PC/PG, foram analisados três tempos de permanência (1 h, 2 h e 3 h) em três patamares de temperatura (600, 700 e 800 °C). Para cada combinação T-t foi registada a perda de massa correspondente, conforme indicado na Figura 3.8. Verifica-se que, para tempos de permanência superiores a 2 h, a variação de massa não foi significativa, independentemente da temperatura de tratamento.

Com isto, observou-se que, para permanências acima das 2 h e qualquer que fosse a temperatura, poucas alterações se viam. A diferença mais notória estava em permanências até uma hora. Os resultados da análise encontram-se ilustradas no gráfico da Figura 3.8.

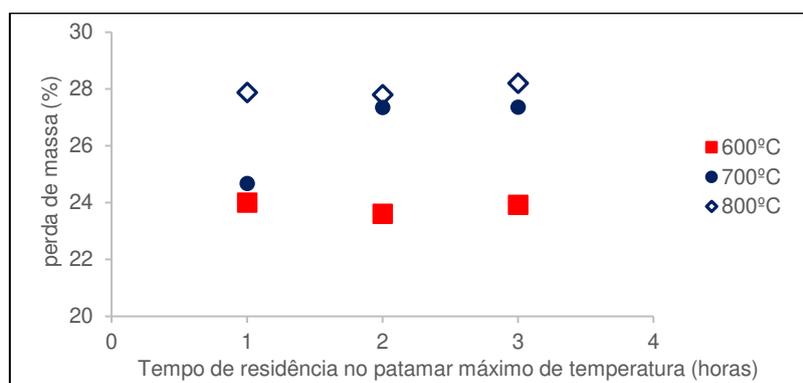


Figura 3.8 – Análise da perda de massa do material, em função do tempo de permanência no patamar máximo de temperatura de ativação (600, 700 e 800 °C)

Em face dos resultados obtidos, optou-se por considerar um tempo de permanência de pelo menos 3 h no patamar máximo de temperatura de ativação.

O tratamento térmico a 700 °C da PO moída permite que, por um lado, não se verifique a decomposição do carbonato de cálcio, acompanhado da libertação indesejável de dióxido carbono e, por outro lado, que ocorra uma desidratação eficiente do cimento hidratado, permitindo a sua reidratação efetiva. Esta temperatura está ainda de acordo com a gama de valores adotados por outros autores em trabalhos semelhantes.

Para proceder à reativação térmica o material primeiro foi tratado em forno elétrico, dentro do qual foi disposto numa só camada num tabuleiro metálico, de modo a todo o material ser exposto à mesma temperatura e apresentar desidratação homogénea. O equipamento utilizado foi o forno TERMOCONTROL 3PR, mostrado na Figura 3.9.



Figura 3.9 – Forno elétrico TERMOCONTROL 3PR, usado no primeiro tratamento

O tratamento neste forno passou pela definição da curva de aquecimento em três patamares de aquecimento: 1 hora a 100 °C, 2 horas a 350 °C e 5 horas a 700 °C. Entre patamares, a taxa de aquecimento foi de 20 °C/min. O arrefecimento foi realizado dentro do forno, até atingir a temperatura ambiente. Para este método de tratamento verificou-se uma perda de massa de aproximadamente 20 %. Conforme referido, dado que o tempo ocorrido entre a termoativação e a produção de argamassas foi longo, optou-se por promover uma segunda etapa de aquecimento do material.

Nesta segunda fase, a desidratação foi realizada num forno rotativo da Termolab, entretanto adquirido no âmbito do projeto em que se inseriu o presente trabalho (Figura 3.10-a). O tratamento consistiu em uma rampa de aquecimento com taxa de 10 °C/minuto seguida por um patamar de 3 horas a 700 °C e arrefecimento dentro do forno. O forno rotativo tem a vantagem de manter o material em movimento, permitindo que este seja exposto à temperatura de tratamento de forma uniforme.

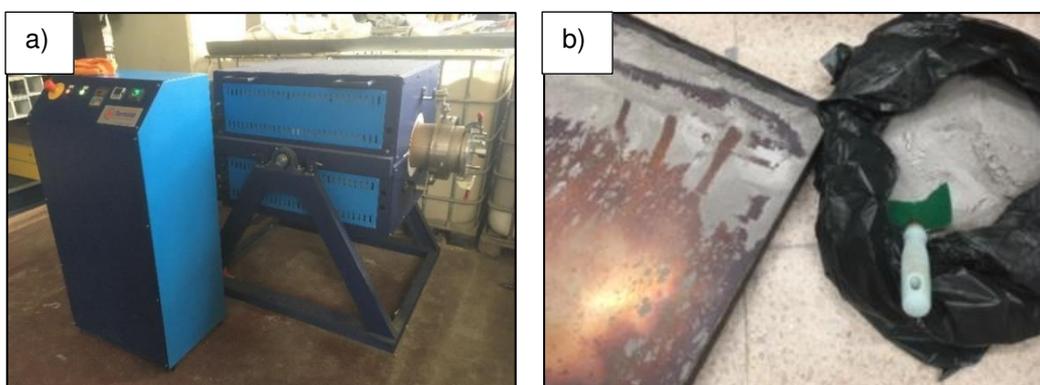


Figura 3.10 – a) Forno rotativo utilizado na reativação térmica da PO moída; b) Ensacamento do CR instável

Depois do tratamento térmico, o forno só foi aberto quando a temperatura interior se encontrava próxima da temperatura exterior ambiente, para não ocorrer choque térmico no material. Assim que o material foi retirado do forno, procedeu-se imediatamente ao seu acondicionamento em sacos fechados, de modo a evitar o contacto direto com a humidade ambiente.

Na Tabela 3.4 resumem-se algumas das principais propriedades físicas e químicas do cimento reciclado. Estes ensaios foram efetuados no Laboratório de Qualidade e Processo do Outão, da empresa SECIL.

Tabela 3.4 – Propriedades físicas e químicas do CR

Parâmetros	Métodos	Valores
Perda ao fogo (950 °C)	NP EN 196-2:2014 (secção 4.4.1)	7,68 %
Resíduo insolúvel	IT L 04 26 03 (vs. 07)	0,50 %
CaO	IT L 04 74 03 (vs. 01)	59,58 %
SiO <sub>2</sub>	IT L 04 74 03 (vs. 01)	18,23 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IT L 04 74 03 (vs. 01)	4,88 %
SO <sub>3</sub>	IT L 04 33 03 (vs. 05)	2,97 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IT L 04 74 03 (vs. 01)	2,99 %
MgO	IT L 04 74 03 (vs. 01)	1,57 %
Cloretos	NP EN 196-2:2014 (secção 4.5.16)	0,04 %
Massa volúmica	LNEC E 61 (1979)	2650 kg/m <sup>3</sup>
Baridade	-	844 kg/m <sup>3</sup>
Superfície específica mássica de Blaine	NP EN 196-6:2010	4390 cm <sup>2</sup> /g
Fração superior a 45 µm	IT L 04 54 05 (vs. 02)	32,70 %
Fração superior a 32 µm	IT L 04 54 05 (vs. 02)	43,56 %
Fração entre 3 e 32 µm	IT L 04 54 05 (vs. 02)	41,70 %

### 3.2.3. Cinzas volantes

As cinzas volantes (CV) foram fornecidas pela empresa PEGOP, responsável pela operação e manutenção do Centro de Produção de Eletricidade da Central Termoelétrica a carvão do Pego. As principais características físicas e químicas deste produto encontram-se indicadas na Tabela 3.5, tendo sido obtidas através de ensaios realizados por colegas de projeto, em laboratórios do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa.

Tabela 3.5 – Características das CV utilizadas no trabalho

Parâmetros	Métodos	Valores
Fração superior a 45 µm	NP EN 451-2	13,80 %
Perda por ignição	NP EN 196-2	5,80 %
Índice de atividade (28 dias)	NP EN 196-1	59 %
Superfície específica	NP EN 196-6	3320 cm <sup>2</sup> /g
Massa volúmica	NP EN 196-6	2,32 g/cm <sup>3</sup>
CaO + MgO	-	2,13 + 0,41
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	50,16 + 25,62 + 7,14

Relativamente aos dados apresentados na tabela anterior, é de especial importância referir que o valor referente ao índice de atividade das cinzas é bastante mais baixo do que o recomendado pela norma NP EN 450-1 (2012). Esta norma indica como valor mínimo 75 %, pelo que se entende que as cinzas terão, à partida, uma reação mais fraca do que esperado com o CH presente no CR e CPN.

Através de imagens recolhidas por microscopia eletrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy, SEM*), pode perceber-se a forma esférica e textura suave das partículas de cinzas volantes. Estas imagens encontram-se mais à frente apresentadas (Figura 4.5) no subcapítulo 4.3.1.

O microscópio eletrónico de varrimento utiliza um feixe de eletrões para varrer a superfície da amostra, resultando na formação de imagens com elevada resolução. É assim possível observar a estrutura dos materiais da escala micrométrica à escala nanométrica.

Constatou-se a presença de carbono não queimado na amostra, o que pode prejudicar a trabalhabilidade e reatividade da CV. Por recurso a microanálise química elementar por espectroscopia de dispersão de energia (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS*), confirma-se que as partículas esféricas são essencialmente constituídas por sílica e alumina aproximadamente na razão mássica de 2 para 1, e ainda por cerca de 7,2 % de Fe. Estes valores estão de acordo com o indicado na Tabela 3.5.

### 3.2.4. Sílica de fumo

A sílica de fumo (SF), de denominação *MasterRoc MS 610*, foi gentilmente fornecida pela empresa BASF Portuguesa, S.A. Na tabela seguinte (Tabela 3.6) são apresentadas as principais características físicas e químicas da mesma, de acordo com a informação disponível no site da empresa ([www.master-builders-solutions.basf.pt](http://www.master-builders-solutions.basf.pt)).

Tabela 3.6 – Características da SF, *MasterRoc MS 610*

Parâmetros	Métodos	Valores
Dióxido de silício	EN 13263-1:2005	≥ 85,0 %
Sulfatos	EN 13263-1:2005	≤ 2,0 %
Cloretos	EN 13263-1:2005	≤ 0,3 %
Perda por calcinação	EN 13263-1:2005	≤ 4,0 %
Índice de atividade	EN 13263-1:2005	≥ 100 %
Superfície específica	EN 13263-1:2005	15 – 35 m <sup>2</sup> /g
Massa volúmica	EN 13263-1:2005	2,2 g/cm <sup>3</sup>

Através de imagens recolhidas no SEM, apresentadas mais à frente (Figura 4.5) no subcapítulo 4.3.1, constata-se uma forte aglomeração da SF, fornecida pelo fabricante na forma densificada. A SF encontra-se aglomerada em partículas de dimensão superior a cerca de 10 µm, ou seja, da ordem de grandeza da dimensão média das partículas de cimento. A formação de aglomerados, associada à

forma irregular das partículas densificadas de SF, deverá dificultar a sua dispersão, com consequências na trabalhabilidade e reatividade. Por análise de EDS verifica-se que a SF é essencialmente constituída por sílica (> 90 %), apresentando alguns vestígios de Mg, Na, Fe e Al, nas percentagens mássicas de 2,8 %, 1,9 %, 0,6 % e 1,9 %, respetivamente. Constatou-se também a presença de carbono não queimado na amostra com consequências na trabalhabilidade e reatividade da SF.

### 3.2.5. Agregado fino

O agregado fino foi fornecido pela empresa Soarvamil, sendo oriundo de Pinhal do Conde, em Sesimbra, distrito de Setúbal. Foi utilizado uma areia grossa (AG) e uma areia fina (AF), ambas naturais e de origem siliciosa. As principais características físicas destas areias encontram-se na Tabela 3.7, de acordo com o indicado pelo fornecedor.

Tabela 3.7 – Características do agregado utilizado

<b>Características</b>	<b>Métodos</b>	<b>Areia grossa (AG)</b>	<b>Areia fina (AF)</b>
Absorção de água às 24 h	NP EN 1097-6 (2016)	0,26 %	0,19 %
Massa volúmica	NP EN 1097-6 (2016)	2610 kg/m <sup>3</sup>	2620 kg/m <sup>3</sup>
Percentagem de vazios	NP EN 1097-3 (2002)	34,74 %	39,76 %
Baridade não compactada	NP EN 1097-3 (2002)	1598,6 kg/m <sup>3</sup>	1571,4 kg/m <sup>3</sup>

Na Tabela 3.8 apresentam-se as análises granulométricas realizados às duas areias utilizadas, AG e AF. Os peneiros utilizados foram escolhidos de acordo com as séries padrão indicadas na NP EN 933 -1 (1997). Refere-se que a areia grossa foi peneirada antes de se produzirem as argamassas, de modo a não introduzir partículas com dimensão superior a 4 mm.

Tabela 3.8 – Análise granulométrica das areias utilizadas

<b>Peneiro (mm)</b>	<b>6,3</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>0,5</b>	<b>0,25</b>	<b>0,125</b>	<b>Fundo</b>
Material retido (%) de areia grossa	0,7	1,7	12,6	37,8	34,0	10,1	2,6	0,5
Material retido (%) de areia fina	-	-	-	0,7	19,6	58,0	21,4	0,3

### 3.2.6. Adjuvante

Em algumas argamassas foi adicionado adjuvante superplastificante redutor de água, de modo a garantir misturas de idêntica relação a/c. O adjuvante utilizado foi um superplastificante de base policarboxílica de designação comercial *MasterEase 3530*, gentilmente fornecido pela empresa BASF.

As características físicas e químicas de acordo com o indicado pelo fornecedor ([www.master-builders-solutions.basf.pt](http://www.master-builders-solutions.basf.pt)) são apresentadas na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Características do superplastificante, *MasterEase 3530*

Parâmetros	Métodos	Valores
Cor	EN 934-2:2009+A1:2012	Amarelo turvo
Alcalinos	EN 934-2:2009+A1:2012	≤ 1,5 %
Cloretos	EN 934-2:2009+A1:2012	≤ 0,1 %
pH	EN 934-2:2009+A1:2012	5,5 ± 1
Redução de água	EN 934-2:2009+A1:2012	≥ 12 %
Resíduo seco	EN 934-2:2009+A1:2012	26,5 ± 1,3 %
Densidade	EN 934-2:2009+A1:2012	1,060 ± 0,02 g/cm <sup>3</sup>

### 3.3. Produção das argamassas

#### 3.3.1. Composições das argamassas

De modo a analisar a influência da incorporação de adições em argamassas com cimento reciclado optou-se por considerar misturas com diferente percentagem de incorporação de CV (15 %, 30 %, 50 %) e com incorporação de 10 % de SF. As percentagens adotadas para a argamassa com cinza volante têm em consideração a produção de misturas ligantes correntes compatíveis com cimentos compostos CEM IIA/V e CEM II B/V, de acordo com a EN 197-1, bem como a produção de misturas ligantes de elevada percentagem de cinzas, enquadrável num cimento pozolânico do tipo CEM IV/B. Em relação à SF, considera-se apenas uma composição com a dosagem máxima usualmente recomendável para este tipo de ligantes (Neville, 1995). A percentagem de SF considerada foi ligeiramente superior ao recomendado na EN 197-1 para cimentos tipo CEM IIA-D, tendo em conta o facto do CEM I 42,5 R apresentar cerca de 4 % de constituintes minoritários (3.2.1). Foram produzidas duas séries de argamassas, correspondente a misturas com incorporação de cimentos reciclados e diferentes percentagens de adições e misturas de referência de igual composição, mas com CPN em vez de CR. Foram ainda produzidas argamassas com apenas CR e CPN de modo a avaliar a eficiência relativa dos diferentes tipos e teores de adições utilizadas.

No presente trabalho optou-se por produzir argamassas com o mesmo traço em peso de 1:3 (ligante:areia), de acordo com a composição de referência indicada na EN 196-3 para argamassas de cimento. Com base nos ensaios de consistência de pasta normal e tendo em conta o trabalho prévio realizado por Neto (2019) foi considerada uma relação a/l de 0,67 para todas as argamassas. Deste modo é possível comparar diretamente a influência de cada tipo de adição incorporada nas argamassas. No entanto, em face das grandes diferenças de trabalhabilidade entre misturas, houve necessidade de incorporar superplastificante (SP) em algumas delas, nomeadamente nas com maior percentagem de CR (100, 90 e 85 %).

A formulação das argamassas foi determinada tendo em consideração a relação em volume da equação (3.1), assumindo-se um volume de vazios de 0,05 litros por litro de argamassa.

$$1 = v_{\text{ligante}} + v_{\text{areia}} + v_{\text{água}} + v_{\text{vazios}} \quad (3.1)$$

As areias foram utilizadas numa proporção de 35 % de areia fina e 65 % de areia grossa, tendo-se verificado previamente que estas proporções resultam na máxima compacidade granular da mistura de agregado. A areia foi previamente seca em estufa de modo a facilitar o controlo da água de mistura. Na Tabela 3.10 resumem-se as composições das argamassas produzidas ao longo do trabalho.

Tabela 3.10 – Composições das argamassas produzidas, para 1 litro de volume de amassadura

Adição	Tipo Cimento	CV (%)	SF (%)	CPN (%)	CR (%)	CPN (g)	CR (g)	SF (g)	CV (g)	AF (g)	AG (g)	Água (g)
CV	CR	15			85		366		65	453	840	289
	CR	30			70		301		129	451	838	288
	CR	50			50		214		214	449	834	286
SF	CR		10		90		388	43		452	840	289
	CR				100		426			454	843	290
CV	CPN	15		85		374			66	462	859	295
	CPN	30		70		306			131	459	852	293
	CPN	50		50		216			216	455	844	290
SF	CPN		10	90		397		44		463	860	295
	CPN			100		444				446	865	297

Para cada composição foram produzidos 12 provetes com 160x40x40 mm, posteriormente ensaiados à flexão e compressão aos 3, 7, 28 e 90 dias. Desse modo é possível avaliar a evolução da resistência ao longo do tempo. A realização de ensaios mecânicos em idades jovens (3 e 7 dias) está relacionada com o facto de se apontar uma maior reatividade inicial para os cimentos reciclados (Serpel *et al*, 2013; Shui *et al*, 2009). O ensaio aos 90 dias permite avaliar melhor a efetivação das CV, associada a reações pozolânicas lentas.

### 3.3.2. Produção dos provetes

As argamassas foram produzidas de acordo com a norma EN 1015-2 (1998), recorrendo à misturadora de eixo vertical apresentada na Figura 3.11. A mistura foi efetuada no modo automático respeitando o seguinte procedimento:

1. Humedecimento do recipiente da misturadora e da pá de mistura;

2. Mistura lenta ( $140 \pm 5$  rpm), por 30 segundos, da água de amassadura e do ligante;
3. Colocação das areias (primeiro a grossa e só depois a fina) e mistura rápida ( $285 \pm 5$  rpm) por 30 segundos;
4. 60 segundos de repouso, nos quais se remove a argamassa que aderiu às paredes do recipiente, com espátula previamente humedecida;
5. Mistura final, durante 60 segundos, em modo rápido.



Figura 3.11 – Misturadora de eixo vertical e pá de mistura utilizadas nas amassaduras

Após a mistura, a argamassa foi moldada e compactada em moldes prismáticos com 40x40x160 mm. As argamassas de consistência não fluída foram posteriormente compactadas na mesa de compactação, de acordo com o definido na EN 1015-2 (Figura 3.12).



Figura 3.12 – Mesa de compactação e moldes utilizados na produção dos provetes de argamassa

Após a moldagem e compactação, os moldes foram cobertos por uma película plástica de modo a evitar perda de água por evaporação, tendo-se mantido no ambiente de laboratório até perfazerem cerca de 24-48 horas. Após adquirirem resistência suficiente, os provetes foram desmoldados e colocados no interior de uma câmara húmida com humidade relativa de 95 %, até à idade de ensaio. O tempo decorrido até à desmoldagem dependeu da velocidade de endurecimento das argamassas, tendo sido maior nas argamassas com 30 e 50 % de incorporação de CV.

Antes de os provetes serem ensaiados, procedeu-se à medição de todas as faces dos provetes de modo a obter valores mais precisos da resistência mecânica.

## 3.4. Caracterização no estado fresco

Os ligantes utilizados foram inicialmente caracterizados em termos de consistência normal de pasta e tempo de presa. Posteriormente, as argamassas foram caracterizadas em termos de trabalhabilidade, massa volúmica fresca e teor de vazios.

### 3.4.1. Tempo de presa dos ligantes

O tempo de presa foi determinado de acordo com a norma NP EN 196-3. Este ensaio permite determinar o tempo de início e fim de presa após ocorrer o período de dormência. Para obtenção do tempo de presa recorreu-se ao aparelho de Vicat e a pastas de “consistência normal”, definidas de acordo com a NP EN 196-3. Os procedimentos para determinação da pasta de consistência normal e tempo de presa são indicados em seguida.

#### **Consistência normal de pasta**

Uma pasta é considerada de consistência normal quando, para uma determinada relação a/l, apresenta uma determinada resistência à penetração de uma sonda normalizada, no aparelho de Vicat (Figura 3.13).



