



Caracterização mecânica de argamassas produzidas com clínquer reciclado

Teresa de Sá Castro Neves

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: Professor Vítor Faria e Sousa

Orientador: Professor José Alexandre de Brito Aleixo Bogas

Vogal: Professor Augusto Martins Gomes

Setembro 2022

(página intencionalmente em branco)

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.

(página intencionalmente em branco)

Caracterização mecânica de argamassas produzidas com clínquer reciclado

Teresa de Sá Castro Neves

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Civil

Dissertação elaborada no âmbito do Projeto FCT EcoHydB

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

Task 4 – Clinker production with waste concrete as raw material

Task 5 – Characterization of concrete produced with cement from the new more eco-efficient clinker

Projeto FCT PTDC/ECI-CON/28308/2017



FCT Fundação
para a Ciência
e a Tecnologia

(página intencionalmente em branco)

Agradecimentos

Todo este projeto não seria possível de se concretizar sem a orientação e inteligência do Professor José Alexandre Bogas, a quem agradeço particularmente a disponibilidade e o bom ambiente de trabalho.

Agradeço também a ajuda direta da Professora Mafalda Saldanha Guedes em vários ensaios e indireta ao facilitar muitos processos ao longo do projeto; e ao Professor Manuel Francisco Costa Pereira que sempre se mostrou disponível e pela simpatia.

À SECIL, em particular ao Engenheiro David Portugal, que nos acompanhou durante todo este projeto e cujos inúmeros contributos tornaram este trabalho possível.

Ao Engenheiro Rodrigo Lino Santos, da CIMPOR, pela simpatia e prontidão na ajuda prestada.

Ao Sr. Pedro Costa, técnico do Laboratório de Construção, pela prestabilidade e, acima de tudo, boa disposição e amabilidade que tanto promoveram e facilitaram o agradável ambiente de trabalho de laboratório.

Ao Sr. Francisco Almeida, também técnico do Laboratório de Construção, pela cooperação e pragmatismo em arranjar soluções.

À Ana Carriço, não só pela ajuda laboral, mas principalmente por estar presente e sempre de sorriso na cara e, claro, por me apresentar o Daniel.

À Sofia Real, pelo vasto conhecimento que nunca nega em partilhar.

Ao André Silva, porque aligeirou toda esta (às vezes negra) fase e por ser a pessoa mais divertida que conheço.

Tenho que agradecer especialmente à minha sub “orientadora” Susana Hu, que para além de me guiar durante todo o projeto, partilha comigo, há 10 anos, uma história de aventuras e tristezas; e este período não foi exceção.

Às minhas irmãs, que são sempre as pessoas mais interessadas em tudo o que faço e as minhas maiores *cheerleaders*.

(página intencionalmente em branco)

Resumo

O setor da construção está associado a elevado impacto ambiental, devido ao elevado consumo de matérias-primas, criação de resíduos e libertação de gases com efeito de estufa. É atribuída à indústria do cimento 7 % das emissões de CO₂ de origem Humana, consequentes principalmente da calcinação das matérias-primas e do recurso a combustíveis fósseis durante a produção de clínquer.

Neste contexto, o presente trabalho visa a produção de clínquer com baixa emissão de CO₂, através da substituição de matérias-primas por uma fonte alternativa, não carbonatada, de CaO. Para tal, foi produzido inicialmente um clínquer de referência, com características físicas, químicas e mineralógicas semelhantes ao clínquer comercial. Afinado o método de produção, foram produzidos os eco-clínqueres, acompanhando todo o processo por análises de caracterização e garantindo que tanto os eco-cimentos como as argamassas com eles produzidas respeitavam as exigências regulamentares.

Com a realização deste trabalho foi possível produzir eco-cimentos com características mecânicas superiores ao CEM I 42,5R. A produção de clínquer a partir de resíduos de betão provou diminuir em 14 % as emissões diretas de CO₂, tendo sido obtidos valores superiores na produção de clínquer com substituição parcial e total de resíduos de pasta pura – 44 % e 57 %, respetivamente.

Os resultados obtidos comprovaram a viabilidade de utilizar resíduos de base cimentícia na produção de clínquer mais ecoeficiente. A aplicação do método descrito neste projeto na indústria cimenteira poderá permitir a redução das emissões de CO₂ e os resíduos associados à indústria de construção e demolição.

Palavras-chave:

Eco-clínquer; Eco-cimento; Emissões de CO₂; Resíduos de matriz cimentícia.

(página intencionalmente em branco)

Abstract

The construction sector is associated with high environmental impact, due to the high need of raw materials, the creation of waste products, and the emission of greenhouse gases. The cement industry is responsible for 7 % of anthropogenic CO₂ emissions, mostly from the calcination of the raw materials and the combustion of the fossil fuels during clinker production.

The present work aims to produce clinker with low CO₂ emissions, by substitution of the raw materials to another source of CaO. With that in mind, a reference clinker with similar physical, chemical, and mineralogical characteristics to commercial clinker was produced. After refinements of that production method, the eco-clinkers were produced, complementing this process with multiple analyses, ensuring that either the eco-cement or the mortars produced with them complied with the European cement standards.

With this work, it was possible to produce eco-cement with superior mechanical characteristics when compared to CEM I 42.5R. The production of clinker with cement paste provided from concrete waste proved to be able to reduce 14 % of the CO₂ emissions, with higher values being obtained with partial and total replacement of waste from pure paste – 44 % and 57 %, respectively.

The attained results proved the feasibility of using residues of cement-based materials in the production of eco-efficient clinker. The application of the method described in this project in the cement industry can allow not only the reduction of CO₂ emissions, but also the reuse of construction and demolition waste.

Key-words:

Eco-clinker; Eco-cement; CO₂ emissions; Cement-based waste.

(página intencionalmente em branco)

Índice

Agradecimentos.....	vi
Resumo	viii
Abstract.....	x
Índice	xii
Lista de Figuras	xvi
Lista de Tabelas	xviii
Lista de abreviaturas e símbolos.....	xx
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações gerais.....	1
1.2 Abordagem do problema e metodologia	2
1.3 Objetivos	2
1.4 Organização da dissertação	3
2 ESTADO DA ARTE.....	5
2.1 Contextualização.....	5
2.2 Processo de fabrico de cimento.....	7
2.3 Composição do clínquer	9
2.3.1 Reações químicas no forno e formação das fases	10
2.3.2 Influência dos constituintes minoritários.....	11
2.3.3 Análise de qualidade do clínquer.....	12
2.3.4 Propriedades do cimento anidro e hidratado	13
2.3.4.1 Gesso	13
2.3.4.2 Superfície específica e granulometria.....	14
2.3.4.3 Reações de hidratação.....	14
2.4 Processos para redução de emissão de CO ₂ associadas à produção de cimento	15
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
3.1 Introdução	18
3.2 Materiais.....	18
3.2.1 Matéria-prima para produção de clínquer de referência.....	18
3.2.2 Resíduos de betão e pasta	20
3.2.3 Gesso e cimento	22
3.3 Produção de clínquer	22
3.3.1 Formulação do cru	22
3.3.2 Clínques de baixo carbono com incorporação de resíduos.....	25
3.3.3 Produção do cru	26
3.3.4 Clinquerização	26
3.4 Moagem do clínquer e produção de cimento.....	27

3.5	Ensaio de caracterização do clínquer.....	28
3.5.1	Fluorescência de raios-X e composição química.....	29
3.5.2	Difração de raios-X.....	29
3.5.3	Ensaio de cal livre	29
3.6	Ensaio de caracterização do cimento	30
3.6.1	Caracterização química, mineralógica e física	30
3.6.2	Consistência de pasta e tempo de presa.....	31
3.6.3	Calorimetria isotérmica.....	31
3.6.4	Caracterização mecânica.....	32
3.7	Produção e caracterização de argamassas	32
3.7.1	Produção de argamassas.....	33
3.7.2	Caracterização no estado fresco.....	33
3.7.2.1	Ensaio de espalhamento.....	34
3.7.2.2	Massa volúmica fresca.....	34
3.7.2.3	Teor de vazios.....	34
3.7.3	Caracterização no estado endurecido.....	35
3.7.3.1	Resistência mecânica.....	35
3.7.3.2	Ensaio acelerado de carbonatação.....	36
3.7.3.3	Absorção capilar	36
3.7.3.4	Microscopia eletrónica de varrimento.....	37
3.7.3.5	Porosimetria por intrusão de mercúrio	38
3.8	Teor de carbono potencial.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1	Otimização da produção do clínquer de referência, KREF.....	39
4.1.1	Análise de CaO livre	39
4.1.2	Análise da evolução das fases mineralógicas	40
4.1.3	Análise química e mineralógica do KREF.....	42
4.2	Produção de eco-clínquer a partir de resíduos de pasta cimentícia	44
4.3	Produção de eco-clínquer a partir de resíduos separados de betão.....	48
4.4	Moagem do clínquer	50
4.5	Caracterização dos cimentos	51
4.6	Caracterização de pastas no estado fresco.....	53
4.7	Caracterização no estado endurecido de pastas com CREF.....	55
4.8	Caracterização de argamassas no estado fresco.....	56
4.9	Ensaio de calorimetria isotérmica.....	57
4.10	Resistência mecânica	60
4.11	Absorção capilar.....	63
4.12	Carbonatação.....	65

4.13	Microscopia eletrônica de varrimento	66
4.14	Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	67
4.15	Balanco de emissões de CO ₂ durante a clinquerização	68
5.	CONCLUSÕES.....	71
5.1.	Conclusões finais.....	72
5.2.	Desenvolvimentos futuros.....	74
	Referências bibliográficas.....	76
	ANEXOS.....	84

(página intencionalmente em branco)

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Processo de produção de cimento em fábrica. Adaptado de Moraes et al. (2020).....	8
Figura 3.1 - Amostras de calcário, marga, areia siliciosa e granalha, utilizadas na produção do KREF	19
Figura 3.2 - Moinho de Denver	20
Figura 3.3 - Britadeira de maxilas	21
Figura 3.4 - Máquina trituradora	21
Figura 3.5 - Moinho de rolos	21
Figura 3.6 – Moinho horizontal	21
Figura 3.7 – Prensagem para conformação da pastilha de clínquer	26
Figura 3.8 - Remoção da pastilha de clínquer após prensagem	26
Figura 3.9 - Pastilha de clínquer prensada	26
Figura 3.10 - Posicionamento de pastilha na mufla para posterior clinquerização	27
Figura 3.11 - Arrefecimento acelerado de clínquer com auxílio de ventilador.....	27
Figura 3.12 - Pastilha de clínquer após clinquerização.....	27
Figura 3.13 - Moinho de bolas PM 100	28
Figura 3.14 - Bolas metálicas utilizadas na moagem, com diâmetros de cerca 5, 8 e 16 mm	28
Figura 3.15 - Clínquer antes da moagem	28
Figura 3.16 – Clínquer após moagem.....	28
Figura 3.17 - Agitação magnética de clínquer para determinação de teor de CaO	30
Figura 3.18 - Ensaio de consistência de pasta - Vicat.....	31
Figura 3.19 - Ensaio de determinação de tempo de fim de presa - Vicat.....	31
Figura 3.20 – Equipamento utilizado para o ensaio de calorimetria isotérmica.....	32
Figura 3.21 - Canais e ampolas de referência e com pasta	32
Figura 3.22 - Misturadora utilizada na produção das argamassas.....	33
Figura 3.23 - Cura de provetes imediatamente após moldagem.....	33
Figura 3.24 - Realização do ensaio de espalhamento: preenchimento do cone (esquerda); compactação através da mesa de espalhamento (centro); espalhamento final (direita)	34
Figura 3.25 - Ensaio para a determinação de massa volúmica fresca da argamassa	34
Figura 3.26 - Ensaio de resistência mecânica em argamassas	36
Figura 3.27 - Prismas cortados aos 7 dias (à esquerda) e mantidos em câmara húmida (à direita)	36
Figura 3.28 - Ensaio de absorção capilar.....	37
Figura 4.1 - Relação entre a temperatura máxima de clinquerização e o teor de CaO livre no KREF	40
Figura 4.2 - Aspeto do clínquer K100RP tratado a 1450 °C, após a saída do forno e arrefecimento.....	45
Figura 4.3 - Aspeto do clínquer K100RP tratado a 1350 °C, após a saída do forno e arrefecimento.....	45
Figura 4.4 - Aspeto do clínquer KRP tratado a 1350 °C (esquerda), 1400 °C (centro) e 1450 °C (direita), após a saída do forno.....	47
Figura 4.5 - Aspeto do clínquer KRSB tratado a 1450 °C, após a saída do forno e arrefecimento.....	49

Figura 4.6 - Adesão do cimento às paredes da cuba de moagem (esquerda) e aglomeração das partículas de cimento (direita). Moagem a 400 rpm durante 20 minutos.....	51
Figura 4.7 - Tempo de presa de pastas de consistência normal com CEM I ou CREF com diferentes teores de gesso – CREF3.5, CREF5 e CREF6	53
Figura 4.8 - Evolução da resistência à compressão até 28 dias em pastas com CEM I ou CREF com diferentes teores de gesso – CREF0, CREF3.5, CREF5 e CREF6.....	55
Figura 4.9 - Massa volúmica no estado fresco de argamassas produzidas com CEM I, CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB	57
Figura 4.10 - Fluxo de calor de hidratação das pastas produzidas com CEM I, CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB: até 24 horas (à esquerda); até 7 dias (à direita)	58
Figura 4.11 - Calor de hidratação cumulativo das pastas produzidas com CEM I, CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB até aos 7 dias.....	58
Figura 4.12 - Evolução da resistência média à compressão, f_{cm} , até 90 dias. Argamassas com CEM I, CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB	60
Figura 4.13 - Evolução da resistência média à tração, f_{ctm} , até 28 dias. Argamassas com CREF, CRP1450, C100RP, CRSB e CEM I	60
Figura 4.14 - Relação entre a resistência média à compressão, f_{cm} , e a resistência média à tração, f_{ctm} , aos 2, 7 e 28 dias de idade.....	63
Figura 4.15 - Absorção capilar ao longo do tempo de argamassas com CEM I, CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB, ensaiadas aos 34 dias de idade	64
Figura 4.16 - Coeficientes de absorção capilar de argamassas com CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP, CRSB e CEM I, ensaiadas aos 34 dias de idade.....	65
Figura 4.17 - Profundidade de carbonatação, após carbonatação acelerada, aos 28 dias (à esquerda) e 90 dias (à direita) das argamassas com a) CEM I, b) CREF, c) CRSB, d) CRP1450, e) CRP1350 e f) C100RP	65
Figura 4.18 - Análise MEV das argamassas produzidas com: a) CEM I; b) CREF; c) CRSB. Ensaio realizado aos 28 dias de idade (análise a diferentes escalas).....	66
Figura 4.19 - Curvas de volume de intrusão diferencial versus diâmetro dos poros - análise PIM das argamassas produzidas com CEM I, CREF e CRSB. Ensaio realizado aos 28 dias de idade	67
Figura 4.20 - Curvas de volume de intrusão cumulativo versus diâmetro dos poros - análise PIM das argamassas produzidas com CEM I, CREF e CRSB. Ensaio realizado aos 28 dias de idade	68

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Composição química generalista de um clínquer (Taylor, 1997)	9
Tabela 2.2 – Fórmulas químicas e notação química abreviada das principais fases de um clínquer	9
Tabela 3.1 - Composição química das matérias-primas utilizadas no fabrico do clínquer e do gesso utilizado na produção do cimento.....	19
Tabela 3.2 - Propriedades físicas, químicas e mecânicas do CEM I 42,5	22
Tabela 3.3 - Intervalo de FSC, MS e MA considerados por diferentes autores (Krouer et al. 2020; Hewlett e Liska, 2019; Kwon et al., 2015; Galbenis e Tsimas, 2006; Taylor 1997; Ghosh, 1983) na produção de clínquer	23
Tabela 3.4 – Composição mineralógica de um clínquer, de acordo com Krouer et al. (2020), Hewlett e Liska (2019), Sverak et al. (2013), Stephan e Wistuba (2006), Varela e Vieira (2005), Young (2001), Taylor (1997), Gosh (1983)	24
Tabela 3.5 - Composições dos crus a utilizar na produção dos clínqueres do presente trabalho	25
Tabela 3.6 - Teor de carbono de cada matéria-prima e resíduos usados na produção dos clínqueres	38
Tabela 4.1 - Evolução das principais fases mineralógicas do clínquer de referência (KREF) para diferentes temperaturas de clinquerização	40
Tabela 4.2 - Curva de aquecimento final adotada na produção do KREF.....	42
Tabela 4.3 - Composição química do KREF determinada por FRX ou estimada teoricamente (KREFT), e parâmetros de formulação do clínquer	42
Tabela 4.4 - Composição mineralógica do KREF determinada por FRX ou estimada teoricamente (KREFT), e intervalo recomendado segundo a literatura.....	43
Tabela 4.5 - Composição química da pasta P45 e do cimento CEM I utilizado na sua produção	44
Tabela 4.6 - Composição mineralógica do K100RP determinada por DRX ou estimada por Bogue (K100RPT), para 1350 °C e 1450 °C de temperatura máxima	46
Tabela 4.7 - Composição mineralógica do KRP determinada por DRX ou estimada teoricamente (KRPT), para 1350 °C e 1450 °C de temperatura máxima	47
Tabela 4.8 - Composição mineralógica do KRSB determinada por FRX ou estimada teoricamente (KRSBT), para 1450 °C de temperatura máxima.....	49
Tabela 4.9 - Teor de gesso utilizado no clínquer de referência (KREF) e eco-clínqueres	50
Tabela 4.10 - Resíduos de peneiração acima de 45 µm do KRP, após diferentes condições de moagem	50
Tabela 4.11 - Caracterização química e física dos cimentos CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB	51
Tabela 4.12 - Composição mineralógica dos cimentos CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP, CRSB e CEM I	52
Tabela 4.13 - Relação a/c para a produção de pastas de consistência normal (CEM I e CREF com diferentes teores de gesso – CREFO, CREF3.5, CREF5 e CREF6).....	53
Tabela 4.14 - Consistência normal (CN) e tempos de início (IP) e fim de presa (FP) do CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB	54
Tabela 4.15 - Propriedades das argamassas no estado fresco, produzidas com CEM I, CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB	56