Figura 3.13 – Aparelho de Vicat utilizado neste trabalho

Para a produção da pasta de consistência normal adotou-se o seguinte procedimento:

1. Pesar 500 g de ligante e uma determinada quantidade de água, 125 g, por exemplo;
2. Colocar cuidadosamente a água e ligante no recipiente, sem ultrapassar os 10 segundos nesta etapa;
3. Ligar a misturadora (Figura 3.11) em velocidade lenta. O momento em que inicia a mistura corresponde ao “tempo zero”;
4. Ao fim de 90 segundos da mistura em velocidade lenta, parar a mesma e deixar repousar durante 30 segundos. Nesse intervalo remover toda a pasta que aderiu às paredes e fundo do recipiente da misturadora, com recurso a uma espátula previamente humedecida;

5. Misturar a pasta por mais 90 segundos, em velocidade lenta. O tempo total de mistura deve ser 3 minutos.

Produzida a pasta, a determinação da consistência normal foi feita de acordo com o seguinte procedimento:

1. Calibrar o aparelho de Vicat manualmente, fazendo descer a sonda até à placa de base do molde e marcando, para esta posição, o zero da escala;
2. Deixar a sonda na posição de espera, colocar o molde cheio com a pasta na placa de base;
3. Baixar a sonda até entrar em contacto com a pasta, sem a penetrar e esperar 1 a 2 segundos nesta posição, para garantir uma velocidade inicial nula;
4. Soltar, apenas num movimento, a sonda e registar o valor lido na escala do aparelho, referente à distância entre a face inferior da sonda e a placa de base – pelo menos 5 segundos após a penetração da sonda ou 30 segundos após a libertação da mesma. Deve também registar-se o teor de água da mistura. Note-se que a libertação da sonda deve ocorrer  $240 \pm 10$  segundos após o “tempo zero”;
5. Repetir sucessivamente este processo para pastas com diferentes teores em água, até chegar à que atinja um valor de  $6 \pm 2$  mm, da distância referida no ponto 4;
6. Registrar, com aproximação de 0,5 %, o teor em água, referido no ponto 5, como sendo o de obtenção da pasta de consistência normal.

Para se obter a pasta com consistência normal foi necessário repetir o ensaio várias vezes até se obter um a/l correspondente à profundidade indicada para a penetração da sonda. A pasta produzida que corresponde à de consistência normal foi reproduzida e utilizada na determinação dos tempos de presa.

### **Tempo de início de presa**

Para a obtenção do tempo de presa foi efetuado o seguinte procedimento:

1. Encher o molde com a pasta de consistência normal e colocá-lo num recipiente com água a uma temperatura de  $20 \pm 1$  °C, deixando a superfície submersa, pelo menos 5 mm;
2. Após algum tempo, colocar o recipiente com o molde e a placa de base por baixo da agulha do aparelho de Vicat, previamente calibrado;
3. Baixar a agulha até encostar à superfície da pasta e esperar 1 a 2 segundos, para garantir velocidade inicial nula;
4. Num movimento rápido soltar a agulha e registar a distância entre a parte inferior desta e a placa de base, pelo menos 5 segundos após a penetração da sonda ou 30 segundos após a libertação da mesma;
5. Registrar o tempo decorrido entre o instante “zero”, para cada queda da sonda;
6. Repetir o processo, no mesmo provete, em posições espaçadas 10 mm da última penetração, 8 mm do bordo do molde e 5 mm das penetrações já realizadas. O tempo entre quedas da agulha não deve ultrapassar os 10 minutos. A agulha deve sempre ser limpa entre penetrações;

7. O ensaio termina quando a distância, referida no ponto 4, atinge os  $6 \pm 2$  mm. Registrar o tempo decorrido desde o “tempo zero”, para essa penetração. Esse é o tempo de início de presa.

### **Tempo de fim de presa**

Para determinação do tempo de fim de presa adotou-se o seguinte procedimento:

1. Virar o molde (o mesmo molde utilizado para o início de presa) ao contrário. O objetivo é fazer agora o ensaio na face que esteve encostada à placa de base; note-se que a agulha agora utilizada para a quantificação do tempo de fim presa não é a mesma para determinação do início de presa.
2. Colocar de novo o molde em água, a uma temperatura de  $20 \pm 1$  °C;
3. Efetuar as medições tal como realizado para a determinação do início de presa. Registam-se as medições e respetivos tempos, desde o “tempo zero”;
4. O valor da penetração correspondente ao tempo de fim de presa é o valor que atinge, no máximo, os 0,5 mm de profundidade. Registrar o tempo de fim de presa com uma aproximação de 15 minutos, desde o início da amassadura;
5. Fazer pelo menos mais duas medições em posições diferentes, a fim de confirmar o fim de presa.

### **3.4.2. Trabalhabilidade das argamassas**

A trabalhabilidade das argamassas foi medida com base no ensaio de espalhamento de acordo com o especificado na norma EN 1015-3.

1. O ensaio é realizado numa mesa de espalhamento, na qual a argamassa é previamente moldada e compactada num molde troncocónico e posteriormente sujeita a movimentos verticais impostos na mesa que promovem o seu espalhamento (Figura 3.14). O valor final corresponde à média do diâmetro de espalhamento medido em 2 direções ortogonais. Em seguida descreve-se de forma mais detalhada o procedimento adotado:
2. Humedecer previamente a mesa de espalhamento, o molde troncocónico (altura de 60 mm e diâmetro superior de 70 mm e diâmetro inferior de 100 mm) e o varão compactador (40 mm de diâmetro);
3. Centrar o molde na mesa e encher em duas camadas correspondentes a, aproximadamente, metade do volume do molde;
4. Compactar cada camada com 10 pancadas, utilizando o varão;
5. Com uma espátula, também humedecida, rasar a argamassa pelo topo do molde;
6. Num só movimento, cuidadoso e firme, retirar o molde, na vertical;
7. Aplicar as pancadas de mesa: 15 pancadas em 15 segundos;
8. Medir o espalhamento em duas direções ortogonais ( $d_1$  e  $d_2$ ).

O valor do espalhamento resulta da aplicação da expressão (3.2):

$$\text{Espalhamento (\%)} = [(d_1 + d_2) * 0,5] - 100, \quad \text{com } d_1 \text{ e } d_2 \text{ em mm} \quad (3.2)$$



Figura 3.14 – Equipamento utilizado nos ensaios de espalhamento, segundo a norma EN 1015-3

### 3.4.3. Massa volúmica fresca e teor de vazios

A massa volúmica fresca foi determinada de acordo com a norma EN 1015-6 (CEN, 1998). Simplificadamente, este parâmetro corresponde ao quociente entre a massa e o volume ocupado por uma amostra de argamassa num dado recipiente de volume conhecido (Figura 3.15). A sua determinação foi efetuada de acordo com os seguintes passos:

1. Pesar o recipiente vazio e registar o seu valor ( $m_1$ );
2. Colocar a argamassa no recipiente de volume  $V$ , em duas camadas, cada uma ocupando metade do volume;
3. Compactar cada camada com 25 pancadas utilizando um varão de aço;
4. Rasar a argamassa pelo topo do recipiente e registar a massa do conjunto ( $m_2$ );



Figura 3.15 – Equipamento utilizado para determinação da massa volúmica fresca das argamassas

O valor da massa volúmica fresca é obtido através da expressão (3.3):

$$\rho_{\text{argamassa}} \text{ (kg/m}^3\text{)} = (m_1 - m_2) / V \quad (3.3)$$

Utilizando o mesmo ensaio é ainda possível estimar a fração volúmica de vazios na argamassa por aplicação da expressão (3.4).

$$v_v = 1 - \left( \frac{1 - \frac{LR}{100}}{\rho_{ad}} + \frac{\frac{LR}{100}}{\rho_{L.R}} + \frac{v_{A.F}}{\rho_{A.F}} + \frac{v_{A.G}}{\rho_{A.G}} + \frac{\frac{a}{l}}{\rho_{H_2O}} \right) \times \left( \frac{\rho_{arg}}{1 + v_{A.F} + v_{A.G} + \frac{abs_{areias}}{100 \times (v_{A.F} + v_{A.G})}} \right) \quad (3.4)$$

Em que:

$v_v$  – fração volúmica de vazios na amostra;

LR – Percentagem de ligante reciclado existente na amostra;

$\rho_{ad}$  – Massa volúmica das adições;

$\rho_{L.R}$  – Massa volúmica do ligante reciclado;

$v_{A.F}$  – Fração volúmica de areia fina na mistura de argamassa;

$v_{A.G}$  – Fração volúmica de areia grossa na mistura de argamassa;

$\rho_{A.F}$  – Massa volúmica da areia fina;

$\rho_{A.G}$  – Massa volúmica da areia grossa;

$\frac{a}{l}$  – Relação água/ligante;

$\rho_{H_2O}$  – Massa volúmica da água;

$\rho_{arg}$  – Massa volúmica aparente da argamassa;

$abs_{areias}$  – Percentagem de absorção das areias (0,3 %).

## 3.5. Caracterização das argamassas no estado endurecido

A caracterização no estado endurecido envolveu ensaios de resistência mecânica à flexão e compressão. As argamassas foram ainda caracterizadas por SEM e DRX, de modo a clarificar o desenvolvimento da microestrutura e das fases formadas na matriz cimentícia.

### 3.5.1. Caracterização por SEM

A técnica de caracterização por SEM foi inicialmente utilizada na caracterização de materiais de partida (3.2.3).

No caso das argamassas em estudo, foi necessário proceder ao corte de uma secção transversal com espessura aproximada de 10 mm, com recurso a uma serra circular diamantada (Figura 3.16). Todas as amostras foram retiradas de provetes com 28 dias de idade, após o que foram conservadas em acetona num recipiente fechado, de modo a impedir o processo de hidratação.

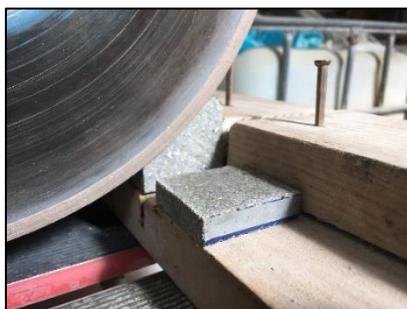


Figura 3.16 – Amostra de provete cortada com serra circular diamantada, para análise SEM

Antes da análise, todas as amostras foram revestidas com liga de ouro-paládio (Au-Pd) de modo a evitar acumulação de carga elétrica durante a observação. A observação foi efetuada em equipamento S2400 da Hitachi, acoplado a um sistema de análise química elementar por espectroscopia por dispersão de energia (EDS), da Bruker.

### 3.5.2. Resistência mecânica

As argamassas foram ensaiadas à flexão e à compressão a diferentes idades. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma EN 1015-11 (CEN, 1999) e com recurso ao equipamento 505/200/10 DM1, da marca Seidner Forma+Teste (Figura 3.17).



Figura 3.17 – Prensa utilizada nos ensaios de resistência à flexão e compressão

O ensaio de flexão foi realizado em 3 pontos, sendo o provete prismático apoiado sobre dois apoios cilindros afastados de  $100 \pm 0,5$  mm e sujeito a uma carga aplicada a meio vão. Para este ensaio utilizou-se uma célula de carga de 10 kN (Figura 3.18-a). A tensão de rotura à flexão é determinada pela expressão (3.5):

$$f_t = \frac{1,5 \times F_f \times l}{b \times d^2} \quad (3.5)$$

Em que:

$f_t$  – Tensão de rotura à flexão (MPa);

$F_f$  – Carga máxima aplicada (N);

l – Distância entre apoios do equipamento;

b – Largura do prisma;

d – Espessura do prisma.

Após o ensaio de flexão, cada uma das metades resultantes é ensaiada à compressão, utilizando-se uma célula de carga de 200 kN. Os provetes são colocados entre os dois pratos da prensa de modo a que a área de contacto seja de  $(40 \pm 0,5) \times (40 \pm 0,5)$  mm<sup>2</sup>. (Figura 3.18-b). A tensão de rotura à compressão é determinada pela expressão (3.6).

$$f_c = \frac{F_c}{A} \quad (3.6)$$

$f_c$  – Tensão de rotura à compressão (MPa);

$F_c$  – Carga de compressão máxima aplicada (N);

$A$  – Área da secção comprimida (mm<sup>2</sup>).

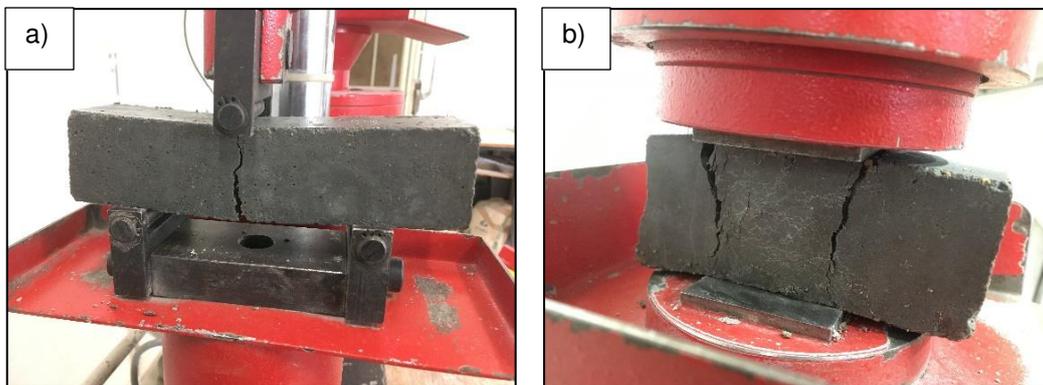


Figura 3.18 – a) Provete levado à rotura por flexão; b) Provete levado à rotura por compressão



## 4. Apresentação e análise dos resultados

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios realizados durante a campanha experimental, descrita no capítulo anterior. De início são apresentados e discutidos os resultados das análises DSC/TG e DRX do cimento reciclado, identificando-se as principais fases presentes e justificando-se as temperaturas de termoativação impostas ao material. Em seguida, procede-se à caracterização de ligantes constituídos apenas por CR ou também com incorporação de adições (CV e SF) na sua constituição, sendo analisado o tempo de presa e a consistência de pasta normal. Finalmente, procede-se à caracterização no estado fresco e endurecido de argamassas compostas por estes ligantes. Foram efetuados ensaios de caracterização mecânica (compressão, flexão) e microestrutural (SEM e DRX) dos materiais hidratados. Em face de constrangimentos que surgiram ao longo do trabalho, optou-se ainda por abordar a questão da possível perda de reatividade do CR, devido à sua carbonatação durante o armazenamento e tratamento térmico. Relembra-se que este trabalho foi desenvolvido no âmbito de um projeto de investigação em curso no Instituto Superior Técnico, conforme referido no capítulo 1.

### 4.1. Avaliação do efeito da temperatura

Na Figura 4.1 apresentam-se os resultados de análise térmica (DSC/TG) referentes ao CPN de referência (CEM I 42,5 R) e a pasta de origem moída, peneirada e antes de ser reactivada. A traço interrompido apresentam-se as curvas de TG e a traço contínuo as curvas de DTG. Ao material oriundo da moagem e crivagem atribuiu-se a designação de NT (Não Tratado).

Por observação da Figura 4.1, individualizam-se três regiões principais de perda de massa, aproximadamente entre: 100-150 °C (1); 430-550 °C (2); e 700-800 °C (3). Tal como referido por alguns autores (Shui *et al*, 2009; Wang *et al*, 2015; Bogas *et al*, 2019), a perda de massa ocorrida até aos 450 °C corresponde à desidratação do CSH e decomposição de outras fases hidratadas (gesso e etringite). À região (1) está associada a etapa inicial de desidratação (Ldh), com eliminação da água livre e intersticial, bem como a decomposição de fases de baixa temperatura (por exemplo, sulfoaluminatos). A região (2) corresponde à desidroxilação (Ldx) do HC. Acima dos 550 °C inicia-se a fase de descarbonatação (Ldc) dos produtos carbonatados, ganhando maior expressão na região (3).

Alonso & Fernandez (2004) identificaram etapas semelhantes de desidratação e perda de massa, sendo de maior relevância a perda de água livre e decomposição do CSH acima dos 100 °C, a desidratação da portlandite acima dos 450 °C e a decomposição da calcite com libertação de CO<sub>2</sub>, por volta dos 650 °C.

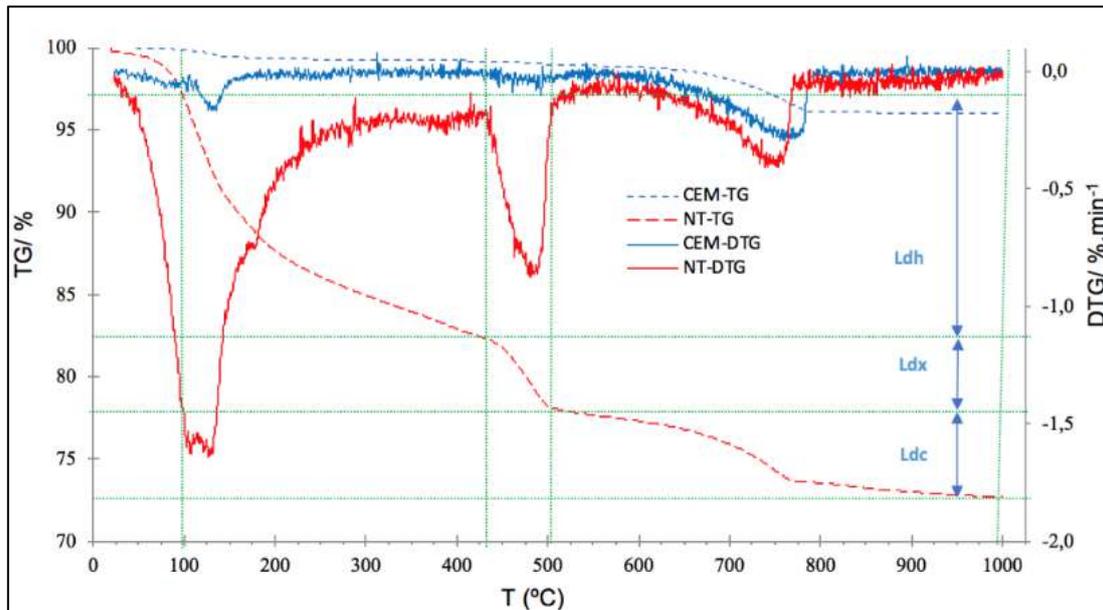


Figura 4.1 – Análise termogravimétrica feita ao CEM I 42,5 R e à PO após moagem e peneiração 45 - 125 µm

Segundo a curva de TG do cimento de referência apresentada na Figura 4.1, é possível perceber que a principal perda de massa se concentrou no intervalo entre 650 °C e 800 °C, correspondente à descarbonatação do filler calcário incorporado de origem no cimento (Ldc). É também possível estimar o grau hidratação inicial, considerando os valores de perda de massa obtidos com o aumento da temperatura e tendo por base as equações 4.1 e 4.2, nas quais  $W_b$  é a quantidade de água não evaporável e  $W_n$  é a quantidade de água necessária à hidratação completa do cimento anidro e (assumindo 0,23 para este valor, como sugerido por Neville (1995)). Considera-se também a componente carbonatada do cimento correspondente ao filler calcário (Ldca), no cálculo de  $W_b$ .

$$W_b = Ldh + Ldx + 0,41(Ldc-Ldca) \quad (4.1)$$

$$\alpha = W_b / W_n \times 100 (\%) \quad (4.2)$$

No entanto, o CPN evidenciou a presença de alguma água combinada, associada a um grau de hidratação ( $\alpha$ ) estimado de 3,8 %, provavelmente relacionado com uma ligeira hidratação superficial do cimento armazenado. No caso do NT, a curva obtida demonstra uma hidratação inicial elevada, conforme era desejável. Neste caso, estima-se para  $\alpha$  um valor de 82 %, demonstrando que o elevado grau de hidratação atingido no cimento hidratado simula adequadamente uma pasta antiga.

Na Tabela 4.1 resumem-se os valores de Ldh, Ldx, Ldc,  $W_b$  e  $\alpha$  estimados para o CPN e NT, respetivamente.

Tabela 4.1 – Água combinada e coeficiente de hidratação do CPN e do NT

Mistura	Ldh (%)	Ldx (%)	Ldc-Ldca (%)	$\alpha$ (%)	$W_b$ (%)
CPN	0,65	0,22	0,00	3,8	0,01
NT	13,72	4,18	2,42	82,1	0,19

De acordo com a Figura 4.1, tendo por base uma temperatura de reactivação de 700 °C, verifica-se que haverá um teor considerável de CaO derivado da decomposição da portlandite a cerca de 430-550 °C e da descarbonatação da calcite entre os 650 e 700 °C. Assim, sabendo a massa molar do CaO, HC, CaCO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O, na Tabela 4.2 apresenta-se a estimativa de CaO livre do ligante, bem como do CH que pode ser criado após hidratação. Simplificadamente, assume-se que não ocorre carbonatação no forno após desidroxilação do cimento, bem como no período entre o fabrico do cimento e a sua incorporação nas argamassas. Como se verá em 4.4, esta assunção pode ser grosseira, sendo mais expectável valores inferiores de CaO livre.

Tabela 4.2 – Percentagens de CaO e de CH à temperatura de 700 °C

<b>Constituinte</b>	<b>700 °C</b>
CaO (%)	15,7
CH (%)	20,8

De acordo com um trabalho prévio, também realizado no âmbito do projeto, Neto (2019) determinou temperaturas ótimas de termomativação de cerca 650-700 °C. Por este motivo, no presente trabalho foi utilizada a mesma temperatura de termoativação, que como se verifica na Figura 4.1, garante a desidratação suficiente dos produtos de hidratação e ao mesmo tempo a descarbonatação pouco significativa do CR. Esta temperatura está de acordo com a utilizada por outros autores (Xinwei *et al*, 2010; Xuan *et al*, 2011; Bogas *et al*, 2019).

Na Figura 4.2 apresentam-se os resultados relativos às análises do fluxo de calor (HF), determinado por DSC e fluxo de calor diferencial (dHF), relativas ao NT. As curvas apresentadas permitem identificar outras transformações ocorridas com a temperatura, incluindo fenómenos que não envolvem perda de massa.