Tabela 4.16 - Resistência mecânica à compressão e tração, absorção capilar e resistência à carbonatação de argamassas produzidas com CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP, CRSB e CEM I	61
Tabela 4.17 - Parâmetros obtidos da análise PIM das argamassas produzidas com CEM I, CREF e CRSB. Ensaios realizados aos 28 dias de idade	68
Tabela 4.18 - Balanço global de emissões de CO ₂ após a clínquerização de KREF, K100RP, KRP e KRSB	70

Lista de abreviaturas e símbolos

Siglas e acrónimos

CCS	Técnica de captura e armazenamento de CO ₂
CP	Cimento Portland
DRX	Difração de raios-X
EcoHydb	Ligantes hidráulicos ecoeficientes produzidos a partir de resíduos de materiais cimentícios
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia
FCT-UNL	Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa
FSC	Fator de saturação de cal
FRX	Fluorescência de raios-X
GEE	Gases com efeito de estufa
GEOLAB/IST	Laboratório de Geociência e Geotecnologias do IST
IST	Instituto Superior Técnico
KRB	Clínquer com resíduos de betão
KREF	Clínquer de referência
KRP	Clínquer com resíduos de pasta
KRSB	Clínquer com resíduos de separação de betão
K100RP	Clínquer com 100 % pasta
LC	Laboratório de Construção
MA	Módulo de alumina
MEV	Microscopia eletrónica de varrimento
Microlab/IST	Laboratório de Microscopia Eletrónica do IST
MS	Módulo de sílica
NO _x	Óxidos de azoto
PIM	Porosimetria por intrusão de mercúrio
RC&D	Resíduos de construção e demolição
rpm	Rotações por minuto
a/c	Relação mássica água-cimento
f _{cm}	Valor médio da resistência à compressão
f _{cm,1d}	Valor médio da resistência à compressão a 1 dia
f _{cm,3d}	Valor médio da resistência à compressão aos 3 dias
f _{cm,7d}	Valor médio da resistência à compressão aos 7 dias
f _{cm,28d}	Valor médio da resistência à compressão aos 28 dias
f _{ctm}	Valor médio da resistência à flexão

Notação química abreviada das fases do cimento

C_3S (Ca_3SiO_5)	Silicato tricálcico
C_2S (Ca_2SiO_4)	Silicato dicálcico
C_3A ($Ca_3Al_2O_6$)	Aluminato tricálcico
C_4AF ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$)	Ferroaluminato tetracálcico

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

A indústria de construção tem evoluído para corresponder ao crescimento populacional e à urbanização global. No entanto, este setor é responsável não só pela emissão de gases nocivos para a atmosfera, como também é o maior responsável pelo consumo de recursos naturais não renováveis, exige grandes custos energéticos e origina resíduos de construção e demolição muitas vezes sem reaproveitamento (Norouzi *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2015). Consequentemente, tem um papel preponderante nos problemas do aquecimento global e das alterações climáticas.

O betão é o material mais produzido e utilizado na indústria da construção, em resultado das suas características de durabilidade, resistência mecânica e do baixo custo de produção (Belaïd, 2022; WBCSD, 2009). É a produção de cimento, mais especificamente de clínquer, a etapa com maior impacto ambiental, responsável por cerca de 80 % das emissões de dióxido de carbono (CO₂) em todo o processo de produção de betão (Bogas *et al.*, 2022; Letelier *et al.*, 2017). A indústria de cimento é considerada como a terceira maior indústria em termos de consumo energético e a segunda maior em termos de emissões de CO₂, correspondendo a 7 % das emissões globais de origem humana (SETIS, 2021; IEA, 2018).

O Parlamento Europeu estabeleceu a meta de diminuição das emissões de CO₂ em 55 % até 2030. O setor da indústria cimenteira tem um peso significativo nestas emissões, pelo que diversas abordagens têm vindo a ser desenvolvidas na tentativa de produzir cimentos mais ecoeficientes. Alternativas como a substituição por combustíveis menos ricos em carbono e o desenvolvimento de novas tecnologias aplicadas à produção têm-se apresentado insuficientes para atingir o fim pretendido (IEA, 2021a). Segundo a IEA (2021a) a alteração deste cenário está em 4 focos: continuação da procura da eficiência energética; alteração para combustíveis mais verdes; diminuição da intervenção do clínquer no cimento, por meio de adições minerais; avanços tecnológicos e de produção, como é o caso das técnicas de captura e armazenamento de CO₂, ou a incorporação de resíduos de matriz cimentícia hidratada na produção de clínquer. Este último método permite diminuir a intervenção das matérias-primas, passando os resíduos de matriz cimentícia a ser a fonte não carbonatada de CaO. Consequentemente, é possível diminuir as emissões de gases com efeito de estufa associadas à descarbonatação, processo este que implica cerca de 60 % das emissões diretas de CO₂ durante toda a produção de cimento (Zhutovsky e Shishkin, 2021; Kwon *et al.*, 2015).

Neste contexto, este trabalho pretende produzir argamassas mecanicamente competentes a partir de cimento mais ecoeficiente, utilizando como matéria-prima clínquer produzido de raiz incorporando resíduos de matriz cimentícia.

1.2 Abordagem do problema e metodologia

A abordagem seguida neste trabalho para fabricar clínqueres mais ecoeficientes passa pela utilização maximizada de matérias-primas alternativas que são também fonte de CaO, mas na forma não carbonatada. Deste modo, para produção de novos clínqueres o calcário natural foi parcial ou totalmente substituído por fração de pasta cimentícia existente em resíduos de betão.

Para tal, procedeu-se ao desenvolvimento, refinação e otimização da produção de clínquer em laboratório. A sua viabilidade foi estabelecida com base no teor de cal livre e na composição mineralógica obtidos, tendo-se de seguida analisado o método de moagem mais eficaz e a percentagem de gesso mais vantajosa. Os parâmetros determinados foram utilizados na produção do clínquer de referência e dos eco-clínqueres em estudo, posteriormente utilizados na produção de argamassas. Os eco-clínqueres produzidos foram validados através do desempenho mecânico das argamassas, em comparação com cimento Portland normal, e da avaliação da redução teórica de emissões de CO₂ alcançada.

Este trabalho está integrado numa linha de investigação que tem sido desenvolvida no IST - projeto de investigação PTDC/ECI-CON/28308/2017, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT). O projeto visa, entre outros objetivos, o fabrico de clínquer mais ecoeficiente a partir de resíduos de betão como matéria-prima.

1.3 Objetivos

O objetivo global deste trabalho é desenvolver argamassas mecanicamente competentes que incorporem a utilização de cimento ecoeficiente, a partir da produção de clínquer integrando resíduos cimentícios. Espera-se que a substituição de calcário natural por resíduos de fração cimentícia de betão tenha impacto direto na redução do consumo de matérias-primas naturais e na diminuição do nível de emissões de CO₂ associadas ao fabrico de cimento.

Para a prossecução deste objetivo é necessário alcançar os seguintes objetivos parciais:

- Obter em condições laboratoriais clínquer de referência (a partir de matérias-primas convencionais) comparável ao clínquer obtido industrialmente, nomeadamente com teor de cal livre e composição mineralógica adequados. Para tal, é necessário desenvolver, refinar e otimizar a produção de clínquer em laboratório, o que exige reproduzir em forno estático as condições da indústria em forno rotativo (nomeadamente as temperaturas máximas e as taxas de aquecimento);
- Determinar o método de moagem mais eficaz para fragmentação do clínquer de referência obtido e otimizar a percentagem de gesso a incorporar;
- Produzir *stock* de clínquer de referência, utilizando matérias-primas convencionais (CaCO₃) e os parâmetros experimentais estabelecidos anteriormente;

- Produzir eco-clínqueres adaptando o método desenvolvido para o clínquer de referência. Nos eco-clínqueres o CaCO_3 é substituído por resíduos de fração cimentícia resultantes de betão previamente sujeito a separação, traduzindo-se num processo com menor emissão de CO_2 ;
- Produzir argamassas utilizando os eco-clínqueres com desempenho mecânico no mínimo semelhante a cimentos Portland normais.

1.4 Organização da dissertação

A dissertação está dividida em 5 capítulos. No primeiro, apresenta-se uma breve introdução, a abordagem seguida e os objetivos pretendidos neste projeto. O capítulo 2 é destinado às razões pelas quais o tema deste projeto é importante, fazendo um breve enquadramento das implicações ambientais associadas à produção de cimento e betão. É também descrito o processo usual de produção de cimento e abordadas as principais características e comportamentos de um clínquer genérico. Por fim, apresentam-se alguns trabalhos já desenvolvidos neste âmbito de mitigar os efeitos poluentes, de acordo com a literatura existente. O capítulo 3 é reservado para a campanha experimental, onde se discriminam os procedimentos adotados e se descrevem os ensaios realizados. No capítulo 4 analisam-se os resultados referentes à produção dos clínqueres, e justificam-se as adaptações da campanha experimental. Apresentam-se também os resultados dos ensaios realizados às pastas e argamassas produzidas com os eco-cimentos. É ainda aferida, no mesmo capítulo, a diminuição teórica de CO_2 conseguida pela incorporação dos resíduos cimentícios em cada substituição. No capítulo 5 descrevem-se as conclusões alcançadas com o trabalho experimental e são ainda apresentadas algumas propostas que se consideram interessantes para desenvolver em investigações futuras. Por fim, indicam-se as referências bibliográficas de apoio e os anexos que se consideram pertinentes mencionados ao longo da extensão do trabalho.

(página intencionalmente em branco)

2 ESTADO DA ARTE

Neste capítulo faz-se um breve enquadramento da importância do tema, realçando o elevado impacto ambiental causados pela produção de cimento. Em seguida, é descrito o processo de fabrico do cimento e abordadas as principais características de um clínquer anidro e hidratado. Por fim, apresentam-se algumas estratégias já desenvolvidas por outros autores no âmbito da redução das emissões de gases com efeito de estufa (GEE) na indústria cimenteira.

2.1 Contextualização

O desenvolvimento da produção de cimento e o estudo das suas propriedades resultou na introdução de cimento Portland (CP) no final do século XIX, que potenciou a indústria da construção, tanto em quantidade como em qualidade. Desde então, a produção anual de cimento tem vindo a crescer continuamente. De facto, a produção anual global de cimento é atualmente 30 vezes maior do que em 1950, com especial evolução nos últimos 30 anos (Andrew, 2018). Advêm, no entanto, efeitos nefastos desta evolução, pois a produção de cimento envolve a utilização de recursos naturais não renováveis, tem um elevado custo energético e está ainda associada a emissão para a atmosfera de gases nocivos com efeito de estufa (Bogas *et al.*, 2022; Meyer, 2004; Worrell, 2001).

O cimento é um material inorgânico, finamente moído, composto por uma mistura complexa de fases minerais. Apresenta propriedades ligantes quando hidratado, ou seja, quando misturado com água forma-se uma pasta que, por reações de hidratação, endurece desenvolvendo propriedades mecânicas relevantes. Existem vários tipos de cimento, que diferem na introdução de aditivos, com o objetivo de potenciar propriedades específicas. O tipo de cimento mais utilizado na indústria da construção é o cimento Portland (Global Cement and Concrete Association, 2022). Estima-se que em 2020 foram produzidas globalmente cerca de 4,3 mil milhões de toneladas de cimento, onde cerca de metade foi usado para a produção de betão e o remanescente para produção de argamassas (de alvenaria e rebocos) e em produtos como blocos e telhas (Belaïd, 2022; IEA, 2021a).

O betão, em resultado das suas adequadas características mecânicas e facilidade de obtenção de recursos de produção, é um dos materiais mais usados mundialmente, pódio que mantém há já algumas décadas (Belaïd, 2022; Kurda *et al.*, 2020; IEA, 2018; WBCSD, 2009; WBCSD, 2002). Este material é o resultado da mistura de agregados grossos e finos, água e cimento, podendo ainda adicionar-se adjuvantes e/ou adições conforme o fim pretendido. Em 2020, foram produzidos globalmente cerca de 14 mil milhões de m³ de betão (Global Cement and Concrete Association, 2021). Sabendo que os agregados ocupam 60 a 75 % desse volume, o setor da construção é, por isso, grande consumidor de recursos naturais, ao qual se atribui atualmente cerca de 50 % do uso total de matérias-primas não renováveis (Wang *et al.*, 2021; Norouzi *et al.*, 2021).

Adicionalmente, estima-se que os resíduos inerentes às indústrias de construção e demolição (RC&D), de que resíduos de betão e de argamassas fazem parte, representem, em apenas 40 países, mais de 3 mil milhões de toneladas em 2012, com uma tendência crescente (Akhtar e Sarmah, 2018). Robayo-Salazar *et al.* (2017) atribuem aos RC&D 30 % dos resíduos sólidos produzidos globalmente, havendo ainda falta de soluções para a aumentar a eficácia da sua reciclagem e reaproveitamento.

É, no entanto, a indústria cimenteira que tem o maior impacto ambiental em termos de emissões de CO₂, com a libertação de cerca de 930 kg de CO₂/tonelada de cimento produzido (Li *et al.*, 2022). Como mencionado, em toda a produção do betão, mais de 80 % das emissões de CO₂ estão associadas à produção de cimento (Bogas *et al.*, 2022).

O clínquer, constituinte maioritário do cimento Portland, é obtido pela cozedura a altas temperaturas de uma mistura específica de matérias-primas (geralmente calcário e argila). É durante este processo que, devido à decomposição da calcite (CaCO₃) em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO₂), se libertam mais de 60 % das emissões de CO₂ associadas à produção de cimento. Os restantes 40 % são atribuídos às emissões relacionadas com a combustão na alimentação do forno (SETIS, 2021). A necessidade de se atingirem temperaturas entre 1300-1450 °C para garantir a formação dos compostos pretendidos durante a produção de clínquer requer elevada energia térmica. Os materiais comumente utilizados para o efeito são o coque de petróleo e o carvão, que, apesar de ricos em carbono, têm um elevado poder calorífico e baixo custo de aquisição (SETIS, 2021; Çankaya e Pekey, 2020). Em termos energéticos, é preciso ainda contabilizar a energia elétrica necessária para alimentar as britadeiras, os moinhos, o forno rotativo e outros equipamentos auxiliares durante a sua produção. Com isto, a indústria cimenteira é o terceiro maior sector em consumo energético, com 7 % da energia global consumida industrialmente, e o segundo maior sector em emissões de CO₂, representando cerca de 25 % das emissões de CO₂ globais a nível industrial (Juarez e Finnegan, 2021; IEA, 2018a)

Embora se observe uma redução de mais de 10 % nas emissões diretas de CO₂ na indústria cimenteira comparativamente com o ano de 1990, cada tonelada de cimento produzida conduz à libertação de quase 600 kg desse gás proveniente só da calcinação (IEA, 2021a). A produção anual global de cimento tem sido relativamente constante desde 2014, com uma subida de quase 5 % entre 2018 e 2020 (IEA, 2021a). A China é o responsável primário, contribuindo com mais de metade da produção global de cimento, o que corresponde a 2,4 mil milhões de toneladas, seguido da Índia, com 0,34 mil milhões de toneladas (IEA, 2021a). Em termos de energia térmica, o consumo por tonelada de clínquer diminuiu cerca de 25% desde 1990, tendo-se mantido praticamente constante nos últimos 5 anos, rodando os 3,4-3,5 GJ por tonelada de clínquer (IEA, 2021a; IEA, 2010). Esta redução deveu-se à introdução de novos processos e tecnologias durante a produção, mais especificamente à pré-calcinação dos materiais e o método de produção por via seca. Relativamente a energia elétrica, a produção atual de 1 tonelada de cimento requer cerca de 100 kWh, considerando os processos de produção e moagem mais eficientes atualmente usados na indústria (Pareek e Sankhla, 2021; Chinyama, 2011).

A exigência para corresponder ao crescimento dos países em vias de desenvolvimento preconiza ainda um aumento de 12-23 % na produção global de cimento até 2050. Neste cenário, estima-se que este aumento de produção esteja associado a cerca de mais 4 % de emissões diretas de CO₂ (IEA, 2018a).

Dos gases com efeito de estufa, é o dióxido de carbono o que mais contribui para o aquecimento global, correspondendo a cerca de 65 % das emissões totais (Bhattacharyya *et al.*, 2021). As emissões anuais de CO₂ tiveram um decréscimo sem precedente de cerca 5 % no ano de 2020, devido à epidemia mundial vivida que causou o confinamento e a diminuição de produção de várias indústrias (IEA, 2021b). No entanto, em 2021, as

emissões globais de CO₂ voltaram a subir culminando em 36,3 mil milhões de toneladas de CO₂ (IEA, 2022; Ritchie *et al.*, 2020). Pelas razões mencionadas, a indústria da construção tem um peso significativo nesta questão.

Para tentar combater estes problemas e evitar um aquecimento global superior a 1,5 °C, têm sido implementadas políticas a nível mundial que promovem vivamente a redução dos GEE. De acordo com o Regulamento (EU) 2021/1119 do Parlamento Europeu e do Conselho e transposto para a Lei nº 98/2021, existe agora a meta de reduzir em pelo menos 55 % as emissões de gases com efeito de estufa na União Europeia até 2030, em relação aos níveis registados em 1990. É, por isso, fundamental encontrar soluções que mitiguem as emissões de CO₂ durante a produção de cimento.

2.2 Processo de fabrico de cimento

O cimento é constituído por clínquer e adições. É a produção de clínquer que envolve uma elevada exigência térmica e que acarreta grandes custos de poluição ambiental. O clínquer é uma mistura de maioritariamente calcário e argila. O recurso a estas matérias-primas baseia-se na presença de cal (CaO), silicatos (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃) que, quando submetidos a uma temperatura de aproximadamente 1450 °C, reagem entre si formando os compostos que conferem as características de resistência do clínquer (WBCSD, 2009; Varela e Vieira, 2005; WBCSD, 2002; Taylor, 1997; Gosh, 1983).

Visto que o clínquer é composto por cerca de 80 % de calcário, as fábricas de cimento tendem a localizar-se perto de pedreiras. Com o recurso de explosivos, obtêm-se blocos de matéria-prima que são transportados para uma série de britadeiras, as quais os reduzem para tamanhos geralmente inferiores a 10 cm. Dependendo das características das pedreiras, são adicionadas outras matérias-primas para se obter a composição química semelhante à pretendida. O material é depois transportado para silos de armazenamento e pré-homogeneização, onde é empilhado em camadas horizontais. A máquina de extração, que remove a mistura por cortes verticais, causa a queda do material empilhado, homogeneizando-o (Varela e Vieira, 2005; Moir, 2003).