Por observação da curva dHF, identificam-se facilmente dois picos exotérmicos a cerca de 140 e 185 °C, possivelmente correspondentes à decomposição do gesso (Bogas *et al*, 2019). O pico endotérmico a cerca de 120 °C deverá estar associado à decomposição da etringite (Bogas *et al*, 2019). Entre os 200 e 230 °C deteta-se um pico de baixa intensidade, possivelmente relacionado com a remoção de água intersticial das partículas hidratadas (Alonso & Fernandez, 2004). Estes resultados parecem demonstrar a desidratação efetiva dos produtos de hidratação do CR.

Por volta dos 450 °C destaca-se a reação endotérmica de desidratação da portlandite, seguida por um pico de elevada intensidade a 500 °C, referente a uma forte reação exotérmica, ocorrida após a desidroxilação da portlandite. Esta ocorrência poderá ser explicada por uma eventual carbonatação parcial da cal originada pela desidratação da portlandite (Wang *et al*, 2018), uma vez que as condições do forno a baixa temperatura podem ser propícias a fenómenos de carbonatação. Isso justifica a menor quantidade de CaO que o CR final aparenta ter (ver 4.2), quando comparado com o valor estimado de 15,7 %, indicado na Tabela 4.2. A descarbonatação da calcite formada ocorre depois entre os 750 e 775 °C.

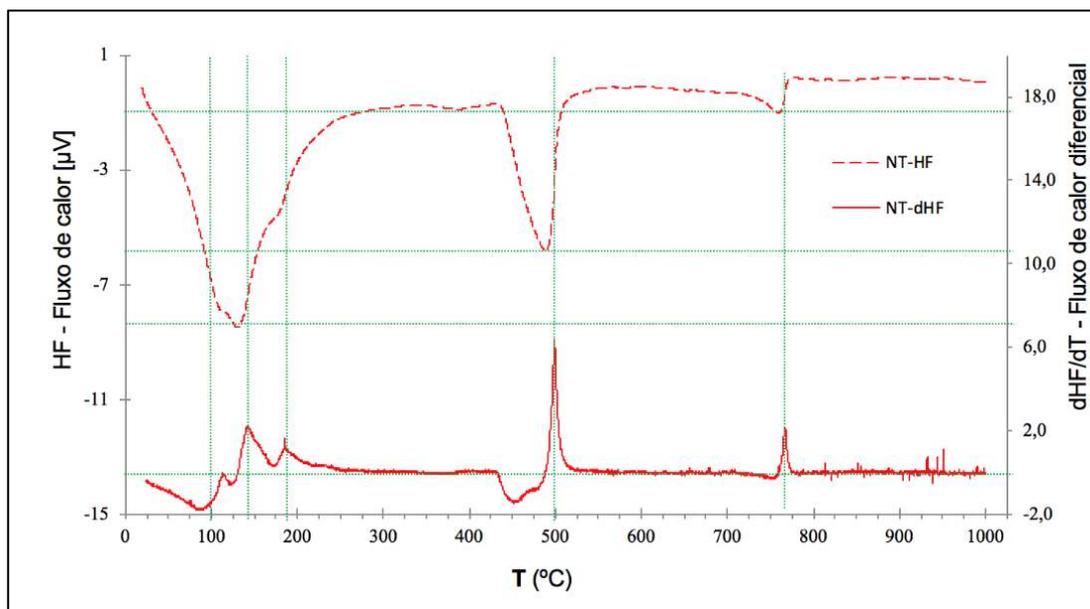


Figura 4.2 – Análise do fluxo de calor (HF) e do fluxo de calor diferencial (dHF) para o NT

## 4.2. Fases cristalinas no cimento reciclado

Com o objetivo de identificar as principais fases cristalinas desenvolvidas no CR, o CR produzido (termoativado a 700 °C) foi analisado por difração de raios-X. Para uma melhor compreensão das reações ocorridas e produtos formados, analisou-se também o CPN de referência (CPN ANIDRO), a PO não tratada (NT) e uma pasta produzida com o CR (PASTA CR 700 °C), com 3 dias de idade. Na figura abaixo (Figura 4.3) apresentam-se os difratogramas obtidos para os referidos materiais.

A curva referente ao CPN ANIDRO distingue-se dos outros pela definição clara dos constituintes maioritários do clínquer, destacando-se a presença de alite ( $C_3S$ ) que não pode ser formada na reativação térmica dos cimentos reciclados. Os picos estreitos e bem definidos de larnite ( $C_2S$ ) e alite sugerem elevada cristalinidade destes compostos, enquanto a sua elevada intensidade sugere que estão presentes em grande quantidade. Confirma-se a presença de gesso, utilizado como retardador da reação de hidratação dos aluminatos de cálcio (nomeadamente em picos de baixa intensidade entre 11 e 12 °, e a 66 °).

No caso do NT, as fases cristalinas mais relevantes são a portlandite, etringite e calcite. No entanto, a etringite não se encontra representada na figura pela pequena expressão dos vários picos isolados apresentados. Os picos referentes à etringite (sobretudo entre 9 e 26 °) têm baixa intensidade, sugerindo baixa fração volúmica da fase. Visto que o cimento hidratado apresenta várias fases hidratadas de natureza amorfa ou parcialmente cristalina é difícil a sua identificação no DRX, nomeadamente no que se refere aos CSH. Entre os 30 e 40 °, a elevação do difratograma relativamente à linha base confirma a presença de material pouco cristalino na amostra. Os picos elevados e bem definidos da portlandite corroboram o elevado grau de hidratação do mesmo, como sugerido pelos resultados de termogravimetria.

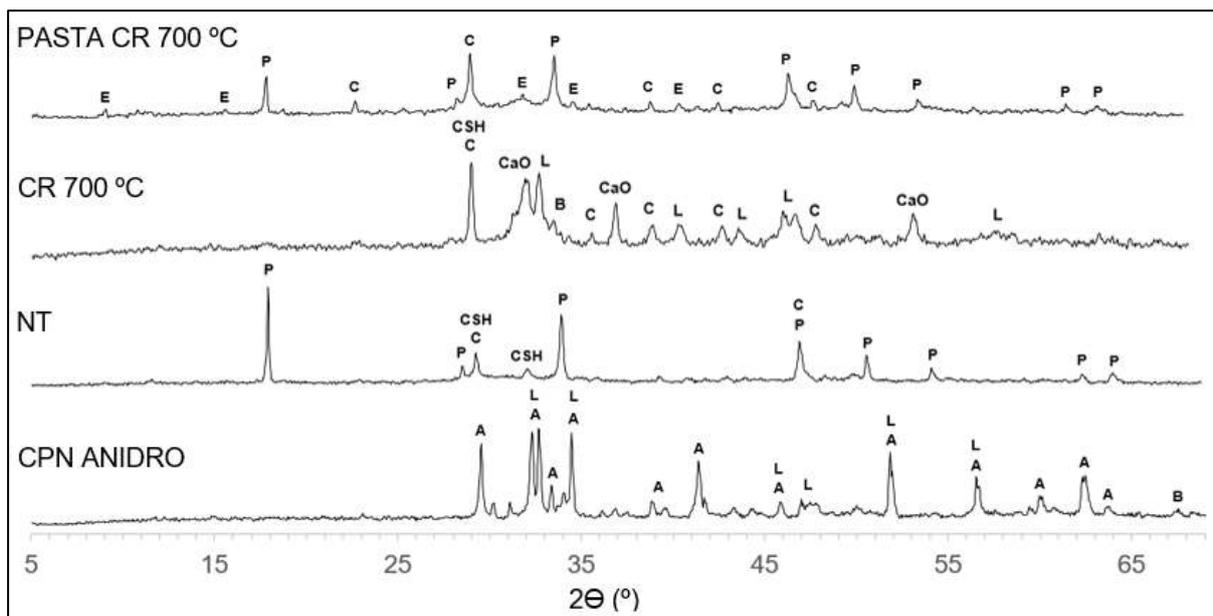


Figura 4.3 – DRX de CPN anidro, PO não tratada (NT), CR tratado a 700 °C e pasta com 3 dias de idade de CR tratado a 700 °C (CR reidratado). E – Etringite, P – Portlandite, C – Calcite, CSH – Silicatos de cálcio hidratados, CaO – Cal livre, L – Larnite ( $C_2S$ ), B – Brownmillerite ( $C_4AF$ ), A – Alite ( $C_3S$ ). Algumas fases de menor presença não estão indicados na figura.

Shui *et al* (2009) e Alonso & Fernandez (2004) também identificam a presença de etringite e portlandite como fases principais, em cimentos hidratados e moídos. Por outro lado, Shui *et al* (2008) referem a presença mais significativa de silicatos de cálcio no NT, o que pode estar relacionado com a diferente composição química dos cimentos originais ou com uma menor hidratação e consumo desses silicatos no cimento utilizado pelos autores. No presente trabalho utilizou-se pasta com 120 dias de idade, ao contrário de Shui *et al* (2008) que utilizaram pastas de cimento com apenas 28 dias de idade. Isso poderá justificar a menor observação de fases anidras do cimento no presente estudo.

O NT apresenta uma quantidade de calcite não desprezável, contrariamente ao que alguns autores constataram após reativarem termicamente pastas de cimentos “jovens”, previamente curadas em condições de submersão em água (Shui *et al*, 2008; Chromá *et al*, 2011). Poderá ainda ter ocorrido carbonatação do material durante o processo de moagem e armazenamento do material moído.

Relativamente ao CR, constata-se a eliminação da portlandite, que foi transformada em CaO livre e eventual calcite. De facto, verifica-se que o teor de calcite tende a ser superior nestes cimentos, associado a processos de carbonatação ocorridos no forno (4.4). Alonso & Fernandez (2004) confirmam que, com o aumento da temperatura de termoativação até aos 750 °C, ocorre um decréscimo de portlandite acompanhado pelo aumento progressivo de CaO. No entanto, a quantidade de CaO originada não é correspondente à redução de portlandite observada. Tal como verificado na análise da primeira derivada dos resultados de DSC, parte do CaO formado por desidroxilação da portlandite poderá transformar-se em calcite. Wang *et al* (2018) reportam um fenómeno similar no seu trabalho. No entanto, a análise DRX, ao ser qualitativa, não permite uma confirmação rigorosa desse fenómeno.

Relativamente às restantes fases, manifestam-se picos de difração referentes a fases cristalinas de silicatos bicálcicos, demonstrando a desidratação, pelo menos parcial, dos CSH. Embora as fases sejam identificadas como Iarnite, o que se verifica é a presença de um composto de estequiometria semelhante. Segundo Serpell *et al* (2013) e Wang *et al* (2018), cimentos reciclados por termoativação a temperaturas demasiado elevadas tornam-se menos reativos pelo facto destas fases tenderem para  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, de reatividade lenta. No entanto, de acordo com Serpell *et al* (2015), para temperaturas entre os 660 e 800 °C, a desidratação dos CSH conduz ao desenvolvimento de uma nova fase ( $\alpha$ -C<sub>2</sub>S) com maior reatividade. Alonso & Fernandez (2004) sugerem também o desenvolvimento de fases novas de silicatos de cálcio mais reativas do que o silicato bicálcico original do CPN.

Com base nos resultados de análise térmica e de DRX feitas às amostras NT e CR 700 °C, demonstra-se a possibilidade de reativação térmica dos cimentos hidratados sem a libertação significativa de CO<sub>2</sub>. Bogas *et al* (2019) e Neto (2019) chegaram a uma conclusão semelhante ao reativarem cimento hidratado a 650 e 700 °C, respetivamente.

Os resultados de DRX da PASTA CR 700 °C mostram o restabelecimento de fases correntes dos cimentos hidratados, como é o caso da etringite e da portlandite. Esta última aparece em abundância, resultante da hidratação do CaO e do desenvolvimento de novos CSH (Shui *et al*, 2009; Chromá *et al*, 2011; Bogas *et al*, 2019).

Para além das fases destacadas na Figura 4.3, foram identificadas fases com menor expressão e mais complexas, menos comuns neste tipo de cimentos, tais como hemicarboaluminatos de cálcio hidratados (Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0,5</sub>(OH).11,5H<sub>2</sub>O) e cowlesite (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>.6H<sub>2</sub>O). Os hemicarboaluminatos referidos foram também observados e identificados por Wang *et al* (2018), através de DRX e SEM. Os autores sugerem que a origem dos novos compostos hidratados advém da rápida reação de parte da calcite do produto anidro com os aluminatos, contribuindo para a reatividade inicial dos CR. Esta maior reatividade inicial do CR deverá ocorrer essencialmente do processo de nucleação promovido pela nanocalcite, entretanto formada (Wang *et al*, 2018).

No CPN ANIDRO foi também identificada bassanite (CaSO<sub>4</sub>.0.5H<sub>2</sub>O), uma fase menos complexa, mas frequente, assim como tilleyite (Ca<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), embora não sejam referidas nas Figura 4.3

Em anexo (A2) encontram-se as representações pormenorizadas dos gráficos da Figura 4.3, nas quais se incluem todos os componentes por cada pico cristalino, assim como fases menos complexas e com menor expressão.

É de especial relevância referir que a reativação térmica do cimento hidratado leva à obtenção de um produto com potencial de reidratação, apesar de a sua composição ser diferente da do CPN, em que se formam fases de silicato de cálcio com características químicas e morfológicas distintas.

## 4.3. Caracterização do cimento reciclado

Nesta seção descrevem-se os resultados relativos aos ensaios de consistência normal de pasta e tempos de presa do CR, CPN e ainda do ligante composto por CR e 30 % de cinzas volantes ou 10 % de sílica de fumo. Apresenta-se também a caracterização da resistência mecânica de argamassas produzidas com CR e a sua comparação face a argamassas de referência de CPN. Dessa forma, fica demonstrada a adequabilidade do cimento reciclado de referência.

### 4.3.1. Pasta de consistência normal

Conforme descrito em 3.4.1., foram produzidas pastas de consistência normal a partir do cimento termoativado a 700 °C, do cimento CEM I e de ligantes mistos compostos por CR e as diferentes adições utilizadas neste trabalho. Desse modo, pretende-se analisar o teor em água exigido (*tw*) e o tempo de presa de cada ligante. Na Tabela 4.3 apresentam-se os valores relativos às diferentes relações *a/l* obtidas para cada pasta de consistência normal, de acordo com a norma EN 196-3 (2006).

Como se pode verificar na Tabela 4.3, os ligantes com incorporação de CR exigem uma quantidade bastante superior de água de mistura do que os ligantes de CPN. Esta hipótese é corroborada por diversos autores (Shui *et al*, 2009; Xuan *et al*, 2011; Bogas *et al*, 2019) que atribuem a maior exigência de água dos CR à sua maior porosidade e conseqüente maior absorção de água das partículas, aumento da área superficial das partículas e à presença de CaO livre no ligante. Linnu *et al* (2009) atribuem como principal causa da perda de trabalhabilidade a reação rápida do CaO livre do CR com a água. Neste caso, o elevado consumo de água e a libertação de calor faz reduzir a água livre no sistema.

Shui *et al* (2009) observaram que a exigência de água por parte dos cimentos reciclados era maior quanto mais elevada a temperatura de desidratação dos mesmos, tendo obtido valores de cerca de 63 % de teor em água para a temperatura de 700 °C e de cerca de 27 % para o CPN, tendo por base pastas de origem com *a/l* de 0,5. Valores semelhantes foram obtidos por Xuan *et al* (2011). Os autores consideram que este fenómeno se deve principalmente à progressiva formação de CaO e despolimerização do CSH, com o aumento da temperatura de reativação. Para além disso, apontam o aumento da superfície específica das partículas, como outra importante causa da maior exigência de água.

Os valores obtidos neste trabalho (Tabela 4.3) para o CR foram superiores aos obtidos pelos referidos autores, tendo sido exigido um teor em água de 74 %.

Uma das causas que podem ser atribuídas à maior exigência de água é a diferente granulometria do CR utilizada no presente trabalho. Os autores referidos utilizaram material peneirado abaixo dos 75 µm, ao passo que, na presente campanha experimental, o CR apresentava granulometria compreendida entre 45 e 125 µm. Apesar de a superfície específica das partículas aumentar com a diminuição da granulometria, ocorre o inverso com a porosidade, o que potencia a maior exigência de água, algo também constatado por Wang *et al* (2018). Por outro lado, é possível que algumas das

partículas nesta fração se apresentem na forma aglomerada, o que justifica também a menor trabalhabilidade e faz aumentar a exigência de água.

Tabela 4.3 – Características das pastas de consistência normal dos ligantes compostos por CR, CPN e CR com incorporação de adições

100 % CPN		100 % CR	
Pasta consistência normal		Pasta consistência normal	
a/l	0,27	a/l	0,74
a/c	0,27	a/c	0,74
Tempo de presa		Tempo de presa	
Início de presa (min)	120	Início de presa (min)	300
Fim de presa (min)	200	Fim de presa (min)	330
90 % CR + 10 % SF		70 % CR + 30 % CV	
Pasta consistência normal		Pasta consistência normal	
a/l	0,78	a/l	0,64
a/c	0,87	a/c	0,91
Tempo de presa		Tempo de presa	
Início de presa (min)	590	Início de presa (min)	660
Fim de presa (min)	640	Fim de presa (min)	710

Na Figura 4.4 apresentam-se imagens SEM do CR tratado, em que se verifica a textura rugosa e irregular da superfície das partículas de CR, sugerindo elevada área superficial e porosidade. A elevada capacidade de absorção das partículas faz com que grande parte da água de mistura não fique disponível para a sua molhagem e desenvolvimento de produtos exteriores de hidratação, a partir da sua superfície (Bogas *et al*, 2019).

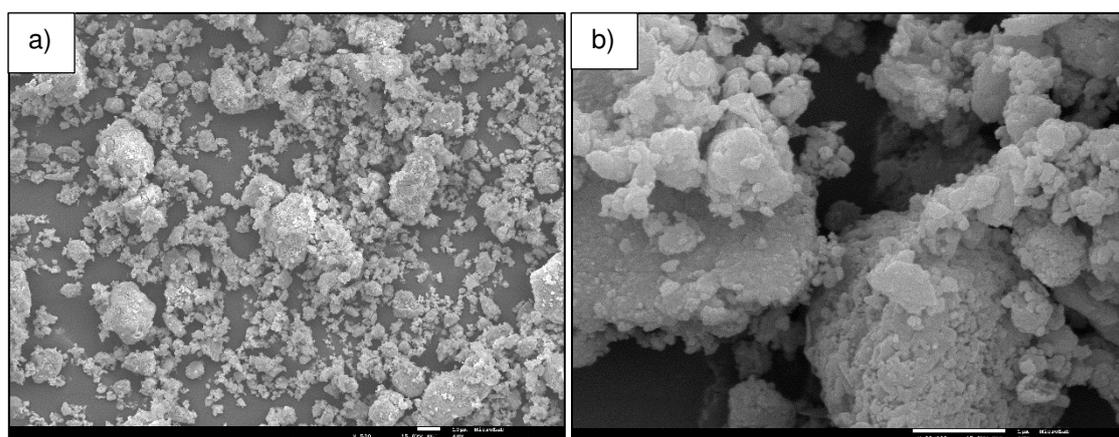


Figura 4.4 – Imagens SEM das partículas de CR não tratadas, após processo de moagem e crivagem na fração 45-125 µm, com ampliações de 500x (a) e 25.000x (b)

A incorporação de adições teve um efeito distinto na trabalhabilidade e exigência de água das pastas. Conforme seria de esperar, as cinzas volantes contribuiriam para uma menor exigência de água, devido

à sua elevada esfericidade e efeito lubrificante sobre as restantes partículas de CR (Papadakis 1999; Linnu *et al*, 2009; Chen *et al*, 2017). Na Figura 4.5 é possível confirmar a elevada regularidade e esfericidade de grande parte das partículas de CV. Na mesma figura identifica-se também a presença de resíduos de carbono não queimado, o que contribui para o aumento de exigência de água das cinzas (Giergiczny, 2019). De acordo com o fornecedor, a perda de ignição relacionada com a presença deste resíduo, foi inferior a 7,0 % em massa (Tabela 3.5), a que correspondem cinzas de classe B, de acordo com a NP EN 450-1 (2012). Acrescente-se ainda que desde logo a incorporação de adições tem um efeito benéfico na trabalhabilidade das misturas, visto que reduz o CaO livre no sistema, bem como a quantidade de partículas absorventes de água (Linnu *et al*, 2009). Por outro lado, as partículas finas de CV atuam nas superfícies dos grãos de CR de maior dimensão, impedindo a sua maior aglomeração e consequente aprisionamento da água de mistura (Linnu *et al*, 2009).

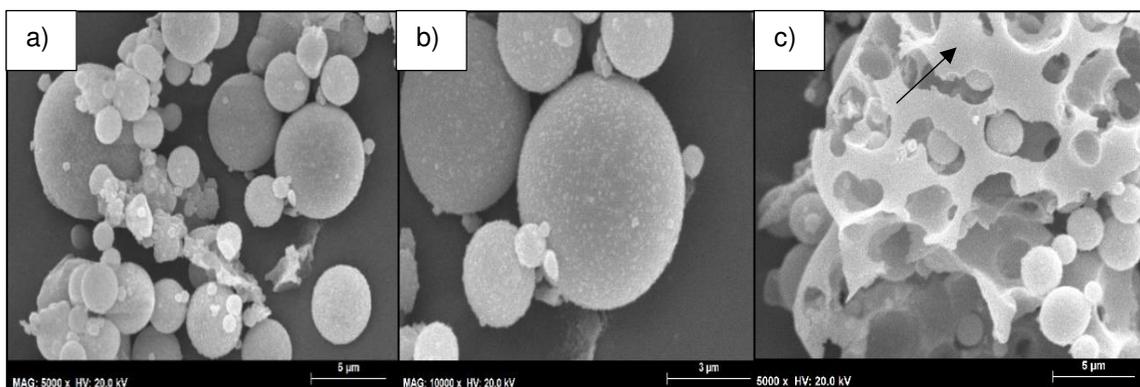


Figura 4.5 – Observação de uma amostra de cinzas volantes no SEM – a) e b) Partículas esféricas constituídas essencialmente por sílica e alumina; c) presença de carbono não queimado na amostra

Yu *et al* (2011) e Yu & Shui (2014) também reportam um decréscimo progressivo da exigência de água com o aumento da incorporação de cinzas volantes. Em ambos os trabalhos se refere uma redução de  $a/c$  de 0,62 para  $a/c$  de 0,5 na pasta de consistência normal, após a incorporação de 40 % de CV. Este valor foi inferior ao obtido no presente estudo com 30 % de substituição de cinzas, mas a percentagem de redução atingida foi similar nos dois trabalhos (cerca de 0,03 de redução por cada 10 % de substituição).

Por sua vez, a sílica de fumo com elevada superfície específica tende a contribuir para maior exigência de água (Abang Ali *et al*, 2011; Serpell *et al*, 2015). Na Figura 4.6 apresenta-se o aspeto geral da sílica de fumo analisada no trabalho, fornecida no estado aglomerado. A presença de aglomerados com dimensões de até algumas dezenas de micrões dificulta a sua dispersão durante a produção de pastas, o que vai reduzir a sua eficiência. Por outro lado, a aglomeração conduz a que várias partículas apresentem um aspeto irregular e de baixa esfericidade, prejudicando a trabalhabilidade. É importante referir que na SF fornecida foi ainda detetada a presença de partículas de carbono não queimado.

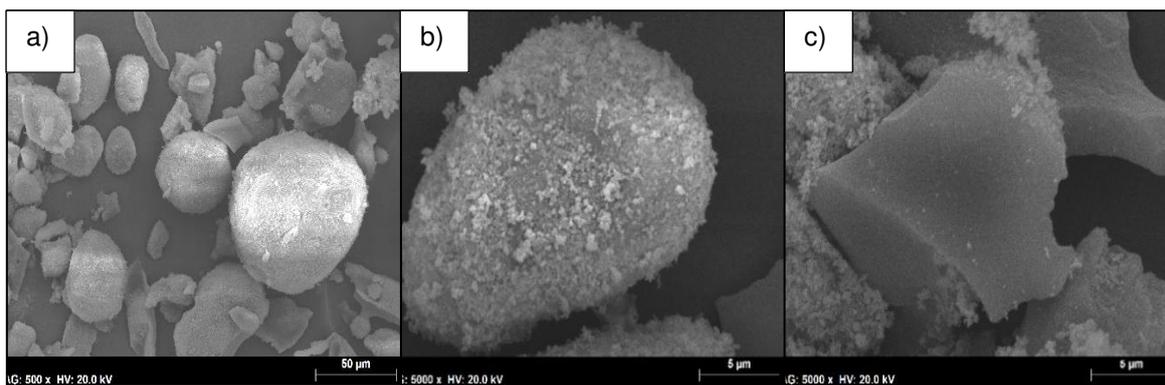


Figura 4.6 – Observação de uma amostra de sílica de fumo no SEM – a) Aglomerados de partículas de forma irregular; b) Pormenor de partícula aglomerada de SF com cerca de 10  $\mu\text{m}$  de dimensão; c) presença de carbono não queimado na amostra

#### 4.3.2. Tempo de início e de fim de presa

Na Tabela 4.3 e na Figura 4.7 apresentam-se os valores de tempo de início e de fim de presa obtidos neste trabalho, para as pastas de consistência normal produzidas em 3.4.1.

Ao contrário do que seria esperado e referido por vários autores (Shui *et al*, 2009; Xuan *et al*, 2011; Yu *et al*, 2013), não se verificou uma redução acentuada do tempo de presa nos cimentos reciclados, quando comparado com o CPN. Shui *et al* (2009) sugerem que o estado metastável das fases desidratadas, da pasta exposta a temperaturas elevadas, está na origem da redução dos tempos de presa. Indicam ainda que a polimerização entre estas fases desidratadas quando em contacto com a água se dá mais rapidamente do que a hidratação do cimento anidro original, por não haver necessidade de vencer da mesma forma as etapas de dissolução e nucleação dos produtos de hidratação. Xuan *et al* (2011) afirmam que a despolimerização do gel CSH é facilmente reversível e rápida por contacto com água, assim como a reação de todo o CaO formado na desidratação térmica. No entanto, os tempos de presa obtidos neste trabalho não seguiram esta tendência, tendo-se observado um incremento de 65 % do fim de presa face ao CPN de referência. Serpell *et al* (2013) apesar de não apresentar valores do tempo de presa, sugerem que após se ultrapassar uma etapa de falsa presa associada à hidratação do CaO, a presa pode ser mais demorada. Apesar destes resultados não seguirem a tendência verificada por outros autores, conduzem a ligantes mais adequados para a indústria da construção, evitando a utilização de retardadores de presa.

A incorporação de adições conduziu ao aumento do tempo de presa, tanto no caso das cinzas como da sílica de fumo (Figura 4.7). Isso justifica-se pelo facto de as adições no período inicial comportarem-se essencialmente como material inerte, demorando tempo a desenvolver reações de hidratação, em particular no caso das cinzas volantes. Desse modo, visto que o CR é o único responsável pelo desenvolvimento da presa, as misturas com adições associadas a maior relação água/CR, apresentam maiores tempos de presa.

Yu *et al* (2011) e Yu & Shui (2014) também verificam um incremento nos tempos de presa com a adição de cinzas volantes. De acordo com Serpell *et al* (2015), a incorporação de adições decresce o teor de CaO na mistura e, como tal, reduz o calor de hidratação libertado e o efeito de falsa presa.

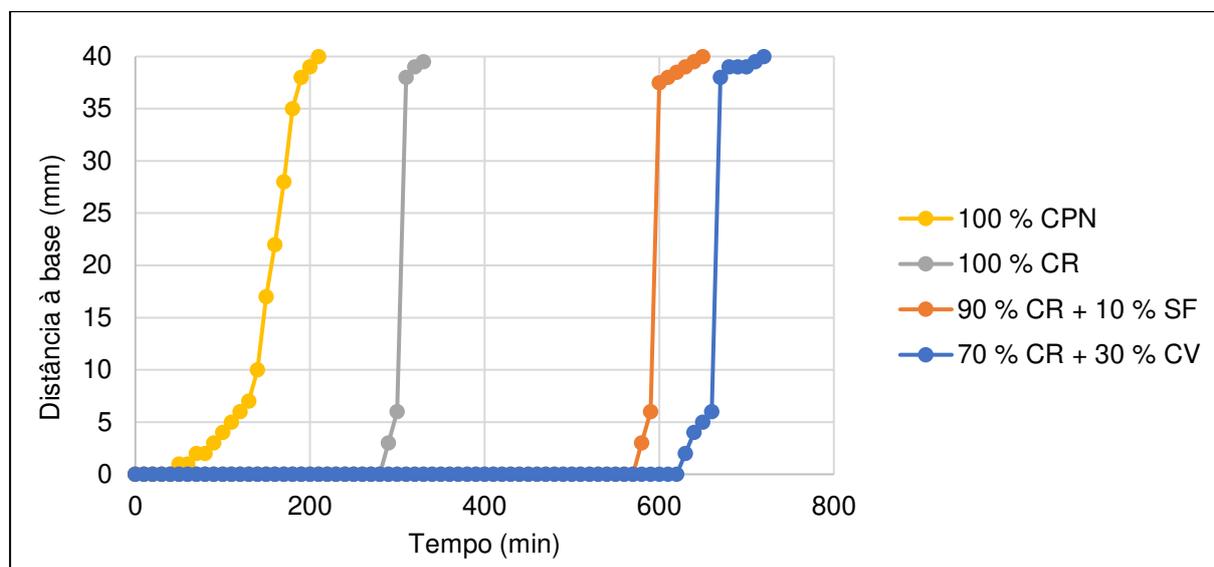


Figura 4.7 – Evolução do tempo de presa de pastas de consistência normal com CPN e CR com e sem adições minerais (SF, CV). CPN – cimento Portland tipo 1, 42,5 R; CR – cimento reciclado; CV – cinzas volantes; SF – sílica de fumo

### 4.3.3. Resistência mecânica

Imediatamente após a termoativação do CR, este foi utilizado na produção de argamassas para caracterização da sua resistência mecânica. Em paralelo, foram também produzidas argamassas com CPN de referência. Estas argamassas foram efetuadas com o objetivo de validar a adequabilidade do CR para a produção de materiais de base cimentícia, definindo-se as bases para a produção futura das restantes misturas que fazem parte do estudo de caracterização apresentado em 4.5. Os valores de resistência obtidos nesta etapa do trabalho apresentam-se na Tabela 4.4, sendo possível constatar que o cimento reciclado permitiria a produção de argamassas com 23 MPa aos 28 dias, mesmo tendo em consideração uma relação a/l elevada.

Tabela 4.4 – Comparação das resistências mecânicas (em MPa) de argamassas com CR e CPN, em diferentes idades

Composições	a/l	a/c	Flexão	Compressão	Flexão	Compressão	Flexão	Compressão
			3 dias		7 dias		28 dias	
			fctm	fcm	fctm	fcm	fctm	fcm
100 % CPN	0,67	0,67	3,9	17,5	5,6	27,1	8,7	44,2
100 % CR	0,67	0,67	1,3	3,4	2,1	6,0	5,0	23,1

Estes valores foram superiores aos referidos por Shui *et al* (2009), que referem cerca de 15 MPa em pastas produzidas também com cimento termoativado a 700 °C. Por sua vez, Xuan *et al* (2011) obtiveram valores de resistência semelhantes ao deste trabalho, atingido cerca de 26 MPa aos 28 dias de idade, em pastas de a/c de 0,53 com CR tratado a 700 °C. No entanto, ao contrário do observado por outros autores (Shui *et al*, 2009; Serpell *et al*, 2013; Bogas *et al*, 2019), o desenvolvimento da resistência até aos 7 dias foi mais lento, demonstrando menor reatividade inicial. Para tal, deverá ter contribuído o menor grau de finura e o maior estado de aglomeração do CR (Neto, 2019).

Para todos os efeitos, demonstra-se que o cimento reciclado produzido permite atingir ligantes com resistências bastante satisfatórias e adequadas à sua utilização na construção. A resistência aos 28 dias foi cerca de 53 % da resistência obtida nas argamassas de referência com CEM I 42,5 R, cujo processo de fabrico implica um impacto ambiental significativamente superior (Bogas *et al*, 2019).

#### 4.4. Perda de reatividade do CR

Durante o desenvolvimento da campanha experimental verificou-se que foi ocorrendo uma perda progressiva da reatividade do material termoativado. Para tal, contribui o facto de os ensaios de caracterização das argamassas terem sido realizados apenas 3 meses após a produção do CR.

A percepção da possível ocorrência desse fenómeno veio de pequenos fatores observados durante a produção das argamassas, como a diminuição do calor libertado durante a mistura e o prolongamento do tempo de presa. A perda progressiva de reatividade foi inicialmente identificada no trabalho de mestrado de Neto (2019), desenvolvido em paralelo com o presente estudo no âmbito do mesmo projeto de investigação centrado na produção e caracterização de cimentos reciclados. Nesse trabalho verificou-se que, face às misturas inicialmente produzidas após o tratamento térmico do CR, as argamassas produzidas 1 mês mais tarde apresentavam perda de resistência.

A causa do fenómeno foi atribuída à hidratação parcial do CR, ocorrida durante o armazenamento e manuseamento do material, pelo que se optou por tratar o CR existente novamente a 700 °C, permitindo a sua reativação. Importa referir que as argamassas produzidas neste trabalho foram realizadas 2 meses após as de Neto (2019), ou seja, 3 meses após o tratamento térmico do CR.

Entretanto, na impossibilidade de se utilizar o forno horizontal (3.2.2.6), inicialmente adotado para a produção do cimento, optou-se também por tratar este cimento no novo forno rotativo (Figura 3.10-a), entretanto adquirido no âmbito do projeto. Neste caso, o material foi tratado durante 3 horas a 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto. O forno rotativo tem a vantagem de permitir uma maior homogeneidade na distribuição da temperatura do forno, garantindo a temperatura uniforme das várias partículas de CR.

Considera-se que idealmente se procederia à produção de nova pasta de origem e reativação da mesma, de modo a garantir melhor desempenho por parte do CR e das adições. No entanto, isso implicaria uma pausa considerável no desenvolvimento do estudo e um adiamento impraticável dos prazos de ensaio das argamassas.

Paralelamente ao decurso da campanha experimental delineado no capítulo 3, procurou-se aprofundar a referida perda de reatividade, de modo a descobrir a sua causa e poder evitar a sua ocorrência em trabalhos futuros. Como tal, para avaliar a possibilidade de ser restabelecida as propriedades mecânicas do material, produziram-se provetes de argamassa com o cimento reativado duas vezes a 700 °C (CRNov) e provetes de pasta com um cimento reativado a 700 °C, a partir de algum NT que se manteve armazenado, de modo a perceber se o problema resultou da dupla reativação térmica do cimento.

O decréscimo não desprezável de resistência não justifica a perda de reatividade. No entanto, conforme o constatado em 4.2, o CR tratado a 700 °C apresentava, face ao CPN, uma quantidade não desprezável de calcite, resultante da sua possível carbonatação durante a moagem, armazenamento e tratamento térmico. Assim, com o objetivo de perceber se a quantidade de calcite formada por carbonatação tinha evoluído nos novos CR e se isso poderia justificar a perda de reatividade do ligante, foi efetuada análise de DRX ao novo CR NT, tratado duas vezes a 700 °C e tratado uma vez a 900 °C. O tratamento suplementar a 900 °C da amostra visava promover a descarbonatação (quase) total do material e excluir a possibilidade de ocorrência do fenómeno de uma eventual carbonatação parcial da cal originada pela desidratação da portlandite, uma vez que as condições do forno a baixa temperatura podem ser propícias a fenómenos de carbonatação, tal como reportado por Wang *et al* (2018).

#### 4.4.1. Ensaio de resistência mecânica

Na Tabela 4.5 apresentam-se os novos valores de resistência mecânica obtidos aos 3 e 28 dias de idade, nos provetes de argamassa produzidos com o cimento reativado duas vezes a 700 °C (CRNov) e nos provetes de pasta com um cimento reativado a 700 °C (Pasta), a partir de algum NT que se manteve armazenado

Em geral constatou-se uma redução de cerca de 26 % na resistência aos 28 dias, sendo que aos 3 dias, em que o cimento original também já manifestava baixa reatividade, a resistência mecânica foi inicialmente superior.

Tabela 4.5 – Resistência mecânica (MPa) de argamassas e pastas produzidas ao longo da campanha experimental

Composições	Designação	a/l	Número de termoativações	Idades			
				3 dias		28 dias	
				fctm	fcm	fctm	fcm
100 % CR	CRorig	0,67	1	1,3	3,4	5,0	23,1
100 % CR	CRNov	0,67	2	1,8	6,6	3,6	17,0
100 % CR	Pasta	0,65	1	2,1	7,0	2,3	12,0

Na mesma tabela (Tabela 4.5) apresentam-se os resultados obtidos para a pasta, que desta vez foram cerca de 47 % inferiores aos da argamassa inicial. Mesmo tendo em consideração que foram realizados ensaios em pasta e não em argamassa, constatou-se que a resistência diminuiu ainda mais no período decorrido entre a realização da pasta e da argamassa (cerca de 30 dias). Desse modo, conclui-se que não foi o facto de se ter tratado duas vezes o CR que provocou a redução da resistência, mas sim outros fatores.

#### 4.4.2. Análise das fases cristalinas por difração de raios-X

Na Figura 4.8 apresentam-se os gráficos relativos à análise das fases cristalinas das amostras do NT armazenado até à data da análise (NovoCR NT), do cimento termoativado duas vezes a 700 °C (NovoCR700) e do cimento termoativado a 900 °C após duas termoativações a 700 °C (NovoCR900).

Por análise da figura (Figura 4.8) e tendo também em consideração a Figura 4.3, constata-se que existiu um ligeiro aumento do teor de calcite no NT durante os cerca de 3 meses de armazenamento do material. No entanto, o maior incremento de calcite foi verificado entre o NT e o cimento tratado no forno rotativo, o que demonstra ter ocorrido forte carbonatação durante a calcinação do cimento no forno rotativo. O mesmo foi reportado por Wang *et al* (2018), sugerindo que durante o arrefecimento, o CaO formado começa a reagir rapidamente com água e CO<sub>2</sub> presente na atmosfera interior do forno, convertendo-se em portlandite e calcite.

No presente trabalho isso foi agravado pelo facto de, na fase inicial de funcionamento do forno rotativo, este não permitir uma correta exaustão do vapor de água formado durante a etapa de desidratação. Desse modo, criaram-se condições no forno para a carbonatação excessiva do CaO livre, resultante da desidratação da portlandite. Isso pode prejudicar a reatividade do cimento, na medida em que existe défice de CH durante o período de indução e aceleração da hidratação do CR (Zhang *et al*, 2017).

Ainda relativamente ao CR tratado a 700 °C, quando comparado com o CR analisado e apresentado em 4.2, observa-se a formação de uma menor quantidade de C<sub>2</sub>S e menos bem definida (Figura 4.8), para além do desaparecimento do CaO e aumento do número de picos de calcite. É possível que tenha ocorrido descalcificação dos silicatos de cálcio, contribuindo também para a perda de reatividade do cimento. Finalmente, observa-se ainda o aparecimento mais nítido de C<sub>3</sub>A, que contribui para maior resistência inicial, mas tem uma pequena contribuição para a resistência a longo prazo, conforme indicam os resultados na Tabela 4.5.

Ao contrário do esperado para o NovoCR900, apesar da calcite ter sido eliminada e formar-se CaO, criou-se também de novo uma nova fase carbonatada (spurrite – Ca<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), que demonstra uma vez mais as condições elevadas de carbonatação ocorridas no forno rotativo. Após este trabalho, foi possível identificar e corrigir o problema com uma pequena adaptação do forno. Atualmente, já são garantidas condições de baixa carbonatação no forno, bem como maiores resistências mecânicas dos cimentos produzidos. Produziram-se argamassas com este CR tratado a 900 °C, não se tendo verificado qualquer reatividade do ligante, pelo menos, durante 1 mês após a mistura.

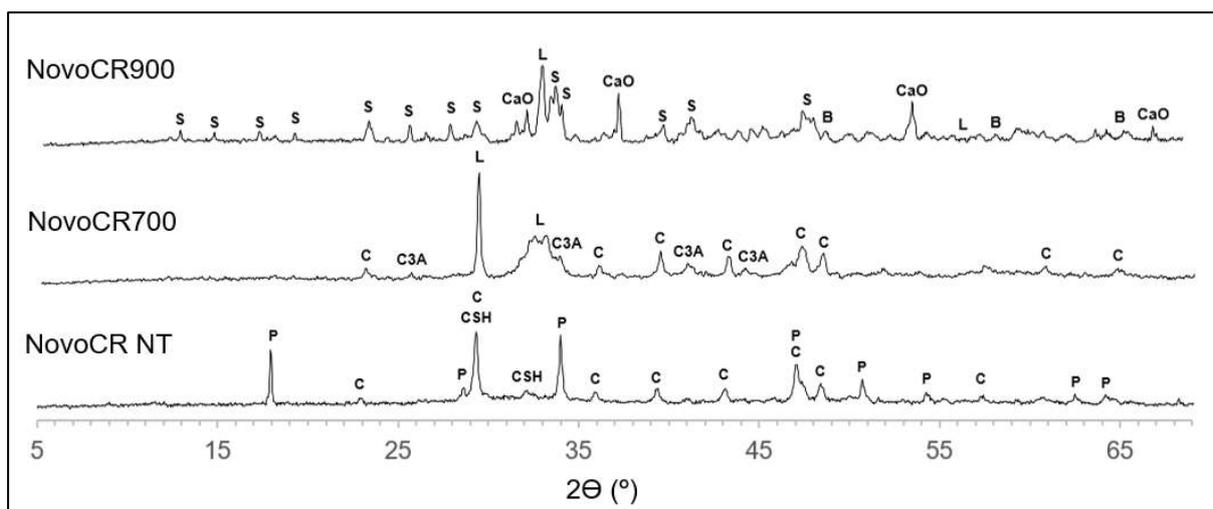


Figura 4.8 – Resultados de DRX ao novo NT (NovoCR NT) e termoativado a 700 °C (NovoCR700) e 900 °C (NovoCR900). L – Larnite ( $C_2S$ ), P – Portlandite, C – Calcite, S – Spurrite, CaO – Cal livre, B – Brownmillerite ( $C_4AF$ ),  $C_3A$  – Aluminato tricálcico, CSH – Silicatos de cálcio hidratados. Algumas fases de menor presença não estão indicados na figura.

Em anexo (A2) encontram-se as representações pormenorizadas dos gráficos da Figura 4.8, nas quais se incluem todos os componentes por cada pico cristalino, assim como as fases menos complexas e com menor expressão.