O material é depois submetido a uma moagem, normalmente recorrendo a moinhos de bolas ou a moinhos verticais, até se obter a granulometria desejada, tipicamente com 10-15 % resíduo no crivo 90 µm. A mistura (denominada cru ou farinha) é analisada e são feitos os ajustes finais na composição química, adicionando, conforme o pretendido, pequenas quantidades de geralmente granalha, areia e/ou bauxite. O cru é depois guardado em silos verticais de armazenamento, que garantem uma homogeneização da farinha (Del Strother, 2019; Moir, 2003)

Segue-se a introdução do cru na torre de ciclones, onde é aquecido sequencialmente até aproximadamente 900 °C. Esta torre é constituída por um conjunto de tremonhas onde a farinha troca calor com os gases de escape proveniente do forno rotativo (mencionado mais à frente). No topo da torre a temperatura ronda os 400 °C. Na base da torre, entre 800-900 °C, ocorre parte da calcinação do carbonato de cálcio (decomposição em óxido de cálcio e dióxido de carbono). O recurso a pré-calcinadores, antes da entrada no forno rotativo, é responsável por quase finalizar a calcinação do calcário, com cerca de 95 % do CaCO₃ decomposto. Esta decomposição traduz-se

na necessidade de cerca de 1.65-1.75 ton de cru para produzir 1 ton de clínquer (Del Strother, 2019; Worrell *et al.*, 2001).

O material segue depois para o forno rotativo – cilindro de aço com comprimento até 230 m e 4 m de diâmetro, que roda com velocidade entre 3 e 5 rpm. O forno é alimentado pela extremidade inferior, geralmente por combustíveis fósseis. A inclinação de 3-4° do forno permite que o material seja progressivamente sujeito a um aumento de temperatura, até ao máximo de cerca 1450 °C (Hökfors, 2014; Mikulčić *et al.*, 2012; WBCSD, 2009a).

À saída do forno, os nódulos de clínquer, com cerca de 3-20 mm de diâmetro, são arrefecidos rapidamente até uma temperatura que ronda os 200 °C. À entrada dos arrefecedores, o clínquer tem uma temperatura de cerca 1200 °C; este arrefecimento rápido evita que ocorra a reversão de reações químicas importantes (Mikulčić *et al.*, 2012; Taylor, 1997). O clínquer é então analisado relativamente à composição química, percentagem de cal livre e formação dos cristais (por microscopia).

O clínquer é depois misturado com gesso, cerca de 4-5 %, que tem como função regular a presa, e/ou outros aditivos, conforme as características que se pretendam. De seguida, o material é moído recorrendo a moinhos de bolas – cilindros verticais ou horizontais de aço, que contêm esferas do mesmo material, e que giram em torno do seu eixo. O moinho está equipado com um crivo, que segregada as partículas por dimensão. Enquanto as partículas não atingirem a dimensão desejada, vão sendo sempre sujeitas a mais ciclos no moinho. Esta avaliação é feita através de uma corrente de ar que tem a capacidade de direcionar as partículas mais finas (e, por isso, mais leves) para o separador, encaminhando as mais grossas novamente para o moinho. O produto final é novamente homogeneizado e o cimento é armazenado em silos. O cimento pode ser fornecido tanto a granel como em sacos (Taylor, 1997).

O processo descrito apresenta-se esquematizado na Figura 2.1.

Existem várias tecnologias para a produção de cimento: fornos de eixo vertical ou fornos rotativos, método (do cru) por via seca ou húmida, pré-calcinadores, entre outros. Atualmente, a prática mais eficiente desenvolvida é a anteriormente descrita, com recurso a um pré-calcinador e um forno rotativo por método de via seca (SETIS, 2021; Mikulčić *et al.*, 2012).

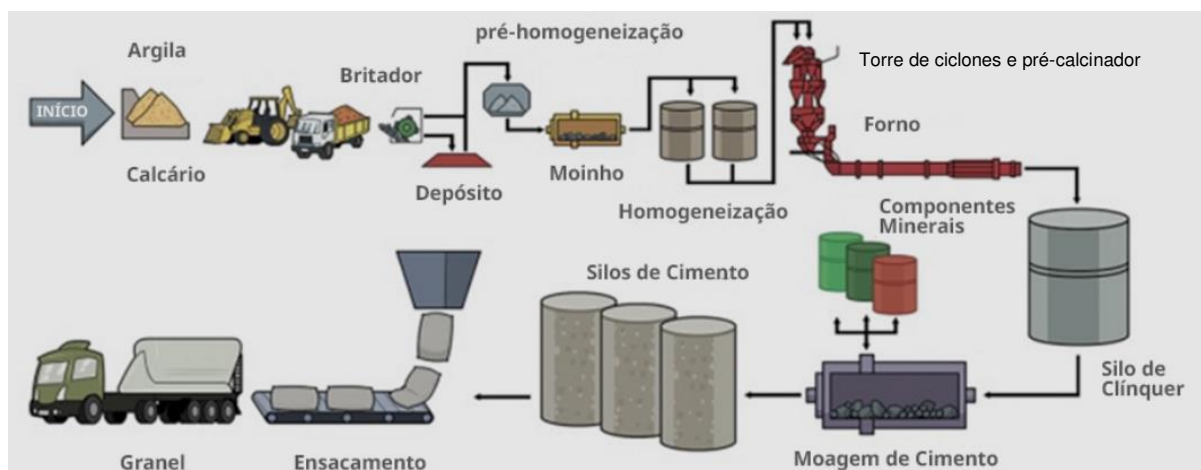


Figura 2.1 - Processo de produção de cimento em fábrica. Adaptado de Moraes *et al.* (2020)

2.3 Composição do clínquer

O clínquer é constituído maioritariamente por dois compostos, cal e sílica. Estes representam mais de 90 % do peso total, estando também presentes alumina e óxidos de ferro (Moir, 2003; Taylor, 1997). Outros componentes secundários incluem MgO, K₂O, Na₂O, SO₃, TiO₂ e Mn₂O₃, provenientes das impurezas das matérias-primas originais. Apresenta-se, na Tabela 2.1, a composição química típica de clínquer de acordo com Taylor (1997).

Tabela 2.1 - Composição química generalista de um clínquer (Taylor, 1997)

% em massa	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO+ SO ₃ + Na ₂ O eq	CaO livre
Taylor	67	22	5	3	3	<2

A composição química do clínquer pode ser determinada através da técnica de fluorescência de raios-X (FRX), descrita em 3.5.1. Não obstante, é também possível estimá-la com base na composição química do cru. O cru é logicamente formado pelos mesmo elementos químicos, mas com uma constituição em termos percentuais diferente. Isto deve-se ao facto de cada material, quando submetido a altas temperaturas, perder massa por volatilização (de água e/ou matéria orgânica), processo que se denomina por perda ao fogo (PF).

No entanto, a análise de qualidade de um clínquer é geralmente feita através da sua composição mineralógica. A presença dos quatro principais constituintes mencionados visa a formação de quatro compostos: silicato tricálcico (C₃S), silicato dicálcico (C₂S), aluminato tricálcico (C₃A) e ferroaluminato tetracálcico (C₄AF). Em termos percentuais o C₃S é o mais abundante, sendo responsável pela rápida hidratação e conseqüente resistência inicial do cimento. Em percentagens consideráveis está o C₂S, que contribui para a resistência mecânica em idades mais avançadas. Em menor concentração existe C₃A, que está relacionado com a presença de fase líquida durante o processo de clinquerização, e também com a rapidez de reação aquando é adicionada água. Contribui também uma elevada resistência a sulfatos. No clínquer está também presente C₄AF, responsável pela viscosidade da referida fase líquida (Moir, 2003; Taylor, 1997; Gosh, 1983). Apresentam-se na Tabela 2.2 as fórmulas químicas destes compostos e a sua abreviatura, adotada daqui em diante para facilidade de escrita.

Tabela 2.2 – Fórmulas químicas e notação química abreviada das principais fases de um clínquer

Fórmula química	Mineral	Abreviatura	Designação
(CaO) ₃ ·SiO ₂	Silicato tricálcico	C ₃ S	Alite
(CaO) ₂ ·SiO ₄	Silicato bicálcico	C ₂ S	Belite
(CaO) ₃ ·Al ₂ O ₃	Aluminato tricálcico	C ₃ A	Aluminato
(CaO) ₄ ·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	Ferro aluminato tetracálcico	C ₄ AF	Ferrite

2.3.1 Reações químicas no forno e formação das fases

Em seguida, descrevem-se resumidamente as principais reações químicas durante o processo de cozedura que culminam na formação das fases pretendidas.

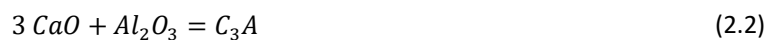
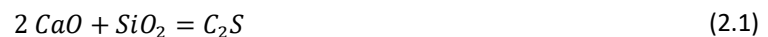
À entrada da torre de ciclones, e até se atingir uma temperatura de cerca 500 °C, toda a água presente no cru, livre e quimicamente combinada, é evaporada. Aumentando a temperatura até 700 °C, ocorre a decomposição dos silicatos de alumínio, processo também conhecido por desidroxilação. Entre 700 e 900 °C ocorre a decomposição dos carbonatos, dando origem a cal, CO₂ e MgO. A descarbonatação pode iniciar-se mais cedo, por volta dos 500-600 °C, caso o cru se apresente homogéneo, com a calcite bem misturada entre os outros constituintes, nomeadamente quartzo ou os produtos resultantes da decomposição dos minerais da argila (Moir, 2003; Taylor, 1997).

Por volta dos 900-1000 °C é atingida a calcinação completa das matérias-primas, correspondendo ao teor máximo de cal livre na mistura. Inicia-se a reação do óxido de cálcio com os silicatos, formando-se belite (Eq.(2.1)).

Entre 1000-1200 °C começa a formar-se C₃A e C₄AF (Eqs.(2.2)-(2.3)). Este é também o ponto de maior teor de C₂S.

Por volta de 1250 °C começa a formar-se C₃S, a partir do C₂S formado (Eq.(2.4)). Por volta de 1350-1400 °C cerca de 20 % do material (correspondendo maioritariamente ao C₃A e C₄AF formados) passa ao estado líquido, devido à presença de Fe₂O₃. A presença desta fase líquida promove a reação da belite com a cal livre, formando-se C₃S a uma taxa mais rápida.

Durante o arrefecimento, o líquido formado cristaliza, dando origem novamente aos minerais C₃A e C₄AF, em proporções não necessariamente iguais às iniciais. O arrefecimento deve ser rápido, até se atingirem temperaturas inferiores a 1200 °C, para evitar que a reação de formação de alite se inverta, formando novamente belite e CaO.



Mais uma vez, é a percentagem presente destes minerais que comprovam, entre outros fatores, a qualidade de um clínquer. Apresentam-se na Tabela 3.4 (3.3.1) as composições mineralógicas típicas de um clínquer de acordo com a literatura existente.

A formação destes minerais é afetada não só pelas condições do forno (temperaturas e taxas de aquecimento), como também pela composição química do cru (Del Strother, 2019; Taylor, 1997). A presença dos restantes constituintes minoritários podem potenciar ou inibir certas reações químicas, associando-se às fases cristalinas formadas (Staněk e Sulovský, 2002; Taylor, 1997).

Refere-se ainda que o C_3S e C_2S sofrem também transformações polimórficas. Brevemente, faz-se especial menção aos estados M1 e M3 associados ao C_3S que, por serem os mais comumente observados no clínquer comercial, se consideram mais importantes. M1 e M3, ambos de estrutura monocíclica, são os polimorfos mais estáveis da alite. O primeiro forma-se por volta dos 980-1000 °C, transformando-se, quando as condições são propícias, em M3 com a subida de temperatura (por volta dos 1100 °C), podendo esta reação ser invertida com a descida de temperatura (Taylor, 1983).

2.3.2 Influência dos constituintes minoritários

Como mencionado, a presença dos restantes constituintes, embora não perfaça 10 % da massa total da mistura, interfere na formação das fases que se pretendem e/ou nas propriedades hidratadas do cimento (Taylor, 1997). Apresentam-se em seguida alguns estudos descritos na literatura sobre a influência da presença de MgO e SO_3 , os constituintes minoritários mais comuns no clínquer (Zhou *et al.*, 2018). Os óxidos de metais alcalinos (Na_2O e K_2O) aparecerem geralmente associados a outros óxidos, de modo que a sua influência individual não é habitualmente reportada (Taylor, 1997).

O MgO influencia as propriedades do clínquer (capacidade de queima, formação de fases e tipos de cristais formados) e também as características do cimento hidratado (resistência mecânica e expansão volumétrica) (Song *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2014). Estes autores, em concordância com Zhang *et al.* (2015), reportam que uma percentagem adequada de MgO no cru diminui a temperatura de clínquerização e potencia a formação de alite, por aumento da quantidade de fase líquida. Staněk e Sulovský (2002) aliam a presença de MgO à formação de C_3S -M3. No entanto, Song *et al.* (2021), Taylor (1987) e Rehsi (1983) recomendam limitar até 3 % a presença deste elemento no cru. Isto porque para valores superiores o excesso de MgO não se associa aos outros minerais, permanecendo livre na forma de periclase que pode causar expansão volumétrica até 118 % quando hidratada.

A presença de SO_3 , por outro lado, tem tendência a estabilizar a belite, atrasando a formação de C_3S ; no limite (i.e., na ausência de MgO) pode mesmo impedir essa mesma reação (Staněk, 2016; Taylor, 1983). Observa-se, no entanto para a menor quantidade de alite formada, uma estabilização para minerais C_3S -M1 em detrimento do tipo M3 (Segata *et al.* 2019; Zhou *et al.*, 2018). O limite de SO_3 num cimento é de 3-4 %, para mitigar a possibilidade de formação de etringite, que também tem associada expansão volumétrica. Durante a produção de clínquer existe o problema acrescido da decomposição de SO_3 (em quantidades superiores a 2,5 %) em SO_2 durante a pré-calcinação. O SO_2 tem tendência a acumular-se nos ciclones superiores e pode inclusive criar bloqueios, prejudicando a restante produção. Este problema é ainda mais proeminente na presença de cloretos (Yamashita *et al.*, 2019; Taylor, 1983).

Tendo em conta que a presença destes constituintes provém essencialmente de impurezas presentes nas matérias-primas, nos sistemas reais estão tipicamente presentes todos os óxidos mencionados. Considerando esse o caso, Staněk e Sulovský (2002) mostram que os efeitos da presença de ambos os óxidos variam dependendo do rácio MgO/ SO_3 . Um rácio maior traduz-se na estabilização de polimorfos M3, enquanto o contrário preferencia M1. Segata *et al.* (2019) apresentam os mesmos resultados, acrescentando um aumento

na formação de belite. Staněk e Sulovský (2002) e Rossetto *et al.* (2022) demonstram a influência destes polimorfos no desenvolvimento de resistência mecânica, associando maiores rácios de M1/M3 como sendo favoráveis para o desempenho mecânico.

2.3.3 Análise de qualidade do clínquer

A formação das fases descritas ocorre durante o processo de clinquerização no forno rotativo. As taxas de aquecimento e a temperatura máxima de clinquerização, combinadas com a composição do cru, influenciam a formação destes minerais e, por isso, são etapas controladas (Hewlett *et al.*, 2019; Taylor, 1997).

A qualidade do clínquer é geralmente analisada pela sua composição mineralógica. Esta composição pode ser obtida pelo ensaio de difração de raios-X (DRX), mencionado em 3.5.2. Associado ao refinamento de *Rietveld*, o DRX apresenta resultados fiáveis sobre a quantidade das fases cristalinas presentes e a sua estrutura cristalina (Le Saoût *et al.*, 2011).

No entanto, a composição mineralógica pode também ser estimada com base na composição química do clínquer. O método expedito mais utilizado é através das equações de Bogue (Eqs.(4.1)-(4,5), 4.1.3)). Esta composição potencial deve servir de base e não assumida como verdadeira. De facto, conforme reportado por vários autores (Shim *et al.*, 2021; Hewlett e Liska, 2019; Schepper *et al.*, 2013; Le Saoût *et al.*, 2011; Aldridge, 1982), este cálculo teórico apresenta vários erros associados, tendendo a gerar valores superiores de C_2S e inferiores de C_3S em comparação com a percentagem real destes minerais quantificada por DRX/*Rietveld*. Em relação a C_3A e C_4AF , os estudos dos mesmos autores divergem, não havendo unanimidade em relação a como as equações de Bogue diminuem ou exageram a sua presença. É, por sua vez, consensual que os erros associados se devem ao facto de as equações de Bogue terem em consideração apenas os 4 óxidos principais, assumindo condições de clinquerização utópicas, onde os minerais formados se apresentam em forma pura (Stutzman *et al.* 2010; Taylor, 1997). Para mais, estas equações desprezam a participação dos restantes óxidos, que, segundo Bogue (1929), não participam ativamente na formação das fases.

Existem, no entanto, outros parâmetros que também ditam a qualidade de um clínquer - o fator de saturação de cal (FSC), o módulo de sílica (MS) e o módulo de alumina (MA), que traduzem as relações mássicas entre os principais óxidos presentes (Eqs.(2.5)-(2.7)). Estes parâmetros são geralmente definidos na preparação do cru nas indústrias cimenteiras e servem como que um controlo de qualidade da mistura pré-queima (Elmrabet *et al.*, 2021; Hewlett e Liska, 2019). Apresentam-se na Tabela 3.3 (3.3.1) os intervalos sugeridos por vários autores na literatura.