Em relação à carbonatação ocorrida durante o período de espera entre a moagem e a termoativação, demonstra-se que este material é bastante sensível às condições de armazenamento. Fases menos complexas, mas também carbonatadas, detetadas no material não tratado (NovoCR NT), comprovam a ocorrência deste fenómeno – spurrite e taumasite ( $Ca_3Si(OH)_6(CO_3)(SO_4).12H_2O$ ). De modo a avaliar a suscetibilidade à carbonatação do CR durante o armazenamento, foram colocadas várias amostras em ambiente de laboratório durante 30, 60, 120 minutos, 6 horas e 1 dia. Posteriormente fizeram-se análises simplificadas de termografia em mufla, tendo-se constatado que a carbonatação ocorrida durante o período de exposição foi inferior a 0,5 % após 24 horas.

Tal como confirmado pelos ensaios de resistência mecânica (4.4.1) e pela análise das fases cristalinas (4.4.2) ocorreu forte carbonatação do material no interior do forno, agravada com o aumento da temperatura até aos 900 °C. Face a este contratempo e tendo em conta os resultados destes ensaios, decidiu proceder-se à continuação do desenvolvimento da campanha experimental, utilizando o CR reativado duas vezes a 700 °C. Após a referida segunda reativação, foram então produzidas as várias argamassas de acordo com o definido no plano inicial e indicado em 3.3.1.

## 4.5. Caracterização das argamassas no estado fresco

A caracterização das argamassas no estado fresco assentou em dois parâmetros principais: massa volúmica da mistura e espalhamento. Os valores destes ensaios encontram-se na Tabela 4.6 e serão discutidos nos pontos seguintes.

Tabela 4.6 – Caracterização das argamassas no estado fresco

Composições	$\rho_{teórica}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_{real}$ (kg/m <sup>3</sup> )	Espalhamento (mm)	Vv (%)
<b>100 % CPN</b>	2072	2211	Fluída	
<b>85 % CPN + 15 % CV</b>	2056	2199	Fluída	
<b>70 % CPN + 30 % CV</b>	2041	2179	Fluída	
<b>50 % CPN + 50 % CV</b>	2022	2172	Fluída	
<b>90 % CPN + 10 % SF</b>	2014	2126	Fluída	
<b>100 % CR</b>	2013	2025	143 (*)	4,86
<b>85 % CR + 15 % CV</b>	2013	2073	150 (*)	2,24
<b>70 % CR + 30 % CV</b>	2006	2080	164	1,53
<b>50 % CR + 50 % CV</b>	1997	2153	220	
<b>90 % CR + 10 % SF</b>	1969	2000	130 (*)	5,69

(\*) Devido à baixa fluidez de algumas argamassas, adicionou-se 1,5 % de adjuvante superplastificante

### 4.5.1. Massa volúmica

As massas volúmicas aparentes das misturas foram determinadas conforme o método descrito no ponto 3.4.3. Esta propriedade é logicamente afetada pela proporção das massas volúmicas dos constituintes, assim como pelo volume de vazios introduzidos acidentalmente nas misturas durante a sua produção. Como tal, na Tabela 4.6 também são apresentados os valores das massas volúmicas teóricas e do teor de vazios estimado para cada mistura. O valor obtido experimentalmente para a massa volúmica da mistura com ligante composto por CR e CV, na proporção 50/50, foi significativamente superior ao correspondente valor teórico, impossibilitando, nestes casos, a aplicação da fórmula apresentada para o cálculo deste parâmetro. O mesmo aconteceu com as argamassas produzidas com o CPN de referência.

Tendo em conta os valores das massas volúmicas do cimento reciclado e do CPN, apresentados em 3.2, seria expectável que as massas volúmicas das argamassas produzidas com CPN fossem maiores do que a das argamassas produzidas com CR. Na Tabela 4.6 e na Figura 4.9, confirma-se essa tendência quando se comparam misturas de igual composição.

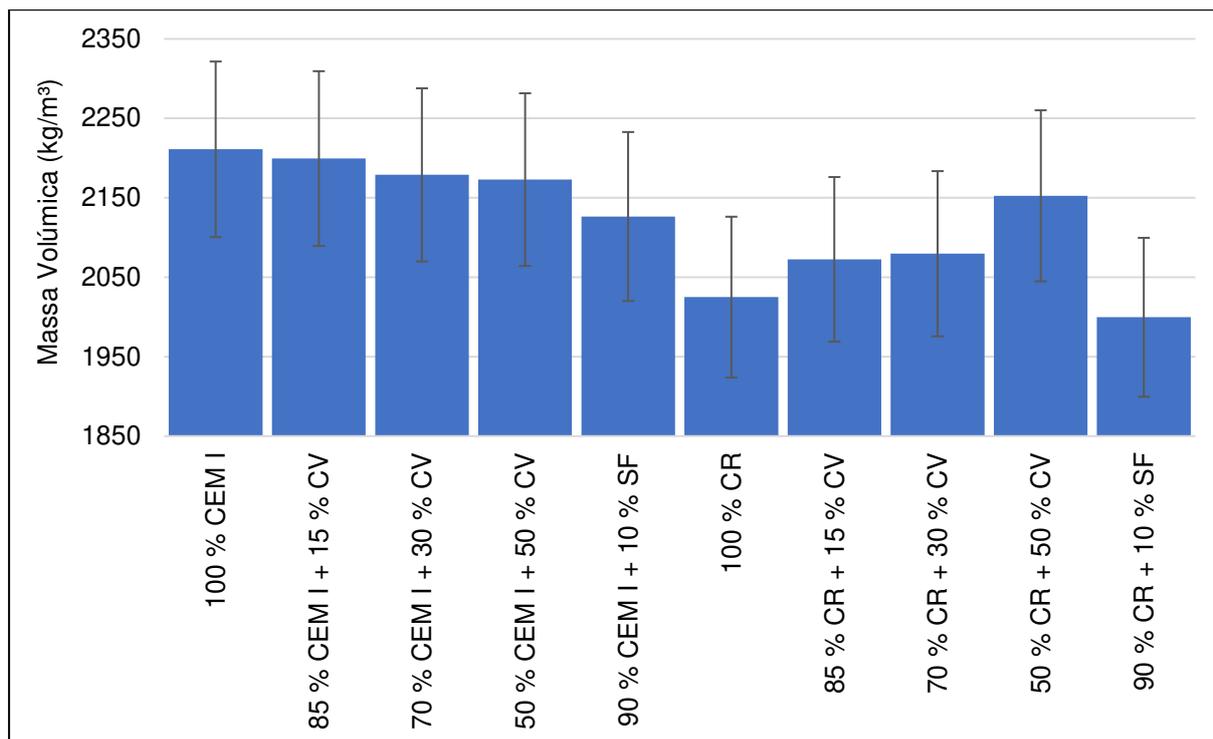


Figura 4.9 – Comparação entre massas volúmicas aparentes das argamassas. CPN – Cimento Portland tipo 1, 42,5 R; CR – Cimento reciclado; CV – Cinzas volantes; SF – Sílica de fumo

Relativamente à incorporação de adições no ligante, nas misturas com CPN, verifica-se uma redução esperada da massa volúmica com o aumento da percentagem de incorporação de cinzas volantes, de menor massa volúmica. Seria expectável que essa tendência também fosse observada nas misturas com CR, porém verificou-se o oposto. Isso está relacionado com o facto de, por um lado, as massas volúmicas dos CR serem mais próximas das cinzas volantes. Por outro lado, visto que as misturas com incorporação de cinzas apresentam maior fluidez para uma dada relação  $a/c$ , a compacidade tende a ser aumentada e da mesma forma, a massa volúmica. Isso é confirmado na estimativa do teor de vazios das misturas. De facto, as cinzas volantes ao serem capazes de melhorar a trabalhabilidade das argamassas (4.5.2), tornou mais fácil a sua compactação, diminuindo o teor de vazios com o incremento da percentagem de substituição de CR por cinzas volantes. Por sua vez, sucede o oposto nas misturas com sílica de fumo, contribuindo para a menor massa volúmica das mesmas. Este facto explica também a menor massa volúmica observada nas argamassas com sílica de fumo e CPN (Figura 4.9).

A fraca trabalhabilidade das misturas com CR não justifica os teores de vazios estimados nas misturas. Este aspeto está também relacionado com a elevada dificuldade em determinar com rigor a massa volúmica e absorção das partículas de CR, o que distorce a estimativa da massa volúmica teórica e do teor de vazios.

#### 4.5.2. Espalhamento

Para as várias argamassas produzidas foi determinado o espalhamento de acordo com a norma EN 1015-3 (1999). Visto que as várias misturas foram produzidas com igual traço em peso e relação  $a/l$ , a diferença de trabalhabilidade obtida traduz diretamente a influência do tipo de ligante. Em face do

que foi discutido em 4.3.1, seria expectável uma redução de trabalhabilidade com a incorporação de CR ou SF e uma tendência contrária com a adição de CV. Em geral, essa tendência é confirmada na Tabela 4.6.

As misturas de menor trabalhabilidade foram as produzidas com 100, 90 e 85 % CR, em que foi necessário adicionar superplastificante para se atingir um espalhamento superior a 130 mm. Neste caso, as argamassas com incorporação maior de CV (30 e 50 %) apresentaram valores de espalhamento mais elevados, sem ter sido necessário adicionar superplastificante. Esse valor foi tanto maior quanto maior a incorporação de cinzas volantes. Por sua vez, as misturas com CR e SF foram as que apresentaram menor trabalhabilidade, não tendo sido possível atingir espalhamentos superiores a 130 mm, mesmo tendo-se adicionado superplastificante.

Assim, pelos motivos já referidos em 4.3.1, nomeadamente a esfericidade e efeito de lubrificação das cinzas volantes, bem como a redução de CaO livre na mistura, a incorporação destas adições tende a aumentar a trabalhabilidade das misturas com CR. O mesmo é reportado por outros autores (Shui *et al*, 2008; Linnu *et al*, 2009; Yu *et al*, 2011; Yu & Shui, 2014; Serpell *et al*, 2015). De facto, as cinzas têm a vantagem de reduzir o a/c para idêntica trabalhabilidade, permitindo desde logo melhorar a qualidade da matriz cimentícia (Shui *et al*, 2008). Por sua vez, conforme também discutido em 4.3.1, a sílica de fumo de elevada finura tende a prejudicar a trabalhabilidade das misturas com CR. O mesmo foi reportado por Serpell *et al* (2015) em argamassas com CR termoativado a 800 °C e incorporação de 40 a 50 % de sílica de fumo.

Em relação às misturas com CPN, como se optou por produzir argamassas de igual composição, o espalhamento foi superior a 200 mm em todas elas. Naturalmente, confirmou-se que as misturas com cinzas se apresentavam mais fluídas e as com sílica de fumo menos fluídas. No caso das argamassas com cinzas volantes, o excesso de fluidez tornou as misturas pouco estáveis, sendo mais suscetíveis a eventuais fenómenos de exsudação e segregação.

## 4.6. Caracterização das argamassas no estado endurecido

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização mecânica das argamassas e à análise SEM dos cimentos hidratados. No que se refere à resistência mecânica, aborda-se em maior detalhe a resistência à compressão, visto que as mesmas tendências são observadas na resistência à flexão.

### 4.6.1. Resistência mecânica das argamassas

Na Tabela 4.7 apresenta-se a resistência à flexão e compressão das várias argamassas produzidas, aos 3, 7, 28 e 90 dias de idade. Excetua-se o caso da composição com 100 % CR, em que só foram realizados ensaios aos 3 e 28 dias, pelas razões referidas em 4.4. No anexo A1 apresentam-se em detalhe todos os valores de resistência mecânica obtidos nos vários provetes.

Para facilitar a interpretação dos resultados, nomeadamente no que se refere à influência de cada adição na resistência mecânica, na Tabela 4.7 apresenta-se também a relação água/cimento, sem ter em consideração a contribuição das adições.

Tabela 4.7 – Resistências à compressão e flexão (MPa) a diferentes idades

Composições	a/l	a/c	Idades							
			3 dias		7 dias		28 dias		90 dias	
			fctm	fc	fctm	fc	fctm	fc	fctm	fc
<b>100 % CPN</b>	0,67	0,67	4,4	20,0	5,4	27,0	8,7	44,2		
<b>85 % CPN + 15 % CV</b>	0,67	0,79	2,9	13,0	3,6	16,9	4,9	27,7	7,0	37,1
<b>70 % CPN + 30 % CV</b>	0,67	0,96	2,0	8,3	3,4	15,1	3,5	18,2	6,2	29,4
<b>50 % CPN + 50 % CV</b>	0,67	1,34	1,6	6,6	2,0	8,0	2,9	12,2	4,7	20,9
<b>90 % CPN + 10 % SF</b>	0,67	0,74	2,5	11,8	3,6	17,6	5,1	27,0	6,4	36,3
<b>85 % CR + 15 % CV</b>	0,67	0,79	1,4	6,0	2,5	9,8	3,1	13,8	4,6	17,3
<b>70 % CR + 30 % CV</b>	0,67	0,96	0,8	2,9	1,7	5,8	2,9	11,1	4,5	15,0
<b>50 % CR + 50 % CV</b>	0,67	1,34	0,3	1,4	0,8	2,7	1,5	6,3	4,0	11,8
<b>90 % CR + 10 % SF</b>	0,67	0,74	1,6	5,5	2,6	10,4	4,1	18,0	4,9	20,2
<b>100 % CR</b>	0,67	0,67	1,8	6,6			3,6	17,0		

Em relação às misturas de referência apenas com CPN, a incorporação de CV e SF conduziu a resistências anormalmente mais baixas do que aquilo que seria expectável. As resistências para as argamassas com 15 % e 30 % de cinzas implicaram reduções de 37 % e 59 %. Para tal contribuiu o baixo índice de atividade das cinzas, conforme indicado em 3.2.3. O valor obtido não cumpre o mínimo exigido na norma NP EN 450-1 (2012) aos 28 dias de idade. Por outro lado, as misturas foram produzidas com elevada fluidez, o que pode ter conduzido a problemas de segregação e exsudação (4.5). Ainda assim, isso não justifica a elevada perda de resistência também obtida na argamassa com 10 % de SF (39 %), em que a mistura apresentou consistência adequada. No entanto, conforme se observa na Tabela 4.6, esta mistura apresentou uma massa volúmica bastante inferior face às restantes argamassas, o que conduziu a uma estimativa mais elevada do teor de vazios. Ainda assim, tendo em consideração os resultados aos 90 dias, as diferenças são significativamente diluídas (Figura 4.10). De facto, o incremento de resistência entre os 28 e os 90 dias foi de 34 %, 62 % e 72 % nas misturas com 15 %, 30 % e 50 % de CV, respectivamente, e 34 % nas misturas com SF (ver também 4.6.2). Isto está de acordo com a reatividade lenta das cinzas volantes, em sintonia com o valor do índice de atividade

indicado em 3.2.3. Parece assim ter existido um atraso na reatividade das adições pozolânicas. Apesar de ser normal o desenvolvimento lento das reações pozolânicas, em especial nas misturas com CV (Naik *et al*, 1995; Cho *et al*, 2019), conclui-se que ocorreu um retardamento anormal na evolução da resistência, em especial nas argamassas com SF.

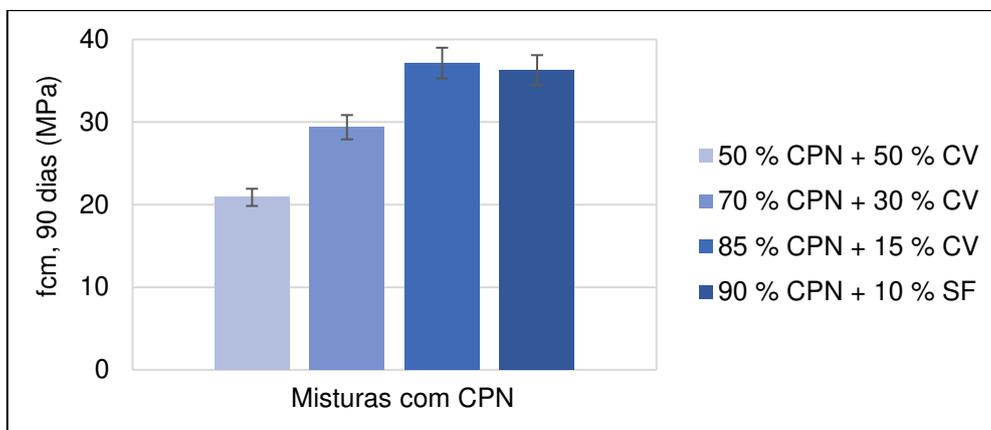


Figura 4.10 – Resistência à compressão aos 90 dias nas argamassas com CPN. CPN – Cimento Portland tipo 1, 42,5 R; CV – Cinzas volantes; SF – Sílica de fumo

Ao contrário do sugerido por outros autores (Abang Ali *et al*, 2011; Jain *et al*, 2015; Chen *et al*, 2017), a SF não contribuiu para o aumento da resistência das argamassas com CPN. Para além dos problemas referidos, realça-se também o facto da SF ter sido fornecida na forma aglomerada (4.3), o que dificulta a sua dispersão e efetivação. O mesmo é salientado por Bogas *et al* (2014).

Pelos motivos referidos, no presente trabalho será dado menor destaque às misturas de referência com CPN, atribuindo-se maior relevância às tendências observadas nas argamassas com CR.

Em relação às argamassas com CR, tal como discutido em 4.4., salienta-se a elevada perda de resistência verificada nas misturas com 100 % CR, nomeadamente tendo em consideração os resultados obtidos em misturas idênticas ensaiadas mais perto da idade de termoativação. Essa perda de reatividade inesperada faz com que o efeito das adições seja menos potenciado no presente trabalho, devendo-se ter isso em consideração na análise dos resultados.

Nas misturas com adições e CR, verifica-se que a resistência à compressão e à flexão tende a diminuir com o incremento da percentagem de substituição de CR por CV e a aumentar ligeiramente com a incorporação de 10 % de SF. Isso é mais facilmente identificado na Figura 4.11.

Shui *et al* (2008) verificam que, em argamassas produzidas com finos reciclados de betão ativadas a 500 °C, a adição de 20 % de CV permitiu incrementar a resistência à compressão de 4,7 MPa para 10,7 MPa aos 28 dias. Por análise SEM, os autores verificam que a microestrutura fica mais densa, formando-se CSH em torno das cinzas e do CR. Concluem que as CV agem por reação pozolânica e na aceleração da reidratação do CR. Por DRX, verificam que a adição de cinzas contribui para o decréscimo de CH e formação de mais produtos de hidratação.

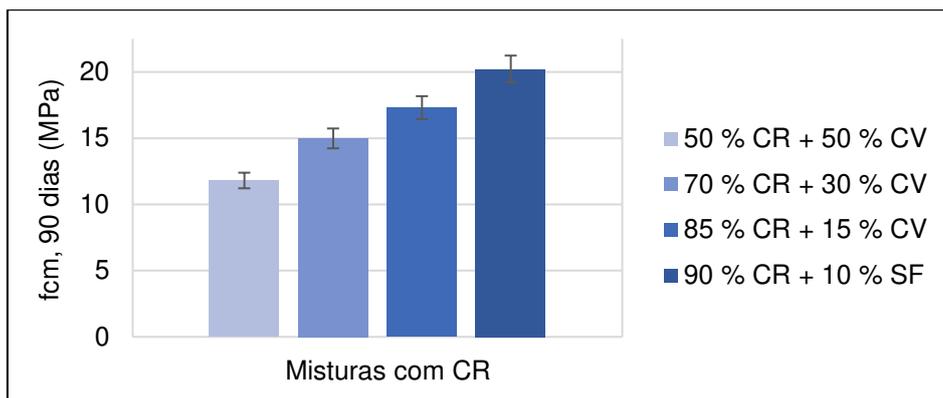


Figura 4.11 - Resistência à compressão aos 90 dias das argamassas com CR. CR – Cimento reciclado; CV – Cinzas volantes; SF – Sílica de fumo

Por sua vez, Yu & Shui (2014) produziram pastas com a/l de 0,3, CR ativado a 650 °C e incorporação de CV entre 50 e 75 %. Verificou-se um decréscimo progressivo da resistência com o aumento da percentagem de CV, entre 55 e 75 %. No entanto, até 50 e 55 %, constatam um ligeiro aumento da resistência mecânica. Os autores sugerem um aumento dos produtos de hidratação com a adição de CV até um dado ponto, a partir do qual o CaO deixa de estar disponível para satisfazer a SiO<sub>2</sub> reativa das cinzas. A mesma tendência de evolução da resistência foi confirmada em Yu *et al* (2011). Estes autores sugerem que para relações C/S globais, no sistema CV mais CR, entre 0,8 e 1,0 (CSH do tipo tobermorite), as resistências são otimizadas.

No entanto, tendências contrárias foram reportadas por Linnu *et al* (2009) e Serpell *et al* (2015), que corroboram os resultados obtidos no presente estudo. Linnu *et al* (2009) produziram pastas de a/l de 0,5 com CR ativado a 650 °C e 20 a 50 % de incorporação de CV. Os autores verificam um decréscimo da resistência à compressão com o aumento da incorporação de cinzas, pelo menos até aos 60 dias de idade. Atribuem estes resultados à fraca reatividade das cinzas volantes, que só assumem alguma contribuição a partir de 7 dias de idade. Por sua vez, Serpell *et al* (2015) referem reduções crescentes na resistência à compressão para substituições de CR por 10 a 70 % de CV. Como sabido, as CV exigem períodos de cura bastante superiores para se tornarem efetivas (Naik *et al*, 1995; Cho *et al*, 2019).