O módulo de sílica representa o rácio entre o material sólido (silicatos) e o que se funde (aluminatos) durante o processo de clinquerização. Valores superiores de MS são propícios à formação de C_3S e C_2S , mas associados a uma menor capacidade de queima (pela menor presença de elementos fundentes). Tornam, pela maior presença de silicatos cálcicos, mais difícil a moagem do clínquer. Por outro lado, valores mais baixos de MS traduzem temperaturas inferiores de clinquerização pelo aumento de fase líquida (Elmarabet *et al.*, 2021; Hewlett e Liska, 2019). O módulo de alumina descreve o rácio entre aluminatos e ferrite, e determina a viscosidade da fase

líquida. MA superiores potenciam a viscosidade da fase líquida, dificultando a formação de C₃S. Valores inferiores levam à produção de mais C₄AF (Hewlett e Liska, 2019). O fator de saturação de cal indica a quantidade de cal presente perante os restantes óxidos. Visa-se que este fator seja próximo da unidade, de modo que se garanta que existe cal suficiente para formar os compostos pretendidos (C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF). Valores inferiores à unidade estão associados a clínqueres de menor teor de C₃S. Valores superiores à unidade implicam mais formação de C₃S e temperaturas maiores de clínquerização, associados à inevitável presença de cal livre (Elmarabet *et al.*, 2021; Hewlett e Liska, 2019; Moir, 2003).

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2.5)$$

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (2.6)$$

$$FSC = 100 \times \frac{CaO}{2,8 \times SiO_2 + 1,18 \times Al_2O_3 + 0,65 \times Fe_2O_3} \quad (2.7)$$

Outro fator importante na composição do clínquer é a concentração de cal livre, que representa toda a cal não combinada no clínquer. A presença de cal no estado livre ocorre durante o processo de clínquerização e depende da homogeneização e composição inicial do cru, e dos tempos e temperaturas de queima (Elmarabet *et al.*, 2021; Mtarfi *et al.*, 2017; Sobral, 2015; Taylor, 1983). A literatura (Hewlett e Liska, 2019; Schepper *et al.* 2013; Moir, 2003; Taylor, 1997; Ghosh, 1983) descreve consensualmente o valor máximo aceitável de 2 % de percentagem de cal livre, de maneira que este óxido não afete as características do cimento endurecido. A razão pela qual é importante que esse valor seja cumprido é não só devido ao facto de diminuir a capacidade mecânica do cimento, mas também porque pode criar expansão volumétrica na matriz cimentícia quando endurecido por formação de etringite (Hassan *et al.*, 2021; Mtarfi *et al.*, 2017).

2.3.4 Propriedades do cimento anidro e hidratado

Apresentam-se agora brevemente algumas das características pertinentes para melhor compreensão do estudo do clínquer. Aborda-se a influência do gesso, da superfície específica, da granulometria das partículas e as reações de hidratação no cimento.

2.3.4.1 Gesso

Como mencionado, o C₃A tem como característica reagir rapidamente quando em contacto com a água, o que pode conduzir a uma presa rápida do cimento não desejável. A adição de sulfatos (normalmente gesso) durante o processo de moagem do clínquer tem como objetivo atrasar esta reação. Os sulfatos dissociam-se quando em contacto com água, fornecendo aniões que reagem com o C₃A formando etringite. Este mineral funciona como uma “camada” de proteção nas moléculas de C₃A que as impede de reagir com a água. Essa “camada” vai sendo progressivamente consumida, retardando a hidratação do C₃A e o começo de presa (Quennoz e Scrivener, 2012). A adição de gesso tem, por isso, um papel fundamental na produção de cimento, não só para regular a presa,

como também para facilitar a moagem do cimento e, em percentagens ideais, potenciar a resistência mecânica do cimento endurecido (Abdelrahman e Aboud, 2021; Mohammed e Safiullah, 2018; Onat *et al.*, 2016).

Como mencionado, segundo a norma EN 197-1, o teor de sulfatos está limitado dependendo do tipo de cimento para evitar a formação de etringite que pode causar expansões volumétricas.

2.3.4.2 Superfície específica e granulometria

É desejável área superficial específica do cimento superior a $2150 \text{ cm}^2/\text{g}$ para garantir reatividade homogênea da mistura quando adicionada água (Sverak *et al.*, 2013). Maiores superfícies específicas aceleram a velocidade de hidratação, dando origem a microestruturas mais densas e consequentemente mais resistentes (Korouzhdeh e Eskandari-Naddaf, 2022). Nos cimentos Portland normais a área superficial específica varia entre $3000\text{-}4000 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Segundo Taylor (1983), também a distribuição granulométrica das partículas afeta a velocidade de hidratação e consequentemente a resistência mecânica do cimento hidratado. Deve garantir-se que cerca de 90 % das partículas passam no peneiro de $90 \mu\text{m}$, garantindo que a maioria das partículas têm distribuição de tamanho entre 3 e $35 \mu\text{m}$. Partículas inferiores a $2 \mu\text{m}$ devem ser evitadas (preferencialmente $< 4 \%$), visto que têm presa muito rápida e podem causar perda de resistência mecânica em idades mais avançadas. Para mais, exigem um maior gasto energético na moagem e podem causar aglomeração entre si quando ensacadas. Também outras propriedades, como o calor de hidratação, a porosidade, a retração e a microestrutura da pasta, são afetadas pela distribuição da granulometria das partículas (Zhang *et al.*, 2011).

2.3.4.3 Reações de hidratação

A hidratação do cimento origina a formação de três produtos de reação principais: silicatos de cálcio hidratado (gel-CSH), hidróxidos de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (portlandite) e sulfoaluminatos de cálcio hidratados (etringite). É o gel-CSH formado que confere as características mecânicas e de durabilidade típicas dos materiais cimentícios. Estas reações são processos exotérmicos, em que o calor libertado depende, entre outros aspetos, da mineralogia e da superfície específica do cimento anidro. Cimentos com superfícies específicas elevadas e maiores teores de C_3A e de C_3S estão associados a calor de hidratação mais elevado (Novotný *et al.*, 2016).

São distinguíveis quatro etapas de libertação de calor durante a hidratação de um cimento. A primeira, designada período de pré-indução, caracteriza-se pela libertação de calor associado à hidratação inicial de C_3A com o gesso à superfície das partículas e dura poucos minutos. É acompanhada por um decréscimo rápido do calor libertado, o que dá início à segunda etapa. Nesta, designada período de indução ou dormente, praticamente não ocorrem reações, e dura algumas horas. Segue-se a etapa de aceleração, onde aumenta rapidamente a taxa de libertação de calor, associada maioritariamente à hidratação do C_3S e formação de CSH e CH. Este ponto corresponde ao início de presa; o fim de presa é atingido ainda nesta etapa. Atingido o pico máximo de libertação de calor, que corresponde à reatividade máxima de hidratação, a curva entra no 4º período, chamado pós-aceleração, onde a quantidade de calor libertada decresce gradualmente, podendo observar-se outra subida ao longo do tempo,

designada ombro. O ombro corresponde ao ponto em que o gesso é consumido e ocorre nova hidratação do C₃A (Ramachandran *et al.*, 2002).

2.4 Processos para redução de emissão de CO₂ associadas à produção de cimento

Como mencionado, foi estabelecida a meta de diminuir a nível europeu as emissões de gases com efeito de estufa em 55 % até 2030. Visando a diminuição das emissões de dióxido de carbono para a atmosfera, a comunidade cimenteira procura então alternativas mais verdes na produção de cimento.

Parte do problema das elevadas emissões de CO₂ durante a produção de cimento vem da exigente necessidade energética para garantir as elevadas temperaturas necessárias no forno e moagens eficientes. Um dos métodos que se provou mais ecológico e é atualmente o mais adotado é a produção de clínquer por via seca. O método por via húmida consiste na mistura do cru com água antes da ida para o forno. Embora esta via facilite a homogeneização e moagem do cru, está associada a maior consumo de combustíveis para alimentação do forno e consequentes emissões de CO₂. Esta aplicação caiu assim em desuso e foi substituída pela produção por via seca, possível devido à introdução de métodos inovadores e mais eficientes de homogeneização. A via seca está assim associada a um aumento de eficiência energética em 32 % (Sousa e Bogas, 2021; Worrell *et al.*, 2001; Taylor, 1997).

Outra tecnologia já implementada em algumas fábricas é o recurso a pré-calcinadores, posicionados após a torre de ciclones e antes do forno rotativo. A instalação destes equipamentos está associada a uma diminuição do consumo de energia por exigir menores temperaturas, requerer fornos rotativos de menor comprimento e corresponder a menor emissão de NO_x (Mikulčič *et al.*, 2012; Worrell *et al.*, 2001).

A implementação destas duas tecnologias inovadoras e mais eficientes tem sido globalmente adotada, estando associada a uma eficiência energética de 63 % (Scrivener *et al.*, 2018). Assim, segundo o mesmo autor, o sistema forno rotativo, associado ao método de via seca e com recurso a pré-calcinadores é a tecnologia mais eficiente termicamente usada à escala industrial. O autor reporta ainda que a alteração para estes sistemas mais avançados, em termos de redução de emissões de CO₂, apesar de vantajosa, é pouco participativa para a meta definida.

Ainda durante a produção, a utilização de combustíveis fósseis na alimentação do forno tem vindo a decrescer. O recurso a combustíveis menos poluentes, como a biomassa e resíduos com elevado poder calorífero, atingiu 50 % da energia total térmica usada na indústria do cimento na UE em 2019, traduzindo-se numa redução de 22,7 milhões de toneladas de CO₂ evitados para a atmosfera (Cembureau, 2021).

Outra alternativa reside na diminuição do rácio de clínquer no cimento, contrariando com a situação atual, em que o rácio tem vindo a aumentar desde 2015, culminando no valor de 0,72 em 2020 (IEA, 2021a). No entanto, a incorporação de adições minerais, como *filler* calcário, pozolanas, cinzas volantes e escórias de alto forno podem diminuir a intervenção do clínquer até 50 % (Sousa e Bogas, 2021). As adições com origem em resíduos industriais, como é o caso de cinzas volantes, a sílica de fumo e a escória de alto forno, têm ainda associada a vantagem da sua reutilização e reaproveitamento em cimento evitar a sua deposição em aterro (WBCSD, 2015).

Todas estas opções, apesar de mais vantajosas ecologicamente, não são por si só suficientes para atingir a redução imposta definida. Para a indústria cimenteira, a solução está de facto na evolução da tecnologia de captura e armazenamento de carbono (*CO₂ capture and storage*, CCS) combinada com a produção de clínquer mais verde (SETIS, 2021; Imbabi *et al.*, 2012). Os métodos CCS atualmente em estudo armazenam o CO₂ capturado em formações geológicas profundas ou fazem-no reagir com óxidos metálicos para produzir carbonatados estáveis. Estas técnicas têm, por outro lado, um elevado custo associado aos equipamentos de captura e um aumento de 25 % de energia necessária, comparando com um sistema convencional (Shah *et al.*, 2022; Poudyal e Adhikari, 2021; Scrivener *et al.*, 2018).

Novas investigações têm sido desenvolvidas no âmbito da reciclagem de resíduos de materiais cimentícios na produção de cimento. Zhutovsky e Shishkin (2021) comprovaram a viabilidade de converter pastas cimentícias hidratadas em clínquer, através de processos de termoativação. Carriço *et al.* (2021) produziram betão com 100% cimento reciclado termoativado obtido de resíduos de pasta pura e provaram que, comparando com um betão de referência com o mesmo a/c, a resistência mecânica foi pouco afetada – cerca de 17% inferior. Schepper *et al.* (2013), por outro lado, produziram betão que apresentasse uma composição química semelhante à de um clínquer, testando a possibilidade de produzir clínquer a partir desse betão, sem ajustes na composição. Os autores comprovaram que este processo é possível, confirmando a presença de todas as fases minerais comuns durante a produção, mas em percentagens ainda não cumpridoras da literatura. Assim, comprovada a exequibilidade de reverter matrizes cimentícias hidratadas em clínquer, torna-se possível a reciclagem mais eficaz do betão, reutilizando não só os agregados. A reincorporação de agregados reciclados em betões novos é já uma prática, permitindo não só reduzir a produção de RC&D como diminuir o consumo de recursos naturais (Singh *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2019; Ahn *et al.*, 2001). São usualmente utilizados os agregados grossos (por terem menor quantidade de pasta cimentícia aderida em comparação com as frações mais finas), em proporções até 30 % de substituição, sem afetar significativamente as propriedades mecânicas do betão (Gastaldi *et al.*, 2015; James *et al.*, 2011; Shui *et al.*, 2008). A redução em emissões GEE é, por outro lado, pouco significativa, visto o problema assentar principalmente na produção de cimento.

Em relação à obtenção da matriz cimentícia, salienta-se o método de separação patenteado por Bogas (2022) e desenvolvido por Hu (2019), que atingiu a fração de pasta cimentícia proveniente de betão com pureza de 76 % de cimento hidratado e uma contaminação de apenas 24 % de agregado. Para além da possibilidade de reaproveitamento dos agregados mais finos por menor contaminação, esta técnica inovadora permitiu ultrapassar barreiras importantes para avançar com uma reciclagem mais eficaz do betão, de fácil implementação na indústria e com baixo consumo energético (Hu, 2019). Assim, a incorporação destes resíduos na matéria-prima na produção de clínquer prevê uma redução nas emissões de CO₂, por substituir parte do calcário por uma fonte de CaO não carbonatada, além do decréscimo do problema dos RC&D.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No presente capítulo apresenta-se o plano experimental seguido no trabalho, tendo por base os objetivos definidos no capítulo 1. Conforme referido, a ideia passa pela utilização maximizada de resíduos de materiais de base cimentícia como matéria-prima no fabrico de clínquer mais ecoeficientes. Pretende-se que a substituição de calcário natural por resíduos de betão tenha impacto direto na redução do consumo de matérias-primas naturais e na diminuição do nível de emissões de CO₂ associados ao fabrico de cimento. Este último objetivo deverá ser conseguido pela substituição de parte do calcário (CaCO₃) natural por materiais alternativos que também sejam fonte de CaO, mas na forma não carbonatada, como é o exemplo da fração de pasta cimentícia dos resíduos de betão. Tal como explicado no capítulo 2, isso irá reduzir o nível de emissões globais de CO₂ por redução da parcela de descarbonatação, responsável por mais de 60 % destas emissões durante o processo (SETIS, 2021).

Desse modo, foi então definida uma campanha experimental dividida em 3 fases essenciais: caracterização e seleção de matérias-primas e formulação do clínquer; definição e refinamento do processo de produção do clínquer; produção e caracterização de novos cimentos e sua incorporação em argamassas. As primeiras fases foram demoradas, visto que não existia experiência prévia de produção laboratorial de clínquer no departamento de engenharia civil do IST. A eficiência dos clínqueres produzidos foi avaliada através da sua composição mineralógica e das características no estado fresco e endurecido das argamassas com ele produzidas. Para efeitos de comparação, foi considerado um clínquer de referência produzido apenas com matérias-primas naturais, sem incorporação de resíduos na sua constituição. A produção dos clínqueres mais ecoeficientes foi ainda acompanhada de uma análise teórica da redução das emissões de dióxido de carbono face ao clínquer de referência.

A campanha experimental foi maioritariamente desenvolvida no Laboratório de Construção (LC) do departamento de engenharia civil do Instituto Superior Técnico (IST), bem como no Laboratório de Geociência e Geotecnologias (GEOLAB) (britagens e moagens) e no laboratório de Processamento de Materiais e Tratamento Térmico (processamento térmico) da mesma instituição. Os ensaios de caracterização química e mineralógica foram realizados no laboratório de materiais da empresa SECIL em Outão, Setúbal, que colaborou com o IST na realização deste trabalho. A investigação realizada está inserida no projeto PTDC/ECI-CON/28308/2017 da FCT, denominado *Eco-efficient hydraulic binders produced from waste cement-based materials* (Ligantes hidráulicos ecoeficientes produzidos a partir de resíduos de materiais cimentícios) - *EcoHydb*, que almeja a produção de cimento reciclado com baixo teor de carbono a partir de betão reativado termicamente bem como o fabrico de clínquer mais ecoeficiente a partir de resíduos de betão, sendo o principal foco deste trabalho. Nos próximos pontos apresenta-se a campanha experimental realizada, descrevendo-se a metodologia e os ensaios considerados nas 3 fases referidas do trabalho.

3.1 Introdução

Como referido, a campanha experimental foi desenvolvida em 3 fases essenciais, de modo a se atingir o objetivo principal de se produzir um clínquer mais ecoeficiente a partir de resíduos de betão. Numa primeira fase, procedeu-se à caracterização e seleção das matérias-primas, bem como à formulação dos clínqueres a produzir em laboratório. Os materiais foram selecionados tendo em consideração as matérias-primas usualmente consideradas no fabrico de cimento Portland, a que se acrescentou, de forma inovadora, resíduos de betão. A formulação foi estabelecida tendo por base clínqueres de referência definidos em colaboração com a empresa SECIL e a aplicação de análises multicritério apoiadas em parâmetros de composição estabelecidos na literatura. Nesta etapa foram definidos clínqueres a produzir com incorporação total (K100RP) ou parcial (KRP) de resíduos de pasta pura cimentícia artificial, bem como resíduos de fração cimentícia resultantes de betão previamente sujeito a separação (KRSB), de acordo com um método recentemente desenvolvido e patenteado no âmbito do projeto *EcoHydb*. A incorporação direta de resíduos de betão (KRB) foi apenas considerada do ponto de vista teórico, visto que o elevado teor de agregado nestes resíduos não permite reduzir de forma significativa o nível de emissões de CO₂. Para efeitos de comparação, e como base de partida para a otimização do processo de fabrico de clínquer em laboratório, foi também produzido um clínquer de referência (KREF), representativo de um clínquer industrial corrente. O KREF foi o ponto de partida para o desenvolvimento de clínquer a partir da incorporação de resíduos.

Numa fase posterior, procedeu-se à otimização do processo de produção dos respetivos clínqueres. Como referido, este estudo foi iniciado a partir do clínquer de referência, tendo-se ajustado o procedimento de fabrico em função das propriedades finais pretendidas (preparação do cru, processo de moldagem e prensagem do cru em forma de pastilha; curva térmica, temperatura máxima de clinquerização, arrefecimento; moagem). Esta foi uma fase de afinamento bastante demorada do trabalho, visto que a produção de clínquer em laboratório, em fornos estáticos, envolve diferentes cinéticas e condições de reação das verificadas no processo industrial. Isso é agravado pelo facto de o processo de clinquerização em laboratório ser bastante demorado e de baixo rendimento. Após esta etapa procedeu-se à produção dos diferentes tipos de cimentos, envolvendo a moagem dos clínqueres e a adição de gesso, seguido da sua caracterização química, física e mecânica. Finalmente, foram produzidas e caracterizadas no estado fresco e endurecido argamassas com incorporação dos respetivos cimentos, visando validar a viabilidade dos novos cimentos de maior ecoeficiência propostos. Nesta fase, para melhor avaliação dos novos cimentos produzidos, foram também consideradas argamassas de igual composição produzidas com cimento Portland normal (CPN) corrente.