Todos os autores referidos consideraram CR com granulometria inferior a 75 µm, o que potencia a reatividade dos ligantes. Como referido, no presente trabalho, a granulometria do CR enquadrava-se na fração 45-125 µm.

Serpell *et al* (2015) reportam aumentos de resistência à compressão com a substituição parcial de CR por 40 e 50 % de SF. Os autores concluem que o CR tem uma elevada capacidade para promover a reatividade da mesma. No entanto, constatam que a contribuição da SF é maior aos 7 dias do que aos 28 dias de idade. Para 10 % de substituição, estimam um aumento de resistência de cerca de 25 %. O maior aumento foi obtido para 40 % de substituição de SF. Para tal, terá contribuído a elevada finura e boa dispersão atingida na SF utilizada pelos autores, que não se terá verificado no presente trabalho.

Na Tabela 4.8 apresentam-se as resistências relativas das argamassas produzidas com CR face às misturas de referência com CPN. Em geral constata-se que, independentemente do tipo de adições, as resistências relativas das misturas com CR tendem a aumentar até aos 28 dias, diminuindo ligeiramente para idades posteriores. Esta tendência deve-se essencialmente ao facto de, conforme discutido em 4.3, o CR ter uma evolução mais lenta da resistência, sendo significativo apenas a partir dos 7 dias de idade.

Tabela 4.8 – Resistências relativas das argamassas com CR face às das argamassas com CPN

Composições	Idades			
	3 dias	7 dias	28 dias	90 dias
<b>85 % CR + 15 % CV</b>	46,1 %	58,1 %	49,6 %	46,6 %
<b>70 % CR + 30 % CV</b>	34,8 %	38,3 %	61,0 %	51,0 %
<b>50 % CR + 50 % CV</b>	21,1 %	33,5 %	52,0 %	56,5 %
<b>90 % CR + 10 % SF</b>	46,3 %	58,8 %	66,8 %	55,8 %
<b>100 % CR</b>	32,2 %		38,4 %	

Verifica-se também que a adição de CV ou SF conduz a menores perdas de resistência relativas entre as argamassas com CPN e com CR, do que no caso de se utilizarem apenas 100 % CR. Isso sugere que o efeito das adições pozolânicas tende a ser melhorado na presença do CR, tal como sugerido na literatura (Linnu *et al*, 2009; Serpell *et al*, 2015). No entanto, conforme referido, foram obtidas resistências anormalmente baixas nas misturas com CPN e adições, o que na verdade também se pode refletir nas misturas com CR.

Por outro lado, existe uma tendência clara para a menor perda de resistência ao longo do tempo ocorrer nas misturas com CR e SF, face às argamassas de igual composição, mas com CPN e SF. Isso salienta a possibilidade do efeito sinérgico do CR e da SF ser potenciado face ao CPN+SF, conforme sugerido por Serpell *et al* (2015). Por outras palavras, a reatividade da SF parece ser melhorada na presença de CR.

Relativamente às argamassas de CR, verificou-se o fenómeno esperado e acima referido – as argamassas que incorporaram maior percentagem deste cimento no ligante desenvolveram resistências mais elevadas, como se observa pela Figura 4.11 – à exceção da argamassa de 100 % CR, que acabou por desenvolver uma resistência máxima, aos 28 dias idade, inferior à que incorporou SF. Esta diferença encontra-se destacada na Figura 4.12. Esta ocorrência poderia dever-se à atividade da SF e reação pozolânica. Esta reação também se deveria ter feito notar na argamassa de referência. No entanto, isto deverá estar relacionado com eventuais fenómenos de segregação ocorridos nesta argamassa de maior fluidez. Serpell *et al* (2015) chegaram a valores de resistência semelhantes em argamassas de cimento reativado a 700 °C e com incorporação de 10 % de SF no ligante, levando a crer que a SF acabou por reagir.

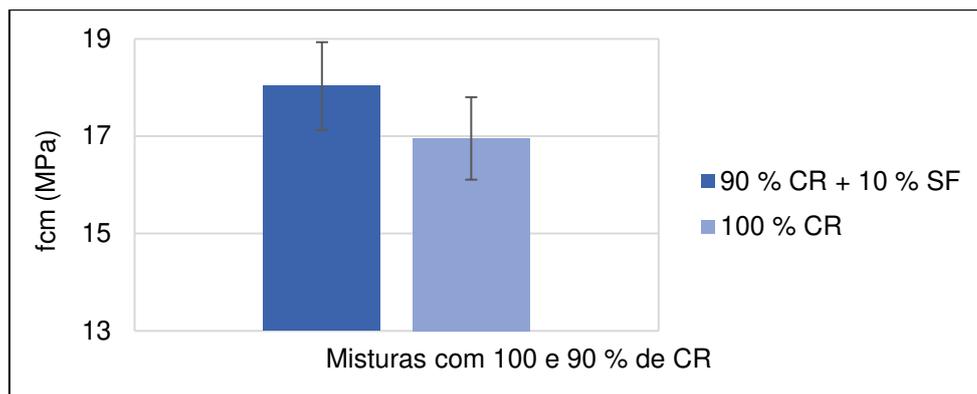


Figura 4.12 – Comparação das resistências à compressão de duas argamassas de CR.

CR – Cimento reciclado; SF – Sílica de fumo

#### 4.6.2. Evolução das resistências desenvolvidas

Nas Figuras 4.13 e 4.14 são apresentados os gráficos da evolução das resistências entre 3 e 90 dias das argamassas com CPN e CR, respetivamente.

Em relação ao efeito isolado do CR, constata-se que, ao contrário do observado por outros autores (Shui *et al*, 2009; Wang *et al*, 2018; Lu *et al*, 2018), face às misturas de referência com CPN, não existe uma evolução rápida da resistência nas primeiras idades e depois mais lenta até aos 28 dias. Pelo contrário, as misturas com CR tendem a apresentar um desenvolvimento da resistência mais lento até aos 7 dias (Figura 4.13). Isso pode ser atribuído à maior granulometria do CR face ao utilizado por outros autores e ainda a eventuais efeitos de aglomeração (Neto 2019).

Conforme discutido em 4.6.1, existe uma evolução acentuada da resistência entre os 28 e 90 dias, nas misturas com incorporação de adições, em especial nas argamassas com CPN. Nas argamassas com CR, este aumento entre os 28 e 90 dias é menos pronunciado, o que sugere uma maior ação do CR na antecipação das reações pozolânicas das adições minerais utilizadas, funcionando como agente ativador.

Lu *et al* (2018) considera também que é esperado existir uma evolução mais lenta na resistência das misturas com CR a partir de uma dada idade, resultante de uma eventual limitação imposta pela capacidade resistente das partículas de CR. Os autores demonstram que devido à maior porosidade das partículas de CR, estas apresentam menor dureza do que os grãos de cimento anidro, limitando a subida de resistência na matriz cimentícia. Refira-se que este fator deverá ser fortemente dependente das características da pasta de origem que conduziram à produção do cimento reciclado.

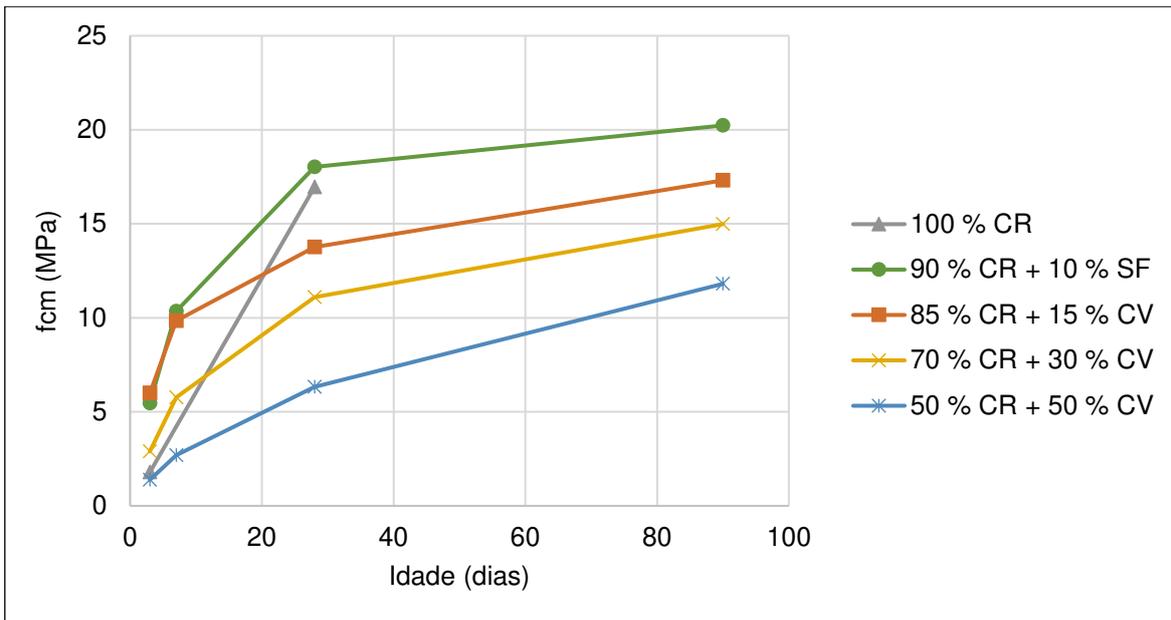


Figura 4.13 – Evolução das resistências das argamassas com CR ao longo do tempo. CR – Cimento reciclado; CV – Cinzas volantes; SF – Sílica de fumo

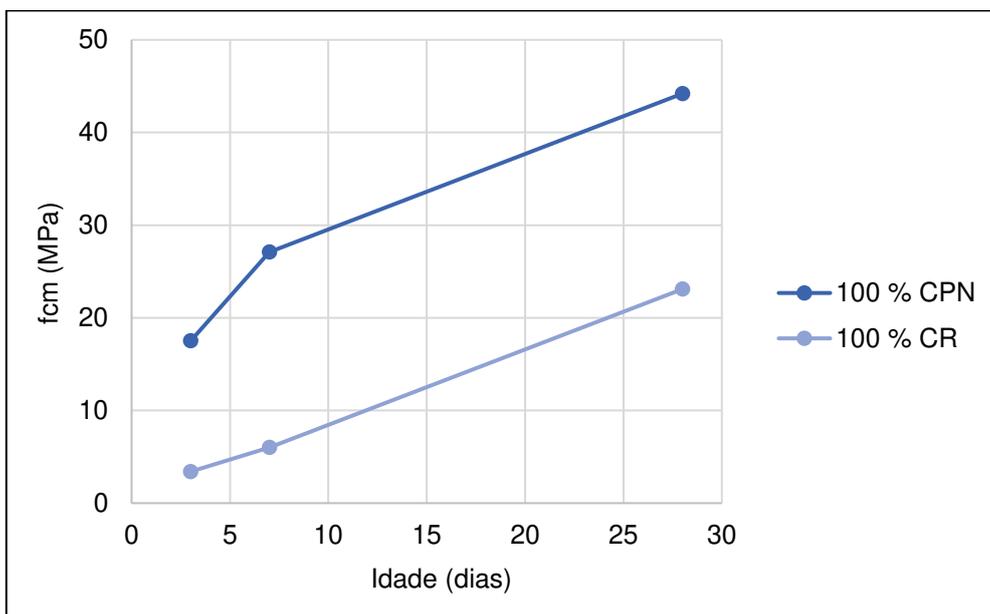


Figura 4.14 – Evolução das resistências das argamassas sem adições de CR e CPN, entre os 3 e 28 dias de idade. CPN – Cimento Portland tipo 1, 42,5 R; CR – Cimento reciclado

### 4.6.3. Relação entre resistência à compressão e tração

Na Figura 4.15 apresenta-se a relação obtida entre a resistência à compressão e à flexão, aos 3 e 28 dias de idade, para as várias misturas produzidas com CR ou CPN. Independentemente do tipo de ligante e idade de ensaio, confirma-se uma adequada relação entre estas propriedades. Isso justifica-se pelo facto de ambas serem essencialmente condicionadas pelo mesmo fator, que é a porosidade.

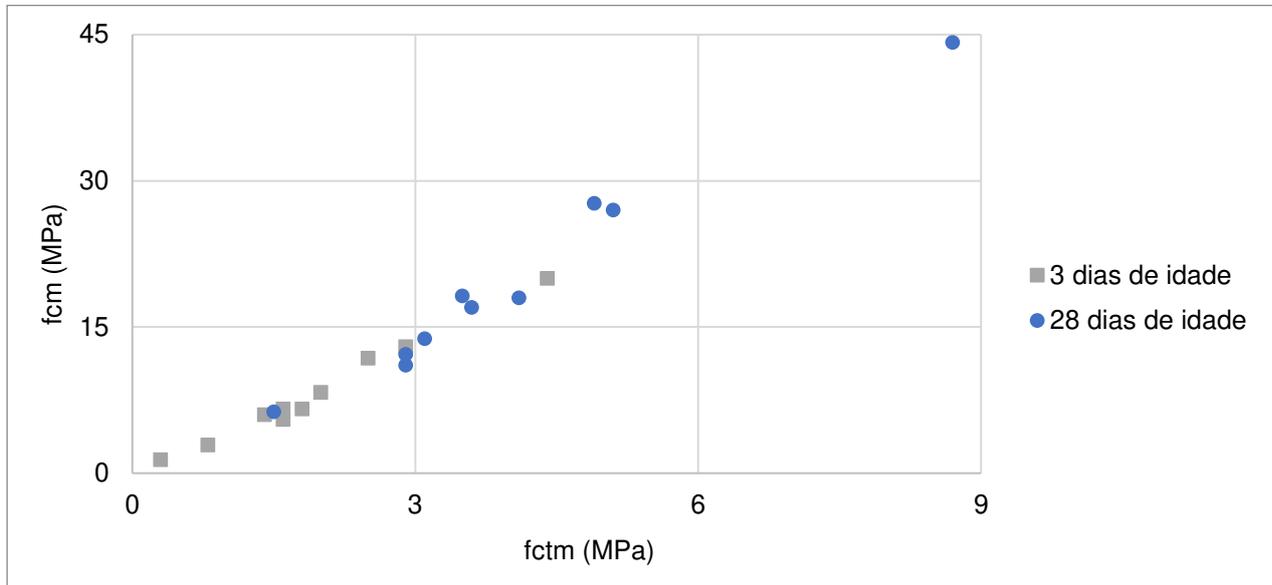


Figura 4.15 – Relação entre a resistência compressão e à tração nas composições em estudo. CPN – Cimento Portland tipo 1, 42,5 R; CR – Cimento reciclado; CV – Cinzas volantes; SF – Sílica de fumo

### 4.6.4. Microestrutura das argamassas com adições

Na Figura 4.16 apresentam-se imagens obtidas das análises em microscópio eletrónico de varrimento (SEM) das argamassas de referência com CPN e 30 % CV (Figura 4.16-a), c), e)) e com CR e 30 % CV (Figura 4.16-b), d), f)), respetivamente. Dessa forma pretende-se analisar se o efeito das cinzas volantes foi diferente nas misturas com cimento e com cimento reciclado.

Na Figura 4.16 - b), d), f) verifica-se o desenvolvimento massivo de produtos de hidratação nos espaços entre partículas, confirmando-se a reatividade do cimento reciclado, conforme também demonstrado nos ensaios de resistência mecânica (4.6.1) e de DRX (4.2). O mesmo foi constatado por Neto (2019).

A mistura com CPN aparenta uma microestrutura mais densa e menos abundante em etringite do que a mistura com CR, o que também está de acordo com os resultados de resistência mecânica. (4.6.1, Figura 4.14). A observação de maior quantidade de etringite nas misturas com CR é também um sinal da maior porosidade destas misturas. Para a maior porosidade das misturas com CR, contribuiu a perda de reatividade ocorrida nestes ligantes reciclados, conforme discutido em 4.4.

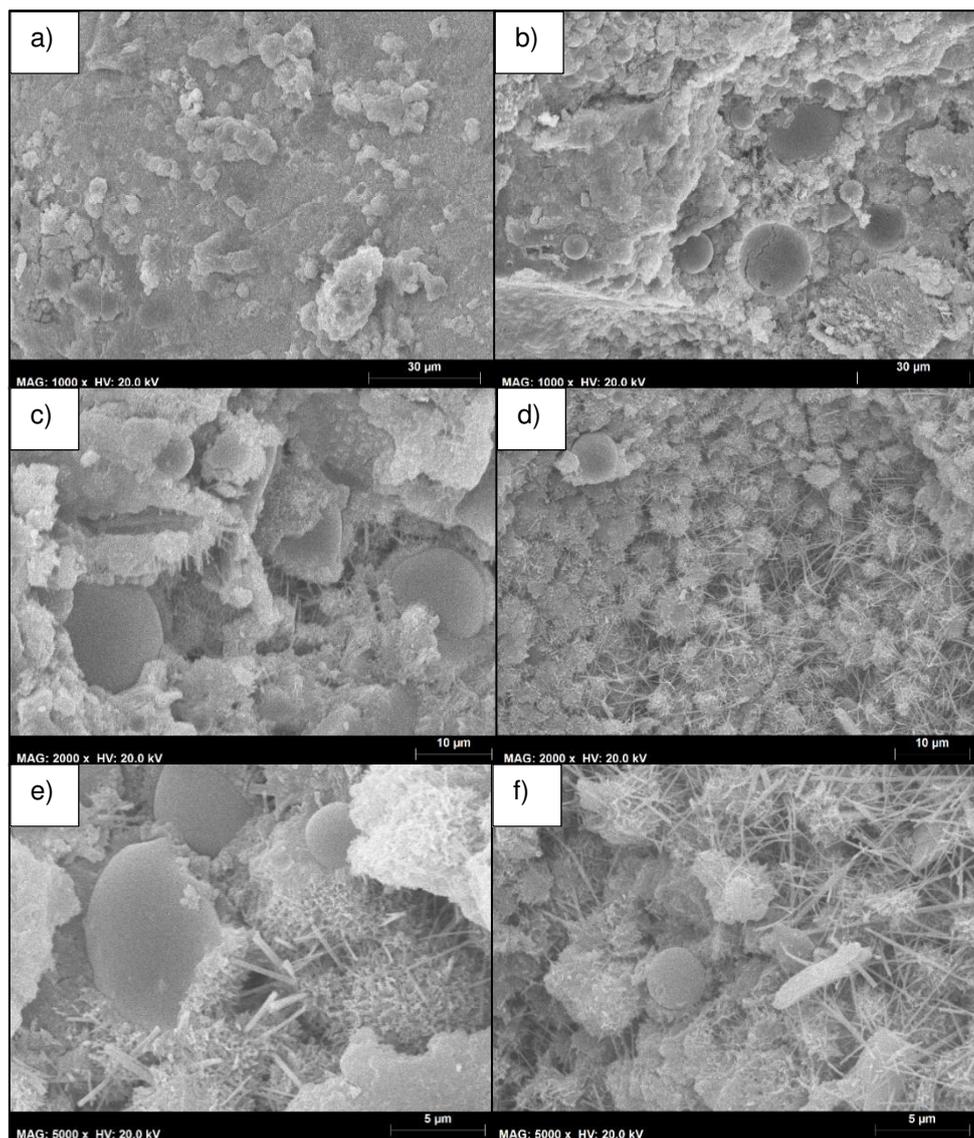


Figura 4.16 – Observação em microscópio eletrónico de varrimento de argamassas produzidas com CPN e CV [a), c), e)] e CR tratado a 700 °C e CV [b), d), f)]. Ensaio em argamassas com 28 dias de idade e a/c de 0,67

Ainda assim, verifica-se que qualquer um dos tipos de misturas com CV ainda apresenta elevada porosidade aos 28 dias, o que está de acordo com a fraca reatividade identificada em 4.6.1, para estas adições pozolânicas.

De facto, é possível identificar, em ambas as argamassas, várias partículas de cinzas ainda por reagir, desenvolvendo poucos produtos de hidratação na sua superfície. Verifica-se também uma fraca ligação entre a cinza não reagida e a restante matriz cimentícia (produtos de hidratação). Isso deverá ter sido motivado pela fraca atividade identificada para as CV utilizadas no presente trabalho, conforme discutido em 4.6.1. De acordo com Linnu *et al* (2009), no período inicial, o teor de CH no sistema é muito superior ao teor de iões radicais de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  resultantes da dissolução dos grãos de CV, que deverão controlar as velocidades de reação e evolução da formação de produtos de hidratação. Como tal, não é o CH inicial que controla a velocidade das reações. Das análises SEM não foi possível

confirmar a hipótese avançada em 4.6.1 e 4.6.2 das adições pozolânicas acelerarem o desenvolvimento de produtos de hidratação.

Em análises SEM, Linnu *et al* (2008) reportam produtos de hidratação (CSH) gerados na superfície das partículas de CV, confirmando a sua reatividade. Nas análises efetuadas esse aspeto foi identificado em apenas algumas zonas, como é o exemplo da Figura 4.16-e).

Em relação à adição de SF, na Figura 4.17 apresentam-se imagens SEM obtidas de argamassas com CPN e 10 % SF (Figura 4.17-a), c), e)) e com CR e 10 % SF (Figura 4.17-b), d), f)), respetivamente.