3.2 Materiais

3.2.1 Matéria-prima para produção de clínquer de referência

Para a produção do clínquer de referência, KREF, foi utilizada como matéria-prima os mesmos materiais maioritários usualmente considerados na indústria cimenteira nacional, nomeadamente marga, calcário, areia

siliciosa e granalha de aço (Figura 3.1). Estas matérias-primas foram cedidas pela empresa SECIL, no âmbito do projeto *EcoHydb*.

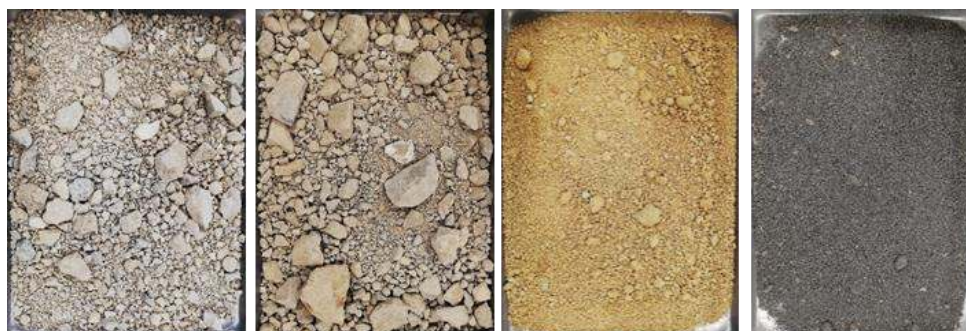


Figura 3.1 - Amostras de calcário, marga, areia siliciosa e granalha, utilizadas na produção do KREF

Na Tabela 3.1 resume-se a composição química média destes materiais, determinada pelo ensaio de fluorescência de raios-X (FRX) pela empresa SECIL, a partir da recolha de pelo menos duas amostras por matéria-prima. O calcário é a principal fonte de óxido de cálcio (CaO), que é o constituinte maioritário do clínquer. A marga contribui essencialmente com CaO, SiO₂ e Al₂O₃, enquanto a areia tem por objetivo corrigir o défice de SiO₂ no clínquer. A granalha permite ajustar o teor de Fe, contribuindo ainda de forma relevante com SiO₂. Assim, a partir destas matérias-primas é possível satisfazer as necessidades de composição química do clínquer, conforme abordado em 3.3.

Tabela 3.1 - Composição química das matérias-primas utilizadas no fabrico do clínquer e do gesso utilizado na produção do cimento

% em massa	Marga	Calcário	Areia	Granalha	RP	RSB	RB	Gesso
SiO ₂	11,33	4,07	90,15	27,60	17,55	25,46	32,63	1,40
Al ₂ O ₃	4,52	1,60	5,39	3,06	4,45	4,12	2,65	0,45
Fe ₂ O ₃	2,43	1,00	1,87	53,88	2,41	2,09	1,13	0,21
CaO	43,11	51,14	0,11	2,00	49,79	43,66	36,28	42,60
MgO	1,61	0,64	-	0,93	1,36	1,10	0,58	1,00
K ₂ O	0,48	0,24	2,02	0,78	0,28	0,49	0,74	0,09
Na ₂ O	-	-	-	-	0,31	0,24	0,03	-
SO ₃	0,37	0,21	-	-	2,84	2,17	0,59	52,43
TiO ₂	0,31	0,11	-	0,29	0,27	-	-	0,02
P ₂ O ₅	0,02	0,03	-	0,04	0,03	-	-	-
SrO	0,05	0,03	-	-	-	-	-	-
Mn ₂ O ₃	0,06	0,06	-	-	-	-	-	-
Cl	-	-	-	0,19	0,05	-	-	-
PF	36,74	40,26	1,23	3,00	20,9	20,5	24,3	-

Antes de serem utilizadas na produção de clínquer, as várias matérias-primas foram moídas de modo a apresentarem dimensão máxima inferior a cerca de 150 µm. Para tal, recorreu-se ao moinho de Denver (Figura 3.2). A moagem demorou cerca de 30 min, exceto para a areia, que demorou 60 min. O maior tempo considerado para a areia visou a obtenção de uma finura inferior a 45 µm, conforme é recomendado na fabricação do clínquer (Whitehead, 2020; Krour *et al.*, 2020; Hewlett e Liska, 2019; Ghosh, 1983; Taylor, 1997). No moinho, considerou-

se um rácio de material/bolas de 1:5, de modo a maximizar a eficiência de moagem do processo. De referir ainda que dado que o calcário e a marga foram fornecidos com granulometria muito grosseira, houve necessidade de submetê-los a uma ação prévia de britagem e moagem, por recurso aos equipamentos indicados em 3.2.2. Após moagem, os materiais foram secos em estufa a cerca de 80 °C e selados em sacos até à data da sua utilização.



Figura 3.2 - Moinho de Denver

3.2.2 Resíduos de betão e pasta

No presente trabalho, os resíduos de betão ou pasta cimentícia foram produzidos previamente em laboratório, de modo a permitir um melhor controlo da sua composição. As pastas de origem foram produzidas com a/c de 0,45 (P45) e os betões com a/c de 0,55 (B55), permitindo condições adequadas de aplicabilidade e manuseamento, sem ocorrência de segregação ou exsudação. Foi utilizado para estas produções CEM I 42,5R, cujas propriedades são apresentadas na Tabela 3.2. Os betões, mais representativos dos resíduos obtidos na construção, deverão ser posteriormente moídos e separados, de modo a recuperar a fração cimentícia, que, como se referiu, é a principal fonte de cálcio não carbonatado. Esta tarefa é demorada, devido à exigência de separação da amostra, e a quantidade de fração cimentícia recuperada ser reduzida, visto que esta ocupa menos de 20 % do volume de betão. Assim, optou-se por produzir resíduos a partir de pastas puras de cimento, permitindo atingir condições máximas de rendimento e reduzir de forma significativa o tempo afeto à obtenção de resíduos de cimento hidratado.

Assim, estudou-se a melhor forma de otimizar a incorporação de resíduos de materiais de base cimentícia no cru, sem prejudicar o seu desempenho final face aos clínqueres correntes. Como referido, neste estudo foi considerada a incorporação dos resíduos RP (de pasta pura) e RB (de betão). Para além destes resíduos, analisou-se a incorporação de um novo tipo de resíduo resultante da separação prévia dos resíduos de betão, por aplicação do método recentemente patenteado por Bogas (2022), no âmbito do projeto *EcoHydb*, em que este trabalho também se insere. De acordo com o estudo de base da patente, realizado por Hu (2019) e continuado por Carriço *et al.* (2021), aplicando o método inovador de separação foi possível atingir frações cimentícias separadas com cerca de 76 % de cimento hidratado e apenas 24 % de contaminação de agregado, do qual cerca de 13 % era areia e 11 % era calcário. Por esse motivo, foi possível criar um novo produto com elevado grau de pureza de cimento hidratado, que se aproxima da situação ideal representada pela pasta P45 (RP). Neste caso, é possível maximizar a fração de composição semelhante ao clínquer e de teor de CaO não carbonatado. A este

novo produto denomina-se resíduo separado de betão (RSB). A composição química estimada para este produto, tendo por base a composição de RP, calcário e areia da Tabela 1, é indicada também na Tabela 1.

Os betões e pastas de origem foram produzidos em trabalhos anteriores, realizados também no âmbito do projeto *EcoHydb* (Carvalho, 2021; Leal, 2021). Os betões foram moldados em provetes de cerca de 300x150x150 mm, de modo a facilitar o seu manuseamento, enquanto as pastas foram moldadas em provetes cúbicos de 15 cm de aresta. Após moldagem, os provetes foram curados em ambiente de laboratório pelo menos durante 90 dias. O objetivo era atingir matrizes cimentícias devidamente hidratadas, que fossem representativas de resíduos antigos de betão. O betão de origem era composto por 360 kg/m³ cimento, para o seguinte traço em peso 1:1,91:2,99 (cimento: areia: brita calcária).

Após a cura, os blocos de pasta e de betão foram sujeitos a uma etapa prévia de britagem, moagem e crivagem (Hu, 2019). A britagem foi realizada numa britadeira de maxilas de maior abertura (Figura 3.3), onde se obtiveram partículas de dimensão máxima de aproximadamente 2 cm, e em seguida noutra britadeira de abertura menor (Figura 3.4). Posteriormente, o material foi sujeito ao moinho de rolos (Figura 3.5), de modo a se obter material de dimensão inferior a 1 mm.



Figura 3.3 - Britadeira de maxilas



Figura 3.4 - Máquina trituradora



Figura 3.5 - Moinho de rolos

O resíduo inferior a 2 mm foi em seguida conduzido para o moinho de bolas horizontal (Figura 3.6), onde se procedeu à moagem final, para dimensão inferior a 150 µm. Nesta moagem foram utilizadas bolas de aço, com dimensões diferentes, numa proporção de material/bolas de 1:5, utilizando-se esferas de 10, 20 e 30 mm de diâmetro, durante cerca de 1,5 h. A dimensão máxima final das partículas foi confirmada por crivagem, tanto da pasta cimentícia como das restantes matérias-primas. Na Tabela 3.1 apresentam-se as características químicas dos resíduos de betão B55 (RB) e da pasta P45 (RP) moídos utilizados no trabalho. As análises químicas foram realizadas na empresa SECIL, através de ensaios de FRX.



Figura 3.6 - Moinho horizontal

3.2.3 Gesso e cimento

No presente trabalho foi utilizado gesso para adicionar aos clínqueres produzidos, de modo a equilibrar o teor final de sulfatos e controlar a presa final do cimento (Taylor, 1997; Ghosh 1983). Para tal, foi adquirido gesso dihidratado, que foi fornecido pela empresa Sival, apresentando cerca de 82 % de pureza. A composição química, determinada por FRX, apresenta-se na Tabela 3.1. Antes de ser utilizado, o gesso foi peneirado de forma a eliminar as partículas de dimensão superior a 2 mm, e em seguida seco em estufa a 80 °C e guardado no exsiccador.

Para o estudo de argamassas, apresentado em 3.7, foi utilizado cimento do tipo CEM I 42,5R, gentilmente fornecido pela empresa SECIL, e cujas principais propriedades físicas, químicas e mecânicas apresentam-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Propriedades físicas, químicas e mecânicas do CEM I 42,5

Propriedade	Norma		CEM I 42,5R
Massa volúmica (kg/m ³)	LNEC E64 (1979)	-	3070
Superfície específica mássica de Blaine (cm ² /g)	NP EN 196-6 (2010)	-	4437
Resíduo de peneiração < 45 µm (%)	NP EN 196-6 (2010)	-	6,8
Resistência à compressão da argamassa de referência (MPa)	NP EN 196-1 (2006)	1 dia	16,6
		2 dias	28,8
		7 dias	43,6
		28 dias	57
Expansão (mm)	NP EN 196-3 (2006)	-	1
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ (%)	NP EN 196-2 (2006)	-	19,64+5,34+3,05
CaO+MgO (%)	NP EN 196-2 (2006)	-	62,80+1,80
CaO+MgO livre (%)	NP EN 451-1 (2006)	-	0,7+0,9
Tempo de presa (min)	NP EN 196-3 (2005)	Início	170
		Fim	280

3.3 Produção de clínquer

No presente trabalho, o clínquer foi produzido em laboratório, a partir de pastilhas circulares pré-prensadas, posteriormente sujeitas em mufla estática a temperaturas elevadas de clinquerização.

3.3.1 Formulação do cru

A composição do cru foi definida através de otimização numérica, baseada numa análise multi-objetivo, em que se procedeu à determinação da percentagem de cada matéria-prima na mistura, de modo a cumprir critérios específicos de composição química. Esses critérios foram definidos tendo por base os 3 parâmetros usualmente

considerados na indústria cimenteira para o fabrico de clínquer: FSC, MS e MA como mencionado em 2.3.3 – Eqs.(2.5)-(2.7).

Os valores a considerar de FSC, MS e MA foram definidos com base em valores sugeridos na literatura, bem como em intervalos de referência indicados pela empresa SECIL, tendo em consideração o clínquer produzido em fábrica correspondente ao CEM I 42,5. Na Tabela 3.3 resumem-se os intervalos indicados por alguns autores na literatura (Krouer *et al.* 2020; Hewlett e Liska, 2019; Kwon *et al.*, 2015; Galbenis e Tsimas, 2006; Taylor 1997; Ghosh, 1983), e que foram tidos em consideração na definição do intervalo alvo para os clínqueres a produzir no presente trabalho. O intervalo de valores sugeridos pela SECIL não é apresentado, por razões de confidencialidade.

Tabela 3.3 - Intervalo de FSC, MS e MA considerados por diferentes autores (Krouer et al. 2020; Hewlett e Liska, 2019; Kwon et al., 2015; Galbenis e Tsimas, 2006; Taylor, 1997; Ghosh, 1983) na produção de clínquer

	Taylor ^a	Ghosh ^b	Hewlett ^a	Krouer <i>et al.</i> ^b	Galbenis e Tsimas ^a
MS	2-3	2,3-2,7	2,2-2,3	2,4-2,6	2,3-2,7
MA	1-4	1,3-1,6	1,4-2,2	1,5-1,8	1,3-1,7
FSC	92-98	92-96	93-98	97-99	92-96

^a Referente ao clínquer; ^b Referente ao cru

Conforme abordado no capítulo 2, o parâmetro FSC dá uma indicação limite do teor aceitável de cada constituinte de modo a se obterem valores reduzidos de cal livre. Teoricamente, valores superiores a 100 indicam a presença de excesso de cal na composição do cru, que fica por combinar no forno, independentemente do tempo de clínquerização. Por sua vez, o MS afeta a moagem do clínquer, reduzindo a sua eficiência com o seu aumento, pois existe uma maior percentagem de sílica na mistura (elementos mais duros). O aumento de MS aumenta ainda o teor de C₃S e C₂S no clínquer, mas reduz a quantidade de fase líquida na clínquerização, por redução do teor de C₃A e C₄AF. Ou seja, reduz o nível de formação de compostos a baixa temperatura. Finalmente, maiores valores de MA conduzem a viscosidades mais elevadas do líquido, o que dificulta a combinação dos vários compostos e produz menos C₃S, para um dado FSC (Hewlett e Liska, 2019; Taylor, 1997; Ghosh, 1983).

No clínquer de referência, a análise multi-objetivo teve por base a construção de matrizes de 4 por 4, em que as linhas “j” estão associadas às matérias-primas e as colunas “i” às equações que satisfazem os parâmetros FSC, MS e MA. Como referido, os valores alvo foram definidos por estes parâmetros, fixados de acordo com os intervalos indicados na Tabela 3.3. No princípio do método, denominado *step-wise matrix method*, a ideia é que o número de parâmetros seja n-1 do número de matérias-primas, como é o caso.

Assim, na matriz A (termos $a_{i,j}$), indicada abaixo (Eq.(3.1)), cada entrada da matriz é dada pelas Eqs.(3.2)-(3.5), em que as variáveis indicadas foram as referidas anteriormente. Na Eq.(3.5), $a_{4,j}$ foi definido como sendo igual à unidade, de modo a considerar de forma adicional que o somatório das matérias-primas é igual a 100 %. Assim, o problema consiste em resolver a multiplicação da matriz A pela matriz X das incógnitas (percentagem de cada

matéria-prima no clínquer - termos X_i), de modo a obter a matriz coluna B dos termos independentes (termos B_i), que satisfaz a resolução das Eqs.(3.2)-(3.5).

$$AX = B \Leftrightarrow \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \\ B_4 \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

$$a_{1,j} = Al_2O_3 \times MA - Fe_2O_3 \quad (3.2)$$

$$a_{2,j} = Al_2O_3 \times MS + MS \times Fe_2O_3 - SiO_2 \quad (3.3)$$

$$a_{3,j} = 2,8 \times FSC \times SiO_2 + 1,18 \times FSC \times Al_2O_3 + 0,65 \times FSC \times Fe_2O_3 - 100 \times CaO \quad (3.4)$$

$$a_{4,j} = 1 \quad (3.5)$$

A resolução da Eq.(3.1) através da Eq.(3.6) permite assim determinar a percentagem de cada matéria-prima a utilizar no fabrico do clínquer.

$$X = A^{-1}B \quad (3.6)$$

Este método deve ainda ser complementado por um processo de tentativa-erro, como foi o caso, permitindo ajustar os valores obtidos de modo que possuam significado físico. O ajuste tem ainda em conta que a estimativa da composição química do clínquer, ou seja, após perda ao fogo, se enquadre dentro de intervalos de valores sugeridos na literatura, de acordo com o indicado na Tabela 2.1 (2.3). Apresenta-se na Tabela 3.4 a composição mineralógica típica de um clínquer de acordo com a literatura existente (Krour *et al.*, 2020; Hewlett e Liska, 2019; Sverak *et al.*, 2013; Stephan e Wistuba, 2006; Varela e Vieira, 2005; Young, 2001; Taylor, 1997; Gosh, 1983). Todo este processo de formulação encontra-se usualmente automatizado na indústria, facilitando o cálculo.

Tabela 3.4 – Composição mineralógica de um clínquer, de acordo com Krour et al. (2020), Hewlett e Liska (2019), Sverak et al. (2013), Stephan e Wistuba (2006), Varela e Vieira (2005), Young (2001), Taylor (1997), Gosh (1983)

	Composição mineralógica, em % massa			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Taylor	50-70	15-30	5-10	5-15
Stephan <i>et al.</i>	52-85	0-27	7-16	4-18
Young	55	17	10	7
Varela e Vieira	50-70	15-25	0-17	5-15
Krour <i>et al.</i>	61	19	14	4
Sverak <i>et al.</i>	35-65	10-45	3-15	4-15
Gosh	45-65	15-35	5-13	7-15
Hewlett	60	16	10	8

Nos clínques com incorporação de resíduos de materiais de base cimentícia (P45 e B55), seguiu-se uma metodologia semelhante, mas agora tendo em consideração a utilização de uma matéria-prima adicional, para além das utilizadas no clínquer de referência. De acordo com o método referido, seria necessário considerar um parâmetro limite adicional, tendo-se optado pela percentagem máxima de MgO, para o qual foi admitido 1,6 % (Song *et al.*, 2021). No entanto, da aplicação prática do método verificou-se que a composição ótima era mais facilmente atingida não considerando este parâmetro, e incluindo apenas o máximo de 4 matérias-primas.

3.3.2 Clínques de baixo carbono com incorporação de resíduos

Como referido, o objetivo principal deste trabalho foi desenvolver novos clínques mais ecoeficientes, produzidos a partir de resíduos hidratados de materiais de base cimentícia. A ideia é aproveitar o facto destes resíduos já apresentarem na sua constituição os elementos químicos base para a produção de clínquer, e no caso do cimento hidratado, em proporções semelhantes às requeridas para clínques correntes. Para além disso, se esses resíduos não estiverem significativamente carbonatados, a sua utilização como matéria-prima terá baixo impacto na libertação de CO₂ durante a queima do clínquer. Desse modo, ocorrerá uma redução óbvia do impacto ambiental, quer pela redução das emissões quer pela não utilização de matérias-primas naturais.

Devido à elevada quantidade de sílica no RSB e RB, não se considerou a necessidade de adição de areia no cru, quando se procedeu à formulação dos clínques de maior eficiência, tendo por base a metodologia descrita em 3.3.1. Na formulação do cru para estes clínques de maior ecoeficiência, o objetivo foi impor o máximo de percentagem de substituição de matérias-primas naturais (em 3.2.1) pelos referidos resíduos, cumprindo ainda os parâmetros alvo pré-definidos na Tabela 3.3. Partindo deste princípio e aplicando a metodologia definida em 3.3.1, na Tabela 3.5 resume-se a composição otimizada atingida para os diferentes crus a utilizar na produção dos vários clínques. De salientar que o estudo do KRB foi apenas teórico e não foi produzido.

Tabela 3.5 - Composições dos crus a utilizar na produção dos clínques do presente trabalho

	Calcário (%)	Marga (%)	Areia siliciosa (%)	Granalha (%)	Resíduo (%)
KREF	29,0	65,2	5,4	0,4	-
KRP	8,7	16,7	-	0,4	74,2
KRSB	18,6	52,3	-	0,4	28,7
KRB	16,4	67,0	-	0,4	16,2

Como se pode verificar pelo estudo de otimização, a incorporação de RP, RSB e RB permitiu reduzir a quantidade de matéria-prima na produção de clínquer em 74 %, 29 % e 16 %, respetivamente. Fica desde logo claro que, conforme se previa, quanto maior a pureza ou teor de cimento hidratado no resíduo, maior é a capacidade de redução do consumo global de matérias-primas naturais e, como tal, maior é o nível de ecoeficiência atingida. Em paralelo, foi ainda considerado a produção de um clínquer a partir de 100 % de pasta (K100RP), dado que teoricamente a composição química do cimento anidro e pasta é semelhante à do clínquer, revertendo-se apenas

o processo. No capítulo 4 discute-se em maior pormenor as características e o impacto ambiental atingido na produção dos vários tipos de clínquer referidos.

3.3.3 Produção do cru

Definida a composição do cru e após moagem das várias matérias-primas, procedeu-se à preparação de pastilhas circulares por prensagem uniaxial, de modo a facilitar a clínquerização e a distribuição mais uniforme de calor no cru. Este procedimento é utilizado por outros autores (Tang *et al.*, 2022; Liu et al 2021; Odler e Zhang, 1996).

Para garantir a homogeneização do cru foi feita, após pesagem das matérias-primas, uma pré-mistura manual, seguido de 2 passagens no peneiro de 250 μm . Em seguida, foi adicionada água destilada (cerca de 4 % da massa total da mistura), para facilitar a coesão da pastilha e evitar a formação de fissuras. Posteriormente, o material foi colocado num molde cilíndrico de 10 cm e colocada na prensa hidráulica onde foi prensado com auxílio de um pistom (Figuras 3.7 e 3.8). O material foi comprimido por uma força de 300kN ($\pm 50\text{kN}$), obtendo-se uma pastilha final com cerca de 260 g e 1,3 cm de espessura (Figura 3.9), a qual é posteriormente seca a 100 $^{\circ}\text{C}$ (± 5 $^{\circ}\text{C}$).



Figura 3.7 – Prensagem para conformação da pastilha de clínquer



Figura 3.8 - Remoção da pastilha de clínquer após prensagem



Figura 3.9 - Pastilha de clínquer prensada

3.3.4 Clinquerização

Para a produção do clínquer a partir das pastilhas de cru foi utilizado uma mufla da *Termolab*, modelo MLR 15/12, com capacidade para temperaturas até 1600 $^{\circ}\text{C}$. A pastilha foi posicionada sobre 3 cadinhos de platina assentes na soleira da mufla, de modo a permitir uma melhor uniformização do aquecimento e de forma a evitar a reação do clínquer com o tijolo refratário, após formação da fase líquida a alta temperatura (Figura 3.10).

De acordo com Altun (1999), o processo de clínquerização é afetado por 3 parâmetros essenciais: a taxa de aquecimento; a duração de cada patamar da curva de aquecimento; a temperatura máxima da mufla. Foram realizados vários testes prévios de modo a definir a curva térmica mais apropriada. Esses testes prévios consistiram essencialmente na caracterização morfológica de um clínquer de referência por auxílio de ensaios quantitativos de difração de raios-X (DRX), por análise *Rietveld*. Os ensaios foram conduzidos no IST, mas as

análises *Rietveld* foram realizadas pela empresa SECIL. O processo consistiu em utilizar o mesmo cru empregado no fabrico de clínquer na SECIL, almejando obter um clínquer laboratorial com características composicionais semelhantes ao obtido em forno rotativo industrial. Após uma fase bastante demorada, envolvendo ensaios de tentativa-erro, foi estabelecido o seguinte procedimento para a curva de aquecimento: aquecimento a uma taxa de 15 °C/min até 900 °C; 60 min a 900 °C; aquecimento a 20 °C/min até ser atingir a temperatura máxima pretendida; 60 min à temperatura máxima. A definição da curva de aquecimento, principalmente as taxas de aquecimento, tiveram ainda em consideração outros trabalhos na literatura (Liu *et al.*, 2021; Clavier *et al.*, 2021; Kwon *et al.*, 2015; Wesselsky e Jensen, 2009).

Para determinação da temperatura máxima, considerou-se como critério principal o teor de cal livre por combinar durante a clinquerização. O mesmo procedimento foi seguido por outros autores (Elmrabet *et al.*, 2021; Faure *et al.*, 2019; Diliberto *et al.*, 2017; Kwon *et al.*, 2015; Galbenis e Tsimas, 2006; Taylor, 1997). Para tal, num estudo prévio submeteu-se um cru de referência (sem incorporação de resíduos), a diferentes patamares de temperatura (1200, 1300, 1350, 1400, 1450 e 1500 °C), avaliando-se posteriormente a quantidade de cal livre presente. Este estudo é detalhado no capítulo 4, tendo contribuído para o estabelecimento da temperatura máxima de clinquerização, assim com as análises DRX referidas anteriormente.

Após o processo de queima, o clínquer foi imediatamente retirado do forno e arrefecido ao ar com auxílio de um ventilador (Figura 3.11), de modo a garantir um arrefecimento suficientemente rápido, compatível com a não reversão da alite em belite (Zhutovsky e Shishkin, 2021; Faure *et al.*, 2019; Wesselsky e Jensen, 2009; Taylor, 1997). O aspeto obtido para a pastilha de clínquer no final da queima é apresentado na Figura 3.12. Dos 250 gramas iniciais de material utilizado no cru, obtém-se cerca 150-165 gramas de clínquer, após retirar perdas ao fogo.



Figura 3.10 - Posicionamento de pastilha na mufla para posterior clinquerização



Figura 3.11 - Arrefecimento acelerado de clínquer com auxílio de ventilador

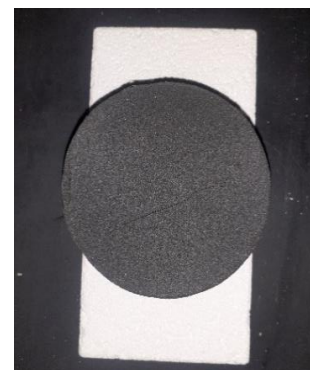


Figura 3.12 - Pastilha de clínquer após clinquerização

3.4 Moagem do clínquer e produção de cimento

Antes da moagem, a pastilha de clínquer foi fracionada, com auxílio de um pilão de aço, até serem obtidas partículas inferiores a cerca de 6,3 mm. A moagem foi depois realizada num moinho planetário PM 100, da marca

Retsche (Figura 3.13). Como meio moente utilizaram-se bolas de aço de 3 tamanhos diferentes (5, 8 e 16 mm) de modo a aumentar a eficácia da moagem (Figura 3.14). A proporção mássica de material/bolas foi de 1:5.



Figura 3.13 - Moinho de bolas PM 100

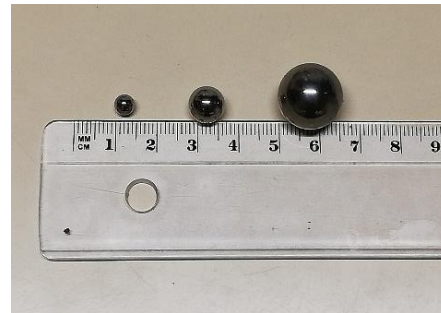


Figura 3.14 - Bolas metálicas utilizadas na moagem, com diâmetros de cerca 5, 8 e 16 mm

Antes de se definirem as condições de moagem realizaram-se vários ensaios prévios sobre o clínquer de referência, fazendo variar a velocidades de rotação do equipamento e o tempo de moagem. O objetivo era atingir um nível de moagem compatível com a obtenção de partículas inferiores a 45 μm , semelhante ao observado em cimentos comuns. Após esse estudo, definiu-se como procedimento 30 minutos de moagem, para uma velocidade de rotação de 300 rpm, a que correspondeu menos de 1 % de resíduo do clínquer de referência no peneiro de 45 μm . Nas Figuras 3.15 e 3.16, apresenta-se o clínquer antes e após a moagem, respetivamente.



Figura 3.15 - Clínquer antes da moagem



Figura 3.16 – Clínquer após moagem

Para a produção final do cimento, foi adicionado gesso, de modo a controlar a sua velocidade de presa (Mohammed *et al.*, 2018; Taylor, 1997). O teor de gesso foi ainda adicionado, tendo em conta que, segundo a norma EN 197-1 (2012), o teor de sulfatos deve ser limitado a 3,5 % de SO_3 . Este ajuste teve em consideração a composição química do clínquer, bem como a do gesso indicada na Tabela 3.1.

3.5 Ensaios de caracterização do clínquer

Para a caracterização final do clínquer foram realizados ensaios de difração de raios-X (composição mineralógica), fluorescência de raios-X (composição química), perda ao fogo, teor de carbono, sulfatos, resíduo insolúvel e quantidade de cal livre. Estes ensaios foram essencialmente realizados na empresa SECIL, com exceção de algumas análises expeditas de DRX, realizados no IST, que serviram sobretudo para controlo do

material produzido. Em paralelo, e de modo a obter um *feedback* atempado dos produtos produzidos, procedeu-se também à realização do ensaio de cal livre no Laboratório de Construção. Nos próximos pontos descrevem-se os ensaios realizados no trabalho.

3.5.1 Fluorescência de raios-X e composição química

O ensaio de fluorescência de raios-X (FRX) baseia-se no princípio de cada elemento químico emitir uma radiação característica quando sujeito a raios-X. O feixe de raio-X excita as partículas que, por sua vez, emitem uma radiação com um determinado comprimento de onda. Cada comprimento de onda corresponde a um certo elemento químico e a intensidade do pico é proporcional à sua concentração. O equipamento utilizado foi o espectrómetro XRF S4 da *Bruker*. O ensaio foi medido em grânulos pré-moldados, com exceção dos componentes leves que foram analisados em pastilhas prensadas (com massa corrigida através do ensaio de perda ao fogo). Os resultados de ensaio são definidos tendo por base o auxílio de curvas de calibração.

A determinação da perda ao fogo foi efetuada segundo a EN 196-2 (2014) e o resíduo insolúvel, teor de sulfatos e de carbono (em forno de indução), de acordo com o procedimento interno (instrução técnica) da SECIL.

3.5.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X (XRD) é um ensaio qualitativo que permite identificar (dentro do limite de deteção do equipamento) as fases cristalinas presentes na amostra. A amostra é varrida por um feixe de raios-X, que quando difratado pelos átomos da rede cristalina resulta em picos de difração. Com base na lei de *Bragg* é possível a representação da intensidade da radiação difratada em função do ângulo de difração ou da distância interplanar característica da rede cristalina (difratograma). No entanto, em materiais multifásicos os picos de difração podem ser de interpretação pouco direta, devido à sobreposição de reflexão dos componentes presentes (Pereira, 2010). No presente trabalho, para ensaios expeditos de controlo de produção, utilizou-se o difractor *PANalytical X'Pert Pro* com radiação $\text{CuK}\alpha$ (Geolab do IST), com varrimento na gama de 2θ entre $5-60^\circ$, passo de $0,03^\circ$ e 100 segundos de aquisição em cada passo. Na SECIL procedeu-se à análise mais detalhada da composição mineralógica dos clínqueres produzidos, através do refinamento de *Rietveld* aplicado ao DRX. O equipamento utilizado é o modelo *Bruker D4 Endeavor* com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), a 40 kV e 35 mA, com varrimento na gama 2θ entre $5-80^\circ$ e passo de $0,02^\circ$. As amostras foram previamente micronizadas num moinho de ágata, para obter pós homogéneos e prensados utilizando pastilhas de cera. Os difratogramas obtidos foram depois analisados por refinamento de *Rietveld* através do *software* TOPAS 4.0, permitindo a quantificação das fases.

3.5.3 Ensaio de cal livre

O ensaio de determinação do teor de cal livre teve por base a instrução técnica utilizada pela SECIL para este efeito. Para cada clínquer analisado, foram efetuados pelo menos 3 ensaios, de acordo com os seguintes passos:

1. Pesam-se 0,5 g ($\pm 0,0005$ g) de clínquer (m_c), para um recipiente próprio;

2. Adiciona-se uma barra magnética e 25 mL de etilenoglicol em cada balão;
3. Os balões são colocados no agitador magnético, a cerca de 70 °C (± 5 °C), a uma velocidade entre 350-400 rpm, durante 30 min (Figura 3.17);
4. Adicionam-se 3 gotas de fenolftaleína, alterando-se a velocidade do agitador para 150 rpm;
5. Titula-se as amostras com a solução de ácido benzoico até desaparecer a cor rosada do indicador, apontando o volume adicionado (V_{ac}).

O teor de cal livre pode ser posteriormente determinado, tendo por base a Eq.(3.7), em que f é o fator de normalidade do ácido (relação entre o equivalente de grama de soluto pelo volume da solução), e m_c é molaridade do ácido benzoico (concentração do soluto, em mols, por volume de solução, em L).

$$\% \text{ CaO livre} = \frac{V_{ac} \times f \times \frac{0,056}{2} \times 100}{m_c} \quad (3.7)$$



Figura 3.17 - Agitação magnética de clínquer para determinação de teor de CaO

3.6 Ensaios de caracterização do cimento

Após produção dos cimentos a partir dos novos clínqueres, procedeu-se à sua caracterização química, física, mineralógica e mecânica, bem como à análise da sua exigência de água e tempo de presa.

3.6.1 Caracterização química, mineralógica e física

Os cimentos foram caracterizados em termos de composição química e mineralógica, tendo em consideração os ensaios referidos em 3.5.1 e 3.5.2. Foram ainda adicionalmente realizados ensaios de massa volúmica, segundo a especificação LNEC E64, e de superfície específica de *Blaine*. A superfície específica foi medida pelo método BET, com recurso a um equipamento da *Micrometrics* (Gemini V2.00), em que os provetes foram inicialmente secos e depois desgaseificados a 60 °C sob vácuo para remover contaminantes adsorvidos da exposição atmosférica; foi utilizado azoto como gás adsorvido. Estes ensaios foram realizados pelo laboratório de materiais da SECIL.

3.6.2 Consistência de pasta e tempo de presa

Para análise da exigência de água e tempo de presa dos cimentos, foi necessário caracterizar os mesmos quando inseridos em pasta. Tanto os ensaios como a produção de pastas seguiram a norma NP EN 196-3 (2006).

O ensaio de consistência normal foi realizado com recurso ao aparelho de *Vicat*, utilizando um molde tronco-cilíndrico, com dimensões 40x60x70 mm (altura x bases). Para tal, considerou-se uma sonda de 45 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro (Figura 3.18). A verificação da consistência normal deve ser analisada 4 min \pm 10 s a partir do tempo zero e considera-se que se obtém a consistência normal quando a penetração da agulha na mistura corresponde ao intervalo de 6 \pm 2 mm.

Para a determinação dos tempos de início e fim de presa utilizou-se também o mesmo molde e o aparelho de *Vicat*, com diferentes acrescentos. Para o início de presa, considerou-se uma agulha fina de 1,13 \pm 0,05 mm de diâmetro e para o final de presa uma agulha específica (Figura 3.19). O tempo de início de presa corresponde ao instante em que a agulha penetra até 6 \pm 3 mm da base (arredondado aos 5 min). O tempo de fim de presa corresponde ao tempo, desde o minuto zero, que a mesma penetra apenas 0,5 mm na mistura (deixando uma marca através de um anel colocado a essa distância).



Figura 3.18 - Ensaio de consistência de pasta - Vicat



Figura 3.19 - Ensaio de determinação de tempo de fim de presa - Vicat

3.6.3 Calorimetria isotérmica

O ensaio de calorimetria isotérmica seguiu a norma NP 196-11 (2017), método A, e foi realizado no laboratório de materiais da CIMPOR, com recurso ao equipamento *TAM Air* de 8 canais da *TA Instruments* (Figura 3.20). Para o ensaio foram produzidas pastas, com recurso a uma misturadora automática, com a/c normalizado de 0,4 e cerca de 45g de cimento. Cada ampola foi preenchida com aproximadamente 7g da pasta produzida, garantindo-se o intervalo máximo de 4 min entre o primeiro contato do cimento com a água e a introdução da ampola no calorímetro. Cada canal tem associado uma ampola com água, que serve como amostra de referência (Figura 3.21). A temperatura do equipamento foi mantida a 20 °C e as trocas de calor foram medidas durante 7 dias. O primeiro intervalo de 45 min, a partir da introdução de cada amostra no calorímetro, serve como estabilizador de trocas de calor e, por isso, não é contabilizado na análise dos dados.