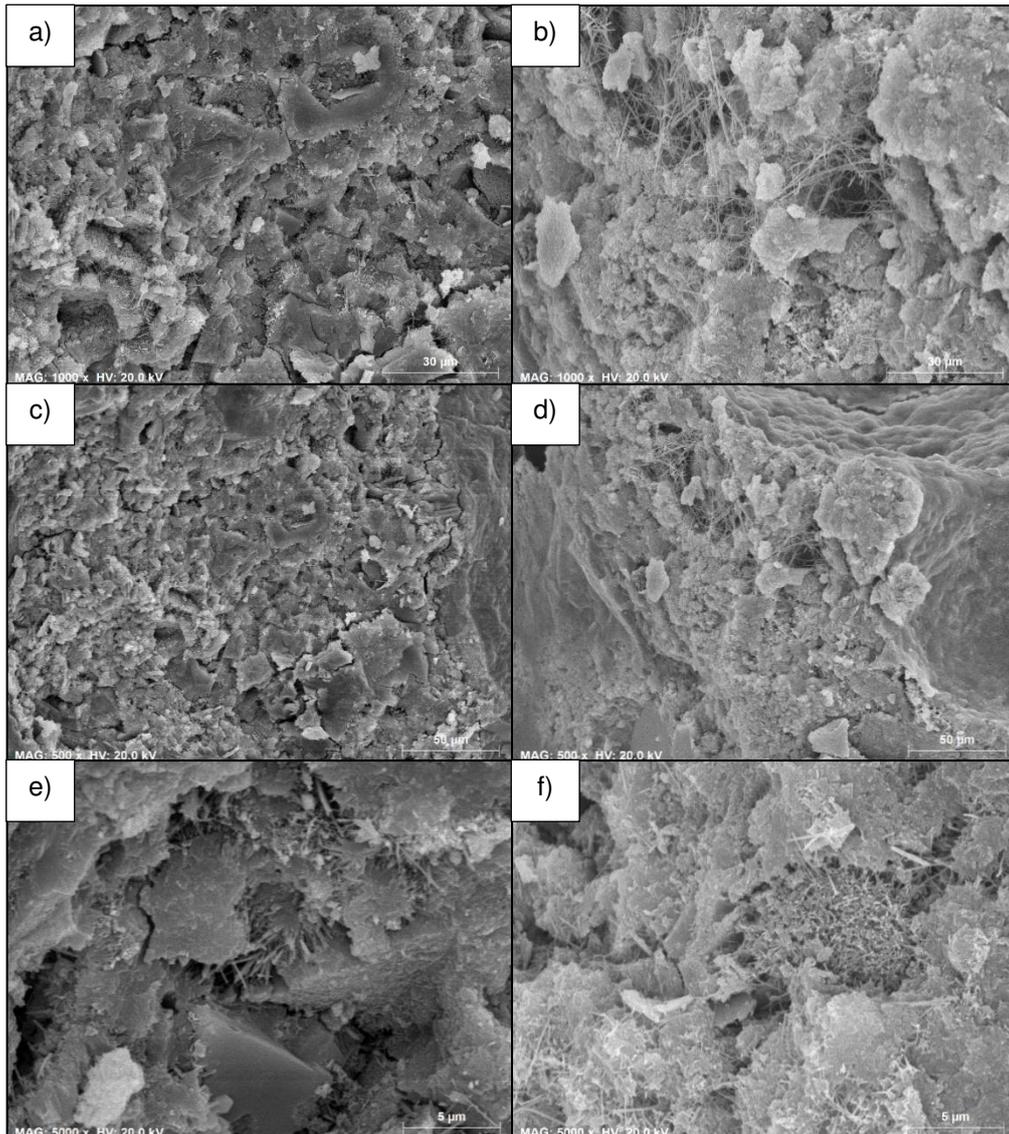


Figura 4.17 – Observação em microscópio eletrónico de varrimento de argamassas produzidas com CPN e SF [a), c), e)] e CR tratado a 700 °C e SF [b), d), f)]. Ensaios em argamassas com 28 dias de idade e a/c de 0,67

Em geral, confirmam-se alguns dos aspetos já observados nas misturas com CV, nomeadamente a maior presença de etringite e a microestrutura menos densa nas argamassas com CR. Em face da reduzida ampliação atingida na análise SEM, a irregularidade e elevada aglomeração das partículas de SF (4.3.1) e a idade de ensaio, não foi possível identificar partículas de SF não hidratadas.

Na Figura 4.17-b), d), f) confirma-se o desenvolvimento de produtos de hidratação externos em torno das partículas de CR, observando-se uma maior distribuição de núcleos de hidratação e menor volume de produtos de hidratação entre núcleos, nas argamassas com CR face às argamassas de CPN. Isso sugere um maior atraso no desenvolvimento da microestrutura e estabelecimento de ligações entre os vários constituintes da matriz cimentícia. Esse aspeto, também observado nas argamassas com cinzas (Figura 4.16 - b), d), f)), não parece ter sido alterado pela incorporação de adições.

## 5. Conclusões e desenvolvimentos futuros

O presente trabalho foi desenvolvido como um estudo de caracterização de cimentos oriundos de RCD, quando incorporados num ligante composto com cinzas volantes e sílica de fumo. Para tal, submeteu-se pasta de cimento, endurecida e curada, a processos de britagem, moagem e separação de uma granulometria, seguido de termoativação a 700 °C. Com o produto obtido, produziram-se provetes de argamassas de ligante composto por este cimento e pelas referidas adições, a fim de verificar se ocorriam melhorias no desempenho mecânico das argamassas. Deste modo, foi possível caracterizar o comportamento de argamassas de CR, produzido com níveis de emissão de CO<sub>2</sub> baixos, e adições no ligante, provenientes de aproveitamentos de subprodutos de outras indústrias. Foi também possível estudar e entender a sensibilidade de um material termoativado às condições ambiente e de armazenamento, resultando em perda de reatividade.

Serão de seguida descritas as principais conclusões relativas ao material cimentício obtido, ao comportamento das argamassas produzidas, em estado fresco e endurecido, assim como algumas ideias do autor relativas a abordagens e desenvolvimentos importantes para investigações futuras, com vista a otimizar processos e obter os melhores resultados.

### 5.1. Conclusões

O CR produzido neste trabalho resultou da aplicação de diversos processos abrasivos e de desidratação, em pastas de cimento endurecidas e curadas. Com base nas análises TG e de DRX feitas às amostras de material tratado a 700 °C e NT, demonstra-se a possibilidade de reativação térmica dos cimentos hidratados sem a libertação significativa de CO<sub>2</sub>. É importante referir que a reativação térmica do cimento hidratado leva à obtenção de um produto com potencial de reidratação, apesar da sua composição ser diferente das do CPN.

Os ligantes com incorporação de CR exigem uma quantidade bastante superior de água de mistura do que os ligantes de CPN. Neste trabalho foram obtidos valores bastante superiores aos obtidos por outros autores em trabalhos de investigação semelhantes. Uma das causas que podem ser atribuídas à maior exigência de água é a maior granulometria do CR utilizada no presente trabalho (45-125 µm). Apesar de a superfície específica das partículas aumentar com a diminuição da granulometria, ocorre o inverso com a porosidade, o que potencia a maior exigência de água. A incorporação de adições teve um efeito distinto na trabalhabilidade e exigência de água das pastas. As cinzas volantes contribuíram para menores exigências de água e maiores espalhamentos, devido à sua elevada esfericidade e efeito lubrificante sobre as restantes partículas de CR. No entanto, a sílica de fumo associada a elevada superfície específica contribuiu para maiores exigências de água. O seu aspecto irregular e de fraca esfericidade conduziu a espalhamentos mais pequenos.

Relativamente à presa dos ligantes em estudo, não se verificou uma redução acentuada do tempo de presa nos cimentos reciclados, quando comparado com o CPN, contrariamente ao esperado, tendo-se

observado um incremento de 65 % do fim de presa face ao CPN de referência. Apesar destes resultados não seguirem a tendência verificada por outros autores, conduzem a ligantes mais adequados para a indústria da construção, evitando a utilização de retardadores de presa. A incorporação de adições conduziu ao aumento do tempo de presa, tanto no caso das CV como da SF, uma vez que as adições no período inicial se comportam essencialmente como material inerte.

Imediatamente após a termoativação do CR, foi possível a produção de argamassas que atingissem 23 MPa aos 28 dias, mesmo tendo em consideração uma relação a/l elevada (0,67). Para todos os efeitos, demonstra-se que o cimento reciclado produzido permite atingir ligantes com resistências bastante satisfatórias e adequadas à sua utilização na construção, sem implicar um impacte ambiental semelhante ao associado à produção do CPN de referência.

Inesperadamente, durante o desenvolvimento da campanha experimental verificou-se que foi ocorrendo uma perda progressiva da reatividade do material termoativado ao longo do tempo, por meio de pequenos fatores observados durante a produção das argamassas. Esta perda de reatividade foi confirmada nos ensaios de resistência mecânica e posteriormente em ensaios complementares de DRX. Optou-se então por tratar o CR existente novamente a 700 °C, procurando a sua reativação

Após o tratamento referido, foram então produzidas as argamassas de acordo com o definido no plano inicial. Em geral, nas argamassas com 100 % CR, constatou-se uma redução de cerca de 26 % na resistência aos 28 dias. De modo a perceber se o problema era da dupla reativação térmica do cimento, após a obtenção dos resultados aos 28 dias, optou-se por efetuar uma pasta adicional com novo cimento reciclado tratado apenas uma vez no forno rotativo, concluindo-se que não foi o facto de se ter tratado duas vezes o CR que provocou a redução da resistência, mas sim outros fatores. Constatou-se que existiu um ligeiro aumento do teor de calcite no cimento NT e demonstrou-se ter ocorrido forte carbonatação durante a calcinação do cimento no forno rotativo durante o arrefecimento. Relativamente à carbonatação ocorrida durante o período de espera entre a moagem e a termoativação, demonstra-se a sensibilidade deste material às condições de armazenamento.

Ocorreu, como seria expectável, uma redução de trabalhabilidade com a incorporação de CR ou SF e uma tendência contrária com a adição de CV. No caso das argamassas com CPN e CV, o excesso de fluidez ocorrido tornou as misturas pouco estáveis, sendo mais suscetíveis a eventuais fenómenos de exsudação e segregação.

Já no estado endurecido e relativamente às misturas de referência apenas com cimento, a incorporação de CV e SF conduziu a resistências anormalmente mais baixas do que aquilo que seria expectável, aparentado ter existido um atraso na reatividade das adições pozolânicas e um retardamento anormal na evolução da resistência, em especial nas argamassas com SF.

A perda de reatividade do CR e o baixo índice de atividade das adições utilizadas levou a que o efeito da incorporação das adições nos ligantes reciclados fosse menos potenciado. Nas misturas com adições e CR, verificou-se que a resistência à compressão e à flexão diminuiu com o incremento da percentagem de substituição de CR por CV e aumentou ligeiramente com a incorporação de 10 % de

SF, levando a crer que a SF acabou por reagir. Como sabido, as CV exigem períodos de cura bastante superiores para se tornarem efetivas.

Em geral constata-se que, independentemente do tipo de adições, as resistências relativas das misturas com CR tendem a aumentar até aos 28 dias, diminuindo ligeiramente para idades posteriores. No entanto, verifica-se que a adição de CV ou SF conduz a menores perdas de resistência relativas entre as argamassas com CPN e com CR, do que no caso de se utilizarem apenas 100 % CR. Isso sugere que o efeito das adições pozolânicas tende a ser melhorado na presença do CR. Nas argamassas com CR, a evolução acentuada da resistência entre os 28 e 90 dias é menos pronunciada, o que confirma uma maior ação do CR na antecipação das reações pozolânicas das adições minerais utilizadas, funcionando como agente ativador.

Em análises feitas a algumas das argamassas com adições, em microscópio eletrónico de varrimento (SEM), verifica-se o desenvolvimento massivo de produtos de hidratação nos espaços entre partículas, confirmando-se a reatividade do cimento reciclado. A mistura com CPN aparenta uma microestrutura mais densa e menos abundante em etringite do que a mistura com CR. A observação de maior quantidade de etringite nas misturas com CR é também um sinal da maior porosidade destas misturas, contribuindo assim para a perda de reatividade ocorrida nestes ligantes reciclados.

Nas imagens captadas, verifica-se que qualquer um dos tipos de misturas com CV ainda apresenta elevada porosidade aos 28 dias, estando de acordo com a fraca reatividade referida para estas adições pozolânicas. É possível identificar, em ambas as argamassas, várias partículas de cinzas ainda por reagir. Foram identificados em apenas algumas zonas, produtos de hidratação (CSH) gerados na superfície das partículas de CV, confirmando a sua reatividade. Das análises SEM não foi possível confirmar a hipótese de as adições pozolânicas acelerarem o desenvolvimento de produtos de hidratação.

Em relação à adição de SF, confirmam-se a maior presença de etringite e a microestrutura menos densa nas argamassas com CR. Em face da reduzida ampliação atingida na análise SEM, não foi possível identificar partículas de SF não hidratadas. Nas imagens confirma-se também o desenvolvimento de produtos de hidratação externos em torno das partículas de CR, nas argamassas com cimento reciclado. Isso sugere um maior atraso no desenvolvimento da microestrutura e estabelecimento de ligações entre os vários constituintes da matriz cimentícia. Esse aspecto, também observado nas argamassas com cinzas, não parece ter sido alterado pela incorporação de adições.

## 5.2. Desenvolvimentos futuros

A realização deste trabalho permitiu evidenciar a complexidade das alterações ocorridas num cimento endurecido sujeito a moagem e termoativação. Apesar das várias investigações levadas a cabo neste domínio nos últimos anos, estes materiais cimentícios reciclados apresentam grande variabilidade das características, sendo difícil padronizar os métodos e prever com precisão os resultados esperados.

Pela experiência adquirida ao longo do desenvolvimento do presente trabalho, considera-se importante referir alguns aspectos que, em futuras investigações, podem vir a ser determinantes na obtenção de bons resultados. Como tal, enunciam-se os seguintes:

- Aplicação de caldas, argamassas ou betões de cimento reciclado com CV ou SF em situações e condições reais não estruturais, e análise do desempenho dos mesmos;
- Análise da durabilidade de betões produzidos com a incorporação total ou parcial de cimento reciclado no ligante, em diversos ambientes;
- Desenvolvimento e optimização de um sistema de separação da pasta dos agregados em RCD, de modo a tornar mais eficaz a reciclagem de argamassas e betões cimentícios;
- Solucionar e melhorar a baixa trabalhabilidade dos cimentos reciclados, assim como a libertação inicial de elevado calor de hidratação;
- Análise da implementação de sistemas de britagem, moagem e peneiração por via húmida (por exemplo), com vista a evitar a carbonatação do material durante os períodos de espera entre processos.

## Referências bibliográficas

- Abang Ali, A. A., Panjehpour, M. & Demirboga, R., *A Review for Characterization of Silica Fume and Its Effects on Concrete Properties*, International Journal of Sustainable Construction Engineering & Technology, Vol 2, 7, 2011
- Ahmaruzzaman, M., *A Review on the Utilization of Fly Ash*, Progress in Energy and Combustion Science, 36, 327-363, 2010
- Alonso, C. & Fernandez, L., *Dehydration and Rehydration Processes of Cement Paste Exposed to High Temperature Environments*, Journal of Materials Science, 39, 3015-3024, 2004
- Baron, J. et Ollivier, J., *Les Bétons – Bases et données pour leur formulation*, 3<sup>ème</sup> Tirage, Éditions Eyrolles, Paris, France, 1999, ISBN 2-212-01316-7
- Bhatty, J. I., *A Review of the Application of Thermal Analysis to Cement-Admixture Systems*, Thermochimica Acta, 189, 313-350, 1991
- Bogas, J. A., & Gomes, A., *Static and Dynamic Modulus of Elasticity of Structural Lightweight Concrete With and Without Nanosilica*, International Journal of Civil Engineering, Vol 12 (2), 268-278, 2014
- Bogas, J. A., Carriço, A. & Pereira, M. F. C., *Mechanical Characterization of Thermal Activated Low-Carbon Recycled Cement Mortars*, Journal of Cleaner Production, 377-389, 2019
- Bogue, R. H., *The Chemistry of Portland Cement*, 2<sup>nd</sup> Edition, Reinhold Publishing Corporation, New York, USA, 1955
- Braun, R. D., *Introduction to Experimental Analysis, Chapter 27: Thermal Analysis*, 4<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill, Inc., USA, 1987, ISBN 0-070-07291-4
- Chen, J. J., Ng, P. L., Li, L. G. & Kwan A. K. H., *Production of High-Performance Concrete by Addition of Fly Ash Microsphere and Condensed Silica Fume*, Modern Building Materials, Structures and Techniques, 172, 165-171, 2017
- Cho, Y. K., Jung, S. H. & Choi, Y. C., *Effects of Chemical Composition of Fly Ash on Compressive Strength of Fly Ash Cement Mortar*, Construction and Building Materials, 204, 255-264, 2019
- Chromá, M., Rovnaník, P., Vorechovská, D., Bayer, P. & Rovnaníková, P., *Concrete Rehydration after Heating Temperatures of up to 1200 °C*, XII International Conference on Durability of Building Materials and Components, 2011
- Coutinho, A. S., *Fabrico e Propriedades do Betão*, Volume I, 2<sup>a</sup> Edição, LNEC, Lisboa, Portugal, 1988, ISBN 978-972-49-0326-2
- EN 1015-2 (1998): *Methods of test for mortar for masonry Part 2: Bulk sampling of mortars and preparation of test mortars*
- Farage, M. C. R., Sercombe, J. & Gallé, C., *Rehydration and Microstructure of Cement Paste After Heating at Temperatures up to 300 °C*, Cement and Concrete Research, 33, 1047-1056, 2003

- Gartner, E., *Industrially Interesting Approaches to "Low-CO<sub>2</sub>" Cements*, Cement and Concrete Research, 34, 1489-1498, 2004
- Giergiczny, Z., *Fly Ash and Slag*, Cement and Concrete Research, 124, 105826, 2019
- Gursel, A. P., Masanet, E., Horvath, A. & Stadel, A., *Life-Cycle Inventory Analysis of Concrete Production: A Critical Review*, Cement & Concrete Composites, 51, 38-48, 2014
- Habert, G., Billard, C., Rossi, P., Chen, C. & Roussel, N., *Cement Production Technology Improvement Compared to Factor 4 Objectives*, Cement and Concrete Research, 40, 820-826, 2010
- Hansen, T. C. & Narud, H., *Recycled Concrete and Silica Fume Make Calcium Silicate Bricks*, Cement and Concrete Research, 13 (5), 626-630, 1983
- He, Z., Zhu, X., Wang, J., Mu, M. & Wang, Y., *Comparison of CO<sub>2</sub> Emissions from OPC and Recycled Cement Production*, Construction and Building Materials, 211, 965-973, 2019
- Illston, J. & Domone, P., *Construction Materials: Their Nature and Behavior*, 4<sup>th</sup> Edition, Spon Press, Abingdon, UK, 2010, ISBN 0-203-92757-5
- Jain, A. & Pawade, P. Y., *Characteristics of Silica Fume Concrete*, International Conference on Quality Up-gradation in Engineering, Science and Technology (ICQUEST), 2015
- Kajaste, R. & Hurme, M., *Cement Industry Greenhouse Gas Emissions – Management Options and Abatement Cost*, Journal of Cleaner Production, 112, 4041-4052, 2016
- Khan, M. I. & Siddique, R., *Utilization of Silica Fume in Concrete: Review of durability properties*, Resources, Conservation and Recycling, 57, 30-35, 2011
- Linnu, L., Yongjia, H. & Shuguang, H., *Binding Materials of Dehydration Phases of Waste Hardened Cement Paste and Pozzolanic Admixture*, Journal of Wuhan University of Technology-Mater, 24, 140-144, 2009
- LNEC E64 (1979): *Determinação da massa volúmica de um cimento*
- Lu, B., Shi, C., Zhang, J. & Wang, J., *Effects of Carbonated Hardened Cement Paste Powder on Hydration and Microstructure of Portland Cement*, Construction and Building Materials, 186, 699-708, 2018
- Maché, A., *Ciments et Mortiers*, 1<sup>ère</sup> Edition, Collection Armand Colin, Paris, France, 1935 (\*)
- Mineral Products Association (MPA) Cement, *GHG Reduction Strategy*, Essential Materials Sustainable Solutions, 13, 2013
- Murdock, L. J., *Concrete Materials and Practice*, 1<sup>st</sup> Edition, Edward Arnold & Co., London, UK, 1948 (\*)
- Naik, T.R., Singh, S. S. & Hossain, M. M., *Properties of High-Performance Concrete Systems Incorporating Large Amounts of High-Lime Fly Ash*, Construction and Building Materials, 9, 195-204, 1995

- Neto, G. C., *Dissertação – Argamassas com Resíduos de Matérias Cimentícias de Diferentes Finuras*, Instituto Superior Técnico – Universidade de Lisboa, Portugal, 2019
- Neville, A. M., *Properties of Concrete*, 4<sup>th</sup> Edition, Addison Wesley Longman Limited, Harlow, England, 1995, ISBN 0-582-23070-5
- NP 955 (1973): *Inertes para argamassas e betões. Determinação da baridade*
- 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 196-1 (2006): *Métodos de ensaio de cimentos Parte 1: Determinação das resistências mecânicas*
- NP EN 196-2 (2006): *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*
- NP EN 196-6 (2010): *Métodos de ensaio de cimentos Parte 6: Determinação da finura*
- NP EN 197-1 (2001): *Limites mínimos e máximos para os tempos de presa dos cimentos reciclados*
- NP EN 197-1 (2012): *Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes*
- NP EN 450-1 (2012): *Cinzas volantes para betão – Parte 1: Definição, especificações e critérios de conformidade*
- NP EN 451-2 (1995): *Métodos de ensaio das cinzas volantes. Parte 2*
- NP EN 933-1 (2000): *Ensaio das propriedades geométricas dos agregados. Parte 1: Análise granulométrica. Método de peneiração*
- Pacheco-Torgal, F. & Labrincha, J. A., *The Future of Construction Materials Research and the Seventh UN Millennium Development Goal: A Few Insights*, Construction and Building Materials, 40, 729–737, 2013
- Papadakis, V. G., *Effect of Fly Ash on Portland Cement Systems Part I: Low-Calcium Fly Ash*, Cement and Concrete Research, 29, 1727-1736, 1999
- Rocha, J. A. F., *Dissertação – Desempenho de Argamassas Produzidas com Cimento Reciclado*, Instituto Superior Técnico – Universidade de Lisboa, Portugal, 2016
- Serpell, R. & Lopez, M., *Properties of Mortars Produced with Reactivated Cementitious Materials*, Cement and Concrete Composites, 64, 16-26, 2015
- Serpell, R. & Lopez, M., *Reactivated Cementitious Materials from Hydrated Cement Pastes Wastes*, Cement & Concrete Composites, 39, 104-114, 2013

- Shui, Z., Xuan, D., Chen, W., Yu, R. & Zhang, R., *Cementitious Characteristics of Hydrated Cement Paste Subjected to Various Dehydration Temperatures*, Construction and Building Materials, 23, 531-537, 2009
- Shui, Z., Xuan, D., Wan, H. & Cao, B., *Rehydration Reactivity of Recycled Mortar from Concrete Waste Experienced to Thermal Treatment*, Construction and Building Materials, 22, 1723-1729, 2008
- Troxell, G. E., Davis, H. E. & Kelly, J. W., *Composition and Properties of Concrete*, 2<sup>nd</sup> Edition, McGraw-Hill, Inc., USA, 1968 (\*)
- Wang, G., Zhang, C., Zhang, B., Li, Q. & Shui, Z., *Study on the High-Temperature Behavior and Rehydration Characteristics of Hardened Cement Paste*, Fire and Materials, 39, 741-750, 2015
- Wang, J., Mu, M. & Liu, Y., *Recycled Cement*, Construction and Building Materials, 190, 1124-1132, 2018
- Xinwei, M., Zhaoxiang, H. & Xueying, L., *Reactivity of Dehydrated Cement Paste from Waste Concrete Subjected to Heat Treatment*, Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, 2010
- Xuan, D. X. & Shui, Z. H., *Rehydration Activity of Hydrated Cement Paste Exposed to High Temperature*, Fire and Materials, 35, 481-490, 2011
- Yu, R. & Shui, Z., *Efficient Reuse of the Recycled Construction Waste Cementitious Materials*, Journal of Cleaner Production, 78, 202-207, 2014
- Yu, R., Dong, J. & Shui, Z., *Activation of Fly Ash with Dehydration Cement Paste*, Aci Materials Journal, 108, 204-208, 2011
- Yu, R., Shui, Z. & Dong, J., *Using Dehydrated Cement Paste as New Type of Cement Additive*, Aci Materials Journal, 110, 395-402, 2013
- Zhang, D., Ghoulah, Z. & Shao, Y., *Review on Carbonation Curing of Cement-based Materials*, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 21, 119-131, 2017

(\*) – Código ISBN (International Standard Book Number) apenas oficializado como norma internacional (ISO) em 1972.