Figura 3.20 – Equipamento utilizado para o ensaio de calorimetria isotérmica

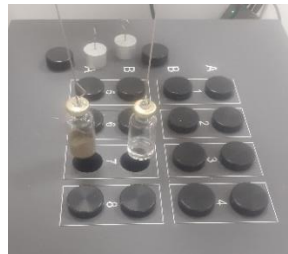
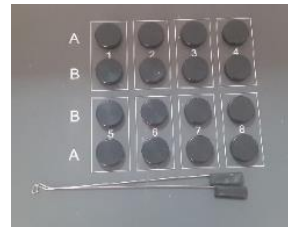


Figura 3.21 - Canais e ampolas de referência e com pasta

3.6.4 Caracterização mecânica

Para o CEM I foram produzidas pastas de consistência normal. Com estas pastas foram produzidos moldes cúbicos de 40x40x40 mm, que foram posteriormente ensaiados em termos de resistência mecânica à compressão. Foram produzidos e ensaiados 3 cubos para cada idade de 3, 7 e 28 dias. Para tal, foi utilizada a máquina *Form+Test Seidner* (Figura 3.26), onde os provetes foram submetidos a uma força gradual de 0,35 (± 5) KN/s. A tensão de rotura à compressão foi determinada pela Eq.(3.8).

$$f_c = \frac{F_c}{A} = 0,000625 \times F_c \quad (3.8)$$

Onde:

f_c – Tensão de rotura à compressão, em MPa;

F_c – Carga máxima aplicada, em N;

A – Área da secção comprimida, em mm².

Foi também feita uma análise da influência do teor de gesso nas características do cimento de referência, tendo sido produzidas pastas com diferentes percentagens de gesso (0, 3,5, 5 e 6 %). A análise foi realizada para os tempos de início e fim de presa e para a resistência mecânica à compressão, tendo por base provetes de 40x40x40 mm. Foi analisado, pelos menos, 1 provete a cada idade (1, 3, 7 e 28 dias).

3.7 Produção e caracterização de argamassas

Os vários cimentos produzidos no trabalho foram incorporados em argamassas, de modo a avaliar o desempenho relativo dos clínqueres mais ecoeficientes face ao de referência. Nos próximos pontos descreve-se a metodologia utilizada para a produção dessas argamassas, bem como os ensaios de caracterização considerados.

3.7.1 Produção de argamassas

Foram produzidas argamassas com a/c de 0,5 e traço ponderal 1:3 (cimento: areia), de acordo com a norma EN 196-1 (2006), considerando os clínqueres indicados em 3.3.2, nomeadamente KREF, KRP, KRSB e K100RP. A proporção de areia utilizada foi 65 % e 35 % de, respetivamente, areia grossa e fina. Previamente à sua utilização, ambas as areias foram secas a 100 °C em estufa. A fração de areia grossa foi ainda crivada, utilizando-se apenas as partículas de dimensões inferiores a 4 mm.

O procedimento de mistura foi efetuado de acordo com a norma EN 1015-2 (1998), com recurso a uma misturadora de eixo vertical (Figura 3.22). A cuba misturadora foi inicialmente humedecida, seguindo-se a introdução da água e o cimento. A mistura foi iniciada a uma velocidade de 140 ±5 rpm durante 30 s, seguido de alteração para modo rápido (285 ±5 rpm), e introdução progressiva de areia grossa e fina durante 30 s. Após uma pausa de 60 s, voltou-se a iniciar a mistura em modo rápido durante 60 s.



Figura 3.22 - Misturadora utilizada na produção das argamassas



Figura 3.23 - Cura de provetes imediatamente após moldagem

Após a mistura foram conduzidos os ensaios no estado fresco descritos em 3.7.2 e procedeu-se à moldagem de provetes prismáticos de 40x40x160 mm. As argamassas foram compactadas com recurso a uma mesa de compactação, conforme a EN 196-1 (2006) e em seguida taparam-se os provetes com película plástica aderente (Figura 3.23). Após 24 horas, os provetes foram desmoldados e colocados em câmara condicionada, a cerca de 20 °C e HR > 95 %. Para cada composição foram produzidos entre 3 e 6 provetes de dimensão 40x40x160mm e um provete extra mais pequeno de cerca de 40x40x100mm. Este último provete de menor dimensão é justificado pela necessidade de aproveitamento máximo de material, visto que como referido, em cada fornada, produz-se menos de 170 gramas de clínquer.

3.7.2 Caracterização no estado fresco

A caracterização das argamassas no estado fresco envolveu ensaios de espalhamento, massa volúmica e de teor de água, que são descritos nos próximos pontos.

3.7.2.1 Ensaio de espalhamento

O ensaio de espalhamento seguiu a norma NP EN 1015-3 (2006), conforme o seguinte procedimento:

1. Humedecer a mesa de espalhamento, o pilão e o molde troncocónico a utilizar;
2. Preencher o molde com argamassa até metade, centrado na mesa de espalhamento (Figura 3.24);
3. Compactar a primeira camada através de 10 pancadas com auxílio do pilão;
4. Preencher o molde até ao topo e aplicar novamente 10 pancadas;
5. Após rasar o molde com espátula, remover o cone e aplicar 15 pancadas com a mesa de espalhamento, a uma velocidade de 1 pancada/segundo (Figura 3.24);
6. Medir o diâmetro do espalhamento em 3 direções (Figura 3.24). O valor do espalhamento da argamassa é a média destas 3 medições.



Figura 3.24 - Realização do ensaio de espalhamento: preenchimento do cone (esquerda); compactação através da mesa de espalhamento (centro); espalhamento final (direita)

3.7.2.2 Massa volúmica fresca

A massa volúmica fresca foi determinada de acordo com a norma NP EN 1015-6 (2006), recorrendo à utilização de um recipiente de massa e volume (V) conhecidos. O ensaio mede a massa de argamassa fresca que ocupa um dado recipiente (Figura 3.25), compactado de acordo com o seguinte processo: inclinar a base do recipiente, a uma altura de aproximadamente 30 mm entre a mesma e a mesa, e deixar cair, repetindo este processo 10 vezes para diferentes direções de inclinação.



Figura 3.25 - Ensaio para a determinação de massa volúmica fresca da argamassa

3.7.2.3 Teor de vazios

O teor de vazios é estimado a partir da determinação da massa volúmica fresca da argamassa no estado fresco, tendo em conta a Eq.(3.9).

$$v_v = 1 - \left(\left(\frac{\%C}{\rho_K} + \frac{T}{\rho_{areia}} + \frac{a/c}{\rho_{\acute{a}gua}} \right) \times \frac{\rho_{fresca}}{1 + tra\c{o} + a/c} \right) \times 100 \quad (3.9)$$

Onde:

v_v - Teor de vazios, em %;

$\%C$ – Percentagem de cimento utilizado;

ρ_K – Massa volúmica do cimento utilizado, em kg/m³;

T – Traço da argamassa (1:3);

ρ_{areia} – Massa volúmica da areia, em kg/m³;

ρ_{fresca} – Massa volúmica fresca, em kg/m³;

a/c – Relação água/cimento.

3.7.3 Caracterização no estado endurecido

As argamassas produzidas foram caracterizadas no estado endurecido em termos de resistência mecânica, absorção capilar, carbonatação acelerada, porosidade por intrusão a mercúrio (PIM) e microscopia eletrónica de varrimento (MEV). Os primeiros 3 ensaios foram realizados no LC, o MEV no Laboratório de Microscopia Eletrónica (MicroLab) do IST, e o PIM na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Lisboa (FCT-UNL).

3.7.3.1 Resistência mecânica

Os ensaios de resistência mecânica foram realizados aos 2, 7, 28 e 90 dias de idade, de acordo com a norma NP EN 1015-11 (2006). As resistências à flexão e à compressão foram determinadas pelo equipamento *Form+Test Seidner* apresentado na Figura 3.26. O ensaio de flexão foi realizado a uma velocidade de 0,10 kN/s até atingir a rotura. A tensão de rotura é posteriormente calculada através da Eq.(3.10).

$$f_{ct} = 1,5 \times \frac{F_{ct} \times l}{b \times d^2} \quad (3.10)$$

Onde:

f_{ct} – Tensão de rotura à flexão, em MPa;

F_{ct} – Carga máxima aplicada, em N;

l – Distância entre os apoios do equipamento, em mm;

b – Largura da aresta do provete, em mm;

d – Espessura da aresta do provete, em mm.

Em seguida, a partir das metades de prismas resultantes do ensaio de flexão, realizaram-se ensaios de resistência à compressão, seguindo o procedimento descrito em 3.6.4.



Figura 3.26 - Ensaio de resistência mecânica em argamassas

3.7.3.2 Ensaio acelerado de carbonatação

O ensaio acelerado de resistência à carbonatação foi realizado de acordo com a especificação LNEC E391. Os prismas foram mantidos em câmara húmida até aos 14 dias, tendo sido seccionados em 3 cubos de 4 cm e um outro prisma de 3 cm aos 7 dias (Figura 3.27). Aos 14 dias, foram mudados para a câmara seca até aos 28 dias. A esta idade, os provetes foram colocados na câmara de carbonatação, sob um ambiente controlado com 20 °C, 65 % HR e uma taxa de 5 % de CO₂. Os ensaios foram realizados aos 7, 28, 56 e 90 dias. A cada uma destas idades, os provetes foram seccionados e pulverizados com solução de fenolftaleína, medindo-se a espessura carbonatada como sendo a zona que após reação não apresenta cor púrpura.

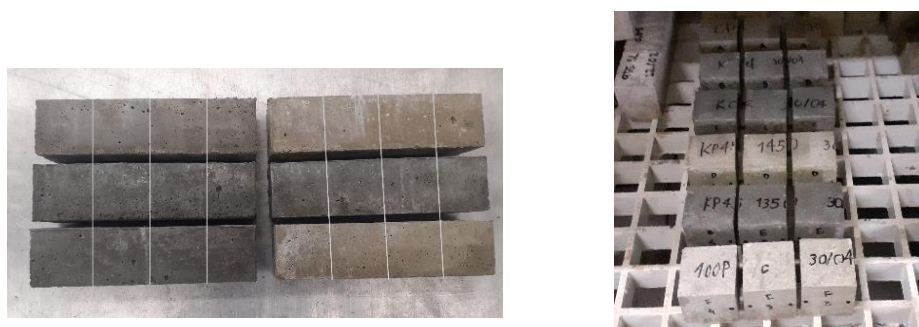


Figura 3.27 - Prismas cortados aos 7 dias (à esquerda) e mantidos em câmara húmida (à direita)

3.7.3.3 Absorção capilar

O ensaio de absorção capilar foi realizado de acordo com a norma EN 1015-18 (2002). Devido à restrição de material, foi apenas possível ensaiar 1 provete por cada composição. Após cura húmida até 25 dias de idade, os provetes foram secos em estufa a 50 °C até atingirem massa constante. Os ensaios foram realizados aos 34 dias de idade de acordo com o seguinte procedimento (Figura 3.28):

1. Encher o recipiente, já munido de varões de metal no fundo, com água até uma altura de 5 mm acima do topo dos varões;
2. Envolver, com película de alumínio, os provetes em todas as suas faces longitudinais, deixando apenas a descoberto uma altura de 10 mm das faces que vão estar em contacto com a água;
3. Pesar os provetes;
4. Colocar os provetes nos varões e confirmar que estes estão submersos entre 5-10 mm de altura;
5. Entre medições, cobrir o recipiente;
6. Nas medições, retirar e secar o excesso de água dos provetes, pesar e voltar a colocar no tabuleiro.

As medições de massa foram realizadas aos 10 min, 20 min, 30 min, 1 h, 2 h, 6 h, 24 h, 48 h e 72 h desde o início do ensaio. A absorção capilar foi calculada pela Eq.(3.11), em que m_i é a massa, em kg, do provete no instante i , m_o é a massa inicial, em kg, do provete e A é a área de contacto, em m^2 , do provete com a água. A partir da curva de absorção em função da raiz do tempo foi ainda determinado o coeficiente de absorção, CA , que corresponde à inclinação da reta de regressão linear entre os 20 minutos e as 6 horas.

$$\text{Absorção capilar } \left(\frac{kg}{m^2} \right) = \frac{m_i - m_o}{A} \quad (3.11)$$

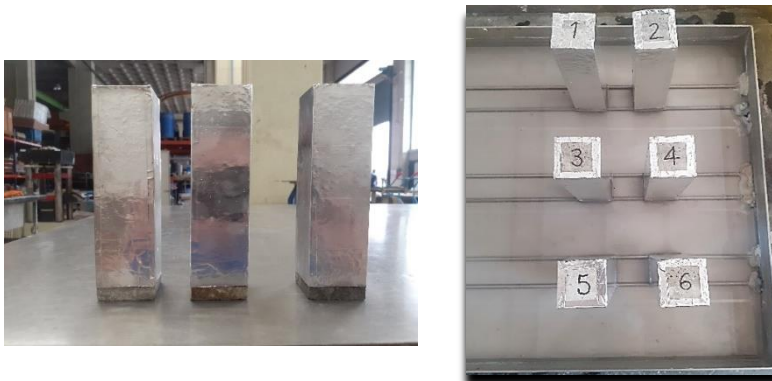


Figura 3.28 - Ensaio de absorção capilar

3.7.3.4 Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (MEV) é uma técnica que permite a observação de amostras para estudo da sua microestrutura e morfologia, por varrimento da sua superfície por um feixe de eletrões. A preparação para microscopia consistiu em cortar amostras com 10x10 mm a partir dos provetes CEM I, CREF e CRSB com 28 dias. As amostras foram mantidas em estufa durante 48 h a 60 °C para secagem. A superfície da amostra foi então revestida com uma liga de Au-Pd, para impedir a acumulação de carga elétrica durante a observação. Utilizou-se um equipamento *Phenom Prox G6 Desktop MEV* da *ThermoScientific*, a uma voltagem de aceleração 15 kV. Amostras não revestidas dos mesmos materiais foram também analisadas pela função de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) do mesmo equipamento, para microanálise química elementar.

3.7.3.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) é uma técnica que permite avaliar e quantificar os tamanhos dos poros existentes numa dada amostra sólida. Usaram-se fatias de 10x10 mm, cortadas das argamassas de CEM I, CREF e CRSB, as quais foram secas em estufa a 40 °C durante mais de 48 h e postas numa estufa de secagem a vácuo, à mesma temperatura, durante outras 24 h. O ensaio foi realizado aos 28 dias no Laboratório de Análises da Universidade Nova de Lisboa, com recurso ao equipamento *Micromeritics Autopore IV 9500*, o qual chega a pressões máximas de 228 MPa com um período de equilíbrio de 40 s. As amostras são submersas, em condições controladas, em mercúrio, medindo-se a pressão exercida (p) para que o líquido penetre o material. A dimensão de cada poro (d) é estimada, conhecendo a tensão superficial do líquido ($\gamma = 0,480 \text{ N/m}$) e o ângulo de contato ($\theta = 140^\circ$), recorrendo à Eq.(3.12).

$$d = \frac{4 \gamma \times \theta}{p} \quad (3.12)$$

3.8 Teor de carbono potencial

A análise do teor de carbono é uma análise química que pretende quantificar a percentagem em massa de carbono presente. Este ensaio foi feito às matérias-primas e aos resíduos de pasta utilizados durante a produção de clínquer. Pretende-se, com estes valores, estimar as emissões diretas de CO₂ associadas à calcinação durante o processo de clínquerização. O ensaio foi realizado pela SECIL, com recurso a um forno de indução, seguindo uma instrução técnica específica. Apresenta-se na Tabela 3.6 o teor de carbono associado a cada matéria-prima e aos resíduos utilizados (RP, RSB e RB). O cálculo do teor de carbono do RSB e o RB foram estimados com base nos teores de carbono dos materiais que os constituem (3.2.2).

Tabela 3.6 - Teor de carbono de cada matéria-prima e resíduos usados na produção dos clínqueres

	Calcário	Marga	Areia	Granalha	RP	RSB	RB
Teor de carbono (% m/m)	38,69	35,82	0,22	2,86	2,01	5,81	20,0

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com o principal objetivo definido no capítulo 1, nomeadamente o desenvolvimento de novos clínqueres mais ecoeficientes (eco-clínquer) a partir de resíduos de materiais cimentícios, no presente capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados da campanha experimental descrita no capítulo 3. Numa primeira fase, apresentam-se os resultados referentes ao desenvolvimento e caracterização dos novos clínqueres, a que se segue a sua caracterização enquanto cimento incorporado na produção de pastas e argamassas. Após a sua produção e transformação em cimento, o desempenho dos novos clínqueres de maior ecoeficiência é confrontado com o de um cimento comercial CEM I 42,5, e de um clínquer corrente de referência. As argamassas produzidas com estes materiais são analisadas no estado fresco e endurecido, tendo em conta os vários ensaios descritos no capítulo 3. Finalmente, procede-se a uma breve análise do balanço de emissões de CO₂ associado ao processo de clinquerização de cada um dos clínqueres produzidos no presente trabalho.

4.1 Otimização da produção do clínquer de referência, KREF

De acordo com a metodologia de formulação descrita em 3.3.1, foi definida a composição ótima a adotar no cru destinado à produção do clínquer de referência, **KREF**, e que se apresenta na Tabela 3.5. Em seguida, após produção e preparação das pastilhas de cru segundo o descrito em 3.3.3, procedeu-se à etapa de otimização do processo de clinquerização (3.3.4). Como referido, de modo a estudar e definir o patamar máximo de temperatura de aquecimento, o KREF foi previamente submetido às seguintes temperaturas: 1200 °C, 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C, 1450 °C e 1500 °C. Os níveis de temperatura testados têm em consideração marcos relevantes na formação do clínquer (Kwon *et al.*, 2014; Schepper *et al.*, 2012; Taylor, 1997): formação de C₂S até cerca de 1200 °C; formação de C₃S acima de 1250 °C; formação de fase líquida por parte do C₃A e do C₄AF (1350-1400 °C); indicação de cerca de 1450 °C como temperatura máxima de clinquerização usualmente utilizada na produção industrial de cimento Portland. Tendo em consideração que se trata de um processo estático laboratorial e de forma a permitir definir uma melhor linha de tendência, foi ainda considerada a temperatura de 1500 °C na produção do clínquer. Para os vários clínqueres, o patamar de temperatura foi mantido por 60 minutos. Nos próximos pontos analisa-se a evolução do teor de CaO livre, fases formadas e composições química e mineralógica do KREF em função da temperatura.