## Anexos

### A1 – Resistência mecânica dos provetes de argamassa às idades de ensaio, para as diferentes composições

Tabela A1.1 – Dimensões da secção média e valores da resistência mecânica dos provetes produzidos e ensaiados aos 3 dias de idade, para as diferentes composições

Composições	Dim. provetes		Flexão			Compressão			
	Largura (mm)	Altura (mm)	3 dias			F(*) (kN)	fci (Mpa)	fcm (MPa)	
			F(*) (kN)	fcti (MPa)	fctm (MPa)				
100 % CEM I	40,0	41,3	2,008	4,4	4,4	31,71	33,12	19,62	20,0
	40,0	41,8	2,144	4,6		33,47	35,16	20,52	
	40,0	42,6	2,038	4,2		34,34	32,93	19,74	
85 % CEM I + 15 % CV	40,0	43,0	1,359	2,8	2,9	21,86	21,33	12,56	13,0
	40,0	40,1	1,338	3,1		22,30	21,49	13,65	
	40,0	42,6	1,375	2,8		21,41	22,19	12,79	
70 % CEM I + 30 % CV	40,0	44,7	1,121	2,1	2,0	14,29	14,13	7,95	8,3
	40,0	44,7	1,028	1,9		16,24	15,50	8,88	
	40,0	45,7	1,094	2,0		14,76	14,91	8,12	
50 % CEM I + 50 % CV	40,0	44,0	0,699	1,4	1,6	12,05	10,69	6,46	6,6
	40,0	42,8	0,852	1,7		11,31	11,04	6,53	
	40,0	43,2	0,878	1,8		11,95	11,22	6,70	
90 % CEM I + 10 % SF	40,0	46,9	1,348	2,3	2,5	21,33	21,02	11,29	11,8
	40,0	45,1	1,420	2,6		22,83	22,03	12,43	
	40,0	47,1	1,496	2,5		21,54	22,25	11,62	
85 % CR + 15 % CV	40,0	40,9	0,629	1,4	1,4	9,39	9,67	5,83	6,0
	40,0	42,2	0,708	1,5		10,22	10,44	6,12	
	40,0	41,2	0,655	1,4		10,00	9,94	6,05	
70 % CR + 30 % CV	40,0	41,5	0,355	0,8	0,8	4,81	4,88	2,92	2,9
	40,0	41,6	0,375	0,8		4,92	4,90	2,95	
	40,0	41,9	0,351	0,7		4,84	4,60	2,82	
50 % CR + 50 % CV	40,0	41,9	0,167	0,4	0,3	2,39	2,38	1,42	1,4
	40,0	42,1	0,146	0,3		2,30	2,35	1,38	
	40,0	42,2	0,153	0,3		2,32	2,25	1,35	
90 % CR + 10 % SF	40,0	42,0	0,758	1,6	1,6	10,45	9,74	6,01	5,5
	40,0	42,9	0,803	1,6		9,12	8,51	5,14	
	40,0	42,5	0,74	1,5		9,36	8,43	5,23	
100 % CR	40,0	43,0	0,892	1,8	1,8	11,47	12,08	6,85	6,62
	40,1	43,2	0,900	1,8		11,45	11,26	6,57	
	40,0	42,4	0,839	1,8		11,32	10,53	6,44	

(\*) F – Força vertical aplicada no provete

Tabela A1.2 – Dimensões da secção média e valores da resistência mecânica dos provetes produzidos e ensaiados aos 7 dias de idade, para as diferentes composições

Composições	Dim. provetes		Flexão			Compressão			
	Largura (mm)	Altura (mm)	7 dias			F(*) (kN)	fci (Mpa)	fcm (MPa)	
			F(*) (kN)	fcti (MPa)	fctm (MPa)				
<b>100 % CEM I</b>	40	41,2	2,369	5,2	5,4	44,52	43,72	26,77	27,0
	40	41,4	2,481	5,4		47,81	42,61	27,30	
	40	41,4	2,591	5,7		46,27	43,15	27,00	
<b>85 % CEM I + 15 % CV</b>	40,0	44,6	1,841	3,5	3,6	30,07	29,42	16,67	16,9
	40,0	44,1	2,176	4,2		30,09	34,37	18,27	
	40,0	45,2	1,685	3,1		27,85	29,44	15,84	
<b>70 % CEM I + 30 % CV</b>	40,0	42,2	1,742	3,7	3,4	24,76	25,45	14,87	15,1
	40,0	41,7	1,567	3,4		24,13	24,5	14,58	
	40,0	42,4	1,451	3,0		26,52	26,76	15,71	
<b>50 % CEM I + 50 % CV</b>	40,0	43,3	0,991	2,0	2,0	13,74	12,82	7,67	8,0
	40,0	41,1	0,903	2,0		13,96	15,01	8,81	
	40,0	43,0	0,941	1,9		12,40	13,75	7,60	
<b>90 % CEM I + 10 % SF</b>	40,0	46,3	1,934	3,4	3,6	29,97	33,22	17,06	17,6
	40,0	45,0	1,882	3,5		31,63	34,00	18,23	
	40,0	45,2	2,120	3,9		31,17	32,22	17,53	
<b>85 % CR + 15 % CV</b>	40,0	41,7	1,041	2,2	2,5	16,37	16,94	9,99	9,8
	40,0	41,4	1,148	2,5		16,55	15,75	9,75	
	40,0	41,3	1,222	2,7		16,11	16,18	9,77	
<b>70 % CR + 30 % CV</b>	40,0	42,4	0,848	1,8	1,7	9,75	9,96	5,81	5,8
	40,0	42,2	0,801	1,7		9,66	9,99	5,82	
	40,0	41,8	0,781	1,7		9,52	9,47	5,68	
<b>50 % CR + 50 % CV</b>	40,0	42,1	0,408	0,9	0,8	4,51	4,30	2,62	2,7
	40,0	42,6	0,457	0,9		4,81	4,68	2,78	
	40,0	42,4	0,354	0,7		4,57	4,46	2,66	
<b>90 % CR + 10 % SF</b>	40,0	42,5	1,160	2,4	2,6	17,20	18,28	10,44	10,4
	40,0	42,3	1,290	2,7		17,11	17,02	10,09	
	40,0	42,8	1,304	2,7		17,93	18,16	10,54	
<b>100 % CR</b>									

(\*) F – Força vertical aplicada no provete

Tabela A1.3 – Dimensões da secção média e valores da resistência mecânica dos provetes produzidos e ensaiados aos 28 dias de idade, para as diferentes composições

Composições	Dim. provetes		Flexão			Compressão			
	Largura (mm)	Altura (mm)	28 dias			F <sup>(*)</sup> (kN)	fci (Mpa)	fcm (MPa)	
			F <sup>(*)</sup> (kN)	fcti (MPa)	fctm (MPa)				
100 % CEM I	40,0	40,0	3,976	9,3	8,7	74,79	69,17	44,99	44,2
	40,0	40,0	3,556	8,3		70,54	71,92	44,52	
	40,0	40,0	3,662	8,6		68,07	69,90	43,12	
85 % CEM I + 15 % CV	40	41,3	2,261	5,0	4,9	45,95	49,23	28,81	27,7
	40	41,7	2,172	4,7		44,33	42,41	26,00	
	40	41,4	2,299	5,0		44,89	49,02	28,35	
70 % CEM I + 30 % CV	40	40,0	1,591	3,7	3,5	28,48	28,97	17,95	18,2
	40	40,3	1,540	3,6		31,74	29,24	18,91	
	40	41,2	1,523	3,4		28,80	29,67	17,74	
50 % CEM I + 50 % CV	40	38,7	1,226	3,1	2,9	20,27	21,46	13,48	12,2
	40	39,5	1,107	2,7		17,39	18,65	11,41	
	40	41,3	1,299	2,9		19,47	18,99	11,64	
90 % CEM I + 10 % SF	40	43,0	2,256	4,6	5,1	41,94	42,88	24,66	27,0
	40	40,0	2,299	5,4		50,9	47,84	30,86	
	40	40,0	2,327	5,5		41,15	40,24	25,43	
85 % CR + 15 % CV	40	41,3	1,458	3,2	3,1	22,14	22,39	13,48	13,8
	40	40,5	1,549	3,5		21,80	22,60	13,70	
	40	43,0	1,308	2,7		23,66	24,8	14,09	
70 % CR + 30 % CV	40	42,9	1,274	2,6	2,9	17,79	19,12	10,75	11,1
	40	43,7	1,506	3,0		19,73	20,35	11,46	
	40	42,9	1,502	3,1		18,72	19,27	11,07	
50 % CR + 50 % CV	40	42,1	0,618	1,3	1,5	11,71	10,88	6,71	6,3
	40	42,6	0,806	1,7		10,33	10,83	6,21	
	40	42,6	0,741	1,5		10,34	10,33	6,07	
90 % CR + 10 % SF	40	41,8	1,767	3,8	4,1	30,55	29,28	17,89	18,0
	40	41,6	2,001	4,3		31,02	30,80	18,58	
	40	41,8	1,984	4,3		29,80	29,14	17,63	
100 % CR	40	41,6	1,692	3,7	3,6	27,64	28,99	17,02	17,0
	40	41,8	1,747	3,7		28,65	27,31	16,73	
	40	42,2	1,562	3,3		29,28	28,5	17,11	

(\*) F – Força vertical aplicada no provete

Tabela A1.4 – Dimensões da secção média e valores da resistência mecânica dos provetes produzidos e ensaiados aos 90 dias de idade, para as diferentes composições

Composições	Dim. provetes		Flexão			Compressão			
	Largura (mm)	Altura (mm)	90 dias			F(*) (kN)	fci (Mpa)	fcm (MPa)	
			F(*) (kN)	fcti (MPa)	fctm (MPa)				
<b>100 % CEM I</b>									
<b>85 % CEM I + 15 % CV</b>	40	41,7	3,163	6,8	7,0	59,78	66,78	37,94	37,1
	40	41,6	3,215	7,0		63,96	63,34	38,25	
	40	41,5	3,367	7,3		56,73	60,24	35,23	
<b>70 % CEM I + 30 % CV</b>	40	38,9	2,618	6,5	6,2	49,70	45,05	30,45	29,4
	40	40,9	3,137	7,0		48,15	47,56	29,25	
	40	41,8	2,434	5,2		48,53	46,53	28,43	
<b>50 % CEM I + 50 % CV</b>	40	39,5	2,019	4,9	4,7	33,4	35,67	21,86	20,9
	40	39,7	1,995	4,7		30,16	31,84	19,52	
	40	40,7	2,04	4,6		34,62	34,64	21,27	
<b>90 % CEM I + 10 % SF</b>	40	41,1	3,11	6,9	6,4	60,49	54,4	34,94	36,3
	40	41,1	2,974	6,6		70,00	66,68	41,57	
	40	43,0	2,861	5,8		56,62	54,62	32,34	
<b>85 % CR + 15 % CV</b>	40	41,7	1,889	4,1	4,6	29,24	29,13	17,50	17,3
	40	40,0	1,796	4,2		29,19	28,44	18,01	
	40	42,8	2,664	5,5		30,02	26,23	16,43	
<b>70 % CR + 30 % CV</b>	40	43,9	2,125	4,1	4,5	33,36	32,42	18,73	15,0
	40	44,7	2,541	4,8		24,96	24,66	13,88	
	40	43,2	2,241	4,5		21,47	21,22	12,35	
<b>50 % CR + 50 % CV</b>	40	41,7	1,88	4,1	4,0	20,37	19,69	12,01	11,8
	40	42,0	1,915	4,1		21,42	20,97	12,62	
	40	43,6	1,923	3,8		18,10	19,57	10,80	
<b>90 % CR + 10 % SF</b>	40	41,6	2,458	5,3	4,9	34,65	34,03	20,64	20,2
	40	41,7	2,274	4,9		33,02	34,39	20,21	
	40	42,0	2,159	4,6		33,38	33,29	19,84	
<b>100 % CR</b>									

(\*) F – Força vertical aplicada no provete

## A2 – Representação gráfica pormenorizada das fases cristalinas obtidas em análise por DRX

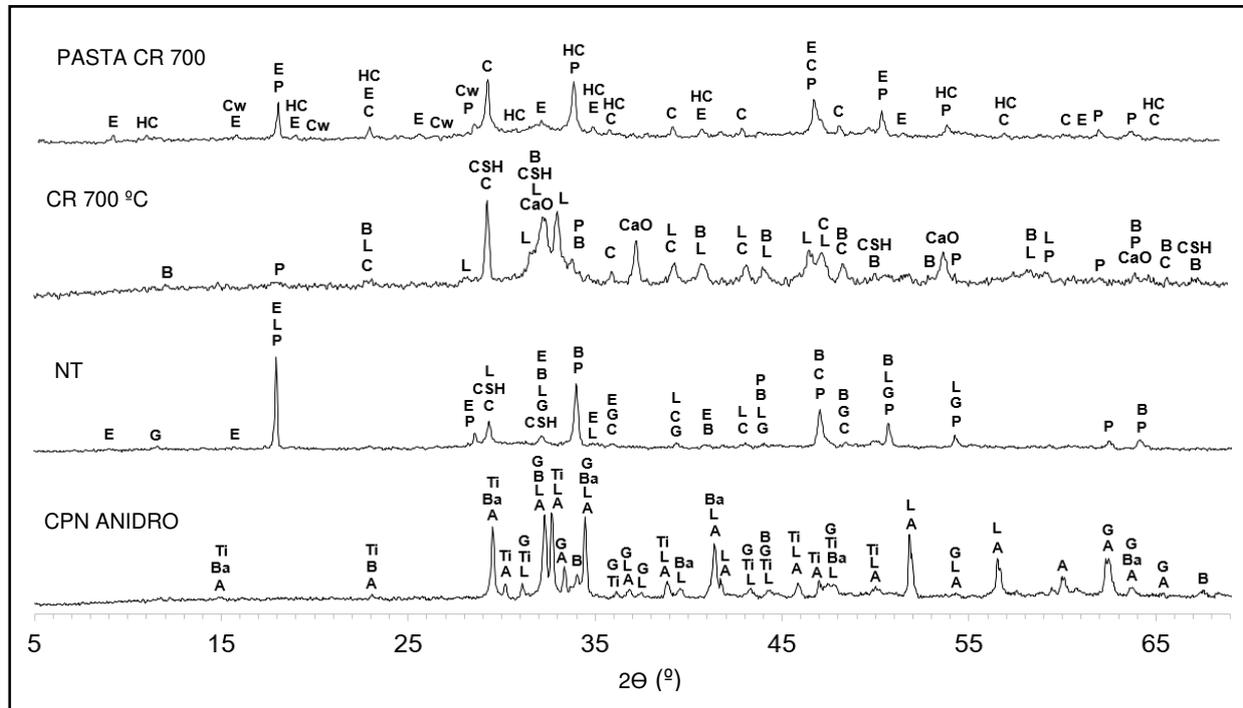


Figura A2.1 – DRX de CPN anidro, CR não tratado (NT), CR tratado a 700 °C e pasta com 3 dias de idade de CR tratado a 700 °C (CR reidratado). E – Etringite, P – Portlandite, C – Calcite, CSH – Silicatos de cálcio hidratados, CaO – Cal livre, L – Larnite ( $C_2S$ ), B – Brownmillerite ( $C_4AF$ ), A – Alite ( $C_3S$ ), G – Alite ( $C_3S$ ), Cw – Cowlesite ( $CaAl_2Si_3O_{10}.6H_2O$ ), CH – Hemicarboaluminatos de cálcio hidratados ( $Ca_4Al_2O_6(CO_3)_{0.5}(OH).11,5H_2O$ ), Ba – Bassanite ( $CaSO_4.0.5H_2O$ ), Ti – Tilleyite ( $Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2$ )

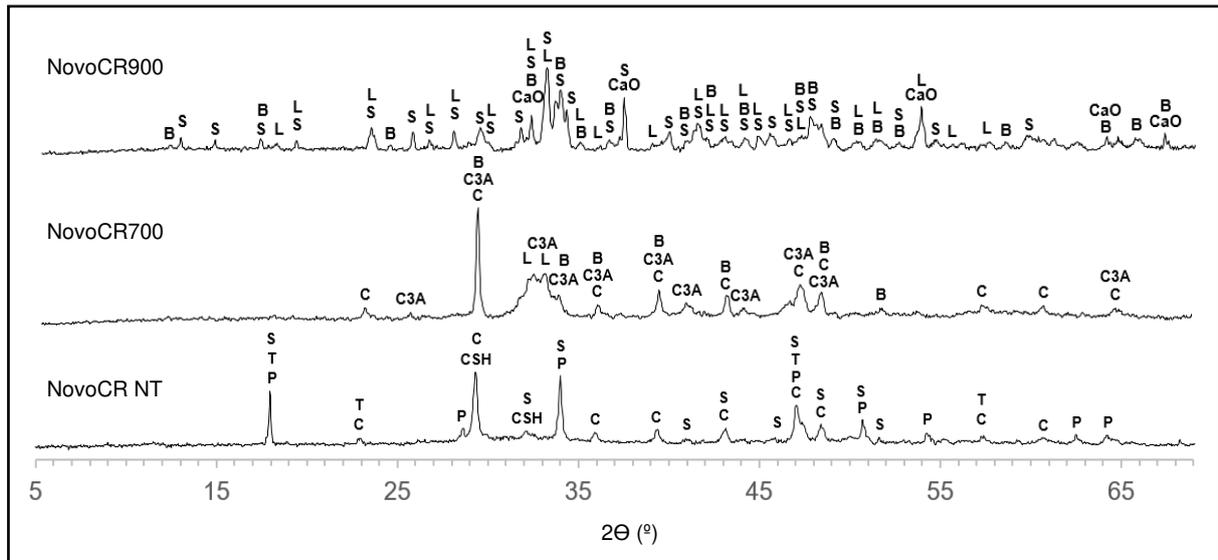


Figura A2.2 – Resultados de DRX ao novo CR não tratado (NovoCR NT) e termoativado a 700 °C (NovoCR700) e 900 °C (NovoCR900). L – Larnite ( $C_2S$ ), P – Portlandite, C – Calcite, S – Spurrite, CaO – Cal livre, B – Brownmillerite ( $C_4AF$ ),  $C_3A$  – Aluminato tricálcico, T – Thaumasite ( $Ca_3Si(OH)_6(CO_3)(SO_4) \cdot 12H_2O$ ), CSH – Silicatos de cálcio hidratados