4.1.1 Análise de CaO livre

De acordo com a literatura (Hewlett e Liska, 2019; Taylor, 1997) e com a prática adotada na indústria cimenteira nacional, adotou-se como limite máximo de CaO livre no clínquer o valor de 2 %, em massa, preferencialmente inferior a 1,5 % (Liu *et al.*, 2021; Ghosh, 1983). A reação de grande parte do CaO livre durante a clinquerização garante o desenvolvimento efetivo das fases de silicato de cálcio, nomeadamente o C₃S, que é o principal composto responsável pelo desenvolvimento de resistência inicial do clínquer (Hewlett e Liska, 2019; Taylor, 1997). Observa-se que teores elevados de CaO livre no clínquer afetam negativamente a resistência mecânica e, por outro lado, valores muito baixos deste composto obrigam a um consumo excessivo de energia na produção

do clínquer (Hao *et al.*, 2022). Isso resulta do facto de se verificar que, a partir de uma dada temperatura, a redução de CaO faz-se de forma lenta e pouco significativa, não se justificando o tempo ou a elevação adicional da temperatura do forno.

Na Figura 4.1 resume-se os valores médios do teor de CaO livre com o incremento de temperatura máxima de fabrico do KREF. Tal como seria de esperar, ocorreu uma redução progressiva do teor de CaO por reagir à medida que aumentou a temperatura do forno, observando-se que o decréscimo adicional de CaO passa a ser pouco significativo a partir de 1400 °C. Acima de 1350 °C cumpriu-se o limite mínimo estipulado para o teor de CaO livre (< 2 %), definindo-se, como tal, a gama 1350-1450 °C para a temperatura óptima de fabrico do clínquer.

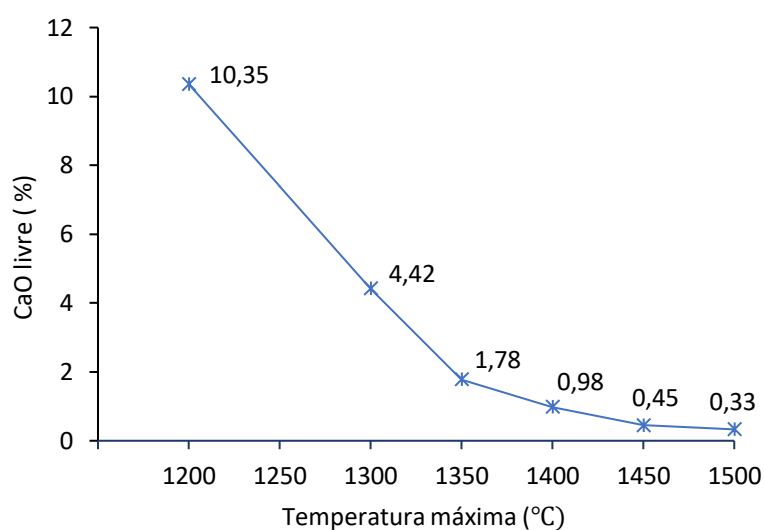


Figura 4.1 - Relação entre a temperatura máxima de clínquerização e o teor de CaO livre no KREF

4.1.2 Análise da evolução das fases mineralógicas

Na Tabela 4.1 apresenta-se a composição mineralógica relativa às principais fases maioritárias (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF), de cada um dos clínqueres de referência produzidos a diferentes temperaturas. A identificação e quantificação das fases foi determinada tendo por base a realização de análises DRX na SECIL, associado à aplicação do refinamento de *Rietveld*.

Tabela 4.1 - Evolução das principais fases mineralógicas do clínquer de referência (KREF) para diferentes temperaturas de clínquerização

Compostos maioritários do clínquer	% pretendida (3.3.1)	Temperatura de clínquerização do KREF					
		1200 °C	1300 °C	1350 °C	1400 °C	1450 °C	1500 °C
C ₃ S	60-70	1,0	54,7	67,1	70,4	73,1	73,1
C ₂ S	10-20	48,9	16,6	8,2	5,9	3,9	4,2
C ₃ A	3-7	6,0	8,9	5,7	5,4	5,4	4,4
C ₄ AF	9-13	9,5	11,5	15,0	15,9	16,1	16,8

Corroborando o observado na Figura 4.1, para 1200 °C, existe ainda muito CaO livre por reagir capaz de iniciar a transformação progressiva de parte do C₂S em C₃S. Desse modo, a quantidade de belite (C₂S) é ainda muito elevada, por oposição ao teor de alite (C₃S), ainda sem significado. Apenas entre 1200 e 1300 °C é que foi observado uma redução importante do teor de CaO por combinar (Figura 4.1), conduzindo à transformação efetiva de C₂S em C₃S (Tabela 4.1). Ocorreu a combinação do já formado C₂S com o CaO disponível, crescendo bastante a percentagem de C₃S a 1300 °C. Neste caso, verifica-se que os teores dos diferentes compostos maioritários já são próximos do intervalo mais usual, de acordo com o reportado na literatura (Tabela 3.4, 3.3.1).

A liquidificação dos óxidos de alumina (C₃A e C₄AF), acima de 1300-1350 °C (Kwon *et al.*, 2015; Taylor, 1997), promove a formação adicional de C₃S. Assim, no intervalo entre 1300 e 1450 °C, ocorre uma redução adicional do teor de CaO livre (Figura 4.1), com o conseqüente aumento da percentagem de C₃S, e a respetiva descida de C₂S. A redução de CaO e o aumento de C₃S vão sendo cada vez menos significativos com o incremento de temperatura, até que acima de 1450 °C deixou de ser efetiva a alteração atingida na composição global do clínquer. De facto, de 1450 °C para 1500 °C, a descida de cal livre foi pouco significativa, conduzindo a uma alteração desprezável do teor de C₃S final. Desse modo, considera-se que, tal como constatado em 4.1.1, a temperatura ideal de clinquerização deve ser inferior a 1500 °C. Verificou-se ainda que a partir de 1300 °C atingem-se composições de clínquer aceitáveis, revelando um desenvolvimento mais cedo do processo do que aquilo que ocorre no fabrico industrial.

Em suma, e em face dos resultados obtidos neste estudo e em 4.1.1, o clínquer deverá ser produzido no intervalo de temperaturas entre 1350 e 1450 °C, sendo a temperatura de 1350 °C o valor mínimo para se atingir um teor máximo de 2 % de CaO livre e 1450 °C o limite máximo a partir do qual deixa de ser energeticamente viável a produção de clínquer. Em face destes resultados, adotou-se o valor de 1450 °C para a temperatura máxima de produção do KREF, garantindo-se que apenas uma pequena percentagem de óxido de cálcio se apresenta no estado livre.

Face ao intervalo limite de composição do clínquer indicado na Tabela 4.1, definido com base na literatura, verifica-se que para 1450 °C obtiveram-se valores mais elevados de alite e ferrite (C₄AF) e menores de belite (C₂S). Assim, optou-se por corrigir ligeiramente os parâmetros iniciais de formulação do cru, conforme indicado na Tabela 4.2, na tentativa de se aproximar mais de um clínquer comercial. Como verificado, para os parâmetros definidos de acordo com a prática industrial, o processo de clinquerização em laboratório ocorre a menor temperatura.

Tabela 4.2 - Redefinição do valor dos parâmetros a utilizar na formulação do cru (3.3.1)

Parâmetros de formulação do cru	Parâmetros iniciais	Parâmetros corrigidos
FSC	100	98
MS	2,30	2,30
MA	1,60	1,70

A diminuição de FSC visou reduzir a formação de C₃S, aproximando os teores de alite e belite dos limites indicados na Tabela 4.1. Neste caso, de acordo com a Eq.(2.7) (2.3.3), diminui-se o teor de CaO face à quantidade dos

restantes óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3), reduzindo a capacidade de formação de valores elevados de C_3S no clínquer, por indisponibilidade de quantidade suficiente de CaO para reagir. O aumento do módulo de alumina teve também por objetivo contribuir para o aumento da viscosidade da fase líquida, que, ao dificultar a formação de C_3S , aumenta a quantidade de C_2S final (Hewlett e Liska, 2019). A tendência de redução de FSC contraria a prática adotada na indústria, em que se sugerem valores de FSC superiores a 100. Note-se que o clínquer industrial é ainda afetado pela presença de outros contaminantes no *fuel*, o que não sucede nos clínqueres produzidos em laboratório, por se recorrer a forno elétrico (Hanein *et al.*, 2020).

Na Tabela 4.3 resume-se a curva final de aquecimento adotada para a produção do KREF, visando obter clínqueres com reduzido teor livre de CaO e composição mineralógica enquadrada nos valores sugeridos da Tabela 4.1. A composição final do novo cru, após otimização, apresenta-se na Tabela 3.5 em 3.3.2.

Tabela 4.2 - Curva de aquecimento final adotada na produção do KREF

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Patamar (min)
0-900	15	-
900	-	60
900-1450	20	-
1450	-	60

4.1.3 Análise química e mineralógica do KREF

Tendo em consideração a redefinição e otimização do processo de produção do clínquer, atingido em 4.1.2, procedeu-se à caracterização química e mineralógica do novo KREF. Na Tabela 4.4 resume-se a composição química determinada na SECIL, de acordo com o ensaio de FRX descrito em 3.5.1, bem como a composição química teórica (“KREFT”) estimada a partir do conhecimento da composição definida para o cru (Tabela 3.5, 3.3.2) e da composição química de cada matéria-prima (Tabela 3.1, 3.2.1). Os ensaios de FRX foram realizados para duas amostras, apresentando-se designados na Tabela 4.4 como “KREFA1” e “KREFA2”.

Tabela 4.3 - Composição química do KREF determinada por FRX ou estimada teoricamente (KREFT), e parâmetros de formulação do clínquer

KREF	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	TiO_2	FSC	MS	MA
KREFT	20,91	5,73	3,37	66,17	1,91	0,76	-	0,48		98,0	2,30	1,70
KREFA1	20,53	6,09	3,54	66,38	1,88	0,47	0,08	0,69	0,34	99,1	2,13	1,72
KREFA2	21,08	5,01	3,55	66,40	1,76	0,53	0,10	0,69	0,36	98,7	2,46	1,41

Conforme observado na Tabela 4.4, as diferenças entre os valores referentes à média das duas amostras e os valores estimados teoricamente, e que serviram de base à formulação do clínquer, foram reduzidas. Estas diferenças deverão resultar essencialmente do erro associado ao ensaio de FRX (como traduz a diferença nas amostras KREFA1 e KREFA2), tanto na determinação da composição do KREF, como das matérias-primas que estão na base da sua origem.

Devido à semelhança de composição química, verificou-se também que os parâmetros médios de composição do clínquer (FSC, MS, MA) foram semelhantes aos inicialmente arbitrados para a sua formulação. A maior variação entre amostras dos parâmetros MA e MS resulta da maior sensibilidade destes fatores a pequenas variações de composição. Ainda assim, os vários parâmetros obtidos apresentaram valores enquadrados nos intervalos sugeridos na literatura (Tabela 3.3, 3.3.1).

A composição química teórica foi também utilizada para calcular a potencial composição mineralógica, de acordo com as equações de Bogue (Eqs.(4.1)-(4.4)). Na Tabela 4.5 apresenta-se a composição teórica determinada por Bogue (KREFT), bem como a composição mineralógica determinada por DRX de KREF. Na mesma tabela apresenta-se o intervalo alvo, conforme indicado na Tabela 4.1.

$$C_3S = 4,0710 \times CaO - 7,6024 \times SiO_2 - 1,4297 \times Fe_2O_3 - 6,7187 \times Al_2O_3 \quad (4.1)$$

$$C_2S = 8,6024 \times SiO_2 + 1,0785 \times Fe_2O_3 + 5,0683 \times Al_2O_3 - 3,0710 \times CaO \quad (4.2)$$

$$C_3A = 2,6504 \times Al_2O_3 - 1,6920 \times Fe_2O_3 \quad (4.3)$$

$$C_4AF = 3,0432 \times Fe_2O_3 \quad (4.4)$$

Tabela 4.4 - Composição mineralógica do KREF determinada por DRX ou estimada teoricamente (KREFT), e intervalo recomendado segundo a literatura

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
KREFT	67,1	9,4	9,5	10,3
KREF	69,8	4,6	3,6	20,5
Intervalo alvo	60-70	10-20	3-7	9-13

Neste caso, face ao valor teórico estimado pelas equações de Bogue, verificaram-se diferenças importantes no teor das fases estimadas, em especial de C₂S, C₃A e C₄AF. Por um lado, conforme abordado em 2.3.3, as equações de Bogue tendem a introduzir erros de estimativa importantes, sendo dependente das condições de queima adotadas no fabrico do clínquer e da própria composição do cru (Shim *et al.*, 2021; Hewlett e Liska, 2019). Embora o método de Bogue seja utilizado em alguma indústria, tende a conduzir a diferenças significativas face ao observado em clínqueres comerciais. O método supõe condições utópicas de um estado de equilíbrio químico, com uma combinação perfeita entre os 4 principais óxidos, formando as 4 fases mais proeminentes num estado puro e sem reversão no arrefecimento. Para além disso, o método despreza a participação dos restantes constituintes, admitindo-se que tinham pouca influência na formação das fases (Crumbie *et al.*, 2006; Bogue, 1929). Deste modo, não se pode considerar com rigor a aplicação das equações de Bogue, sendo bastante mais válido uma análise de DRX realizada diretamente ao clínquer final. Por outro lado, como referido, poderá também existir algum erro associado à técnica de DRX, mas que por si só não justificaria as diferenças observadas na Tabela 4.5.

Face ao intervalo pretendido (indicado na Tabela 4.4), verifica-se que o KREF foi produzido com um teor de C₂S e C₄AF mais baixo e mais alto do que o pretendido, respetivamente. Face a 4.1.2, as alterações introduzidas nos parâmetros do clínquer foram efetivas na redução do teor de C₃S e na ligeira subida de C₂S, mas conduziram ao

aumento de C_4AF . Ainda assim, considera-se que no essencial o clínquer produzido apresentou as condições necessárias para ser utilizado como cimento após a moagem e adição de gesso. Infelizmente, para os vários cimentos produzidos ao longo do presente estudo não foi possível caracterizar em detalhe o tipo de polímeros gerados no clínquer, nomeadamente ao nível do C_3S , apesar de terem influência no desempenho do mesmo (Taylor, 1997; Gosh, 1983).

4.2 Produção de eco-clínquer a partir de resíduos de pasta cimentícia

Como referido em 3.3.2, um dos tipos de eco-clínqueres explorados no presente trabalho envolveu como matéria-prima principal a utilização de resíduo de pasta (RP) pura produzida em laboratório, nomeadamente o P45. Neste caso, foram analisados dois tipos de clínquer: **KRP** – clínquer com substituição parcial das matérias-primas naturais por pasta, de modo que a composição química e os parâmetros finais (FSC, MA e MS) fossem semelhantes aos do clínquer de referência; **K100RP** – clínquer de elevada ecoeficiência, diretamente produzido a partir de 100 % de pasta, mas sem respeitar necessariamente os parâmetros definidos para o KREF.

Como referido, dado que a pasta pura é apenas uma mistura de cimento e água, supõe-se que a composição química seja semelhante à do cimento que lhe deu origem (CEM I 42,5, 3.2.3). No entanto, a análise de FRX realizada à pasta (P45) e ao cimento de origem (CEM I) revelou ligeiras diferenças, mesmo após a conversão para valores anidros (tendo em conta a perda ao fogo), conforme apresentado na Tabela 4.5. Tais diferenças podem ser essencialmente justificadas pela variabilidade dos ensaios e da própria matéria-prima.

Tabela 4.5 - Composição química da pasta P45 e do cimento CEM I utilizado na sua produção

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O eq	SO ₃	FSC	MS	MA
P45	22,19	5,63	3,05	62,95	1,72	0,75	3,59	89,0	2,56	1,85
CEM I	20,10	5,58	3,35	65,35	2,10	-	2,71	100,5	2,25	1,66

Apesar das diferenças obtidas ao nível da composição química não terem sido elevadas, conduziram a variações importantes do valor de FSC, MS e MA. Neste caso, o FSC do P45 afasta-se do 98-100 sugerido na Tabela 4.2, indiciando a formação de menos C_3S , por insuficiência de CaO face aos restantes constituintes. Ainda assim, optou-se também por produzir um eco-clínquer com 100 % pasta, visto que teoricamente o produto final, pasta ou cimento, deveria apresentar composição química similar à do cru que lhe deu origem (exceto pela introdução de gesso e eventuais contaminações do *fuel*). Assim, teria sido esperado que as composições químicas e parâmetros de formulação da Tabela 4.5 tivessem sido mais semelhantes.

Para o K100RP, o processo de tratamento e produção de pastilhas foi semelhante ao já descrito para o KREF, em 3.3.3. Porém, devido à natureza porosa da pasta e à sua maior área superficial, foi necessário adicionar uma maior percentagem de água na preparação do cru (cerca de mais 20 %). Tendo por base o estudo de otimização realizado para o KREF (4.1), adotou-se como primeira abordagem o valor de 1450 °C para a temperatura máxima de produção de K100RP. No entanto, como observado na Figura 4.2, verifica-se que este clínquer apresentou melhor capacidade de queima, apresentando maior formação de fase líquida à temperatura máxima. Tal como

sugerido por outros autores (Yamashita *et al.*, 2019; Snellings *et al.*, 2012), isso pode ser atribuído à presença de maior teor de SO_3 (cerca de 3,6 % ao invés de 0,7 % para o KREF), que vai reduzir a temperatura de formação da fase líquida e a viscosidade do clínquer a alta temperatura. A maior área superficial da matéria-prima deverá contribuir também para uma maior e mais rápida efetivação das reações de clínquerização.



Figura 4.2 - Aspeto do clínquer K100RP tratado a 1450 °C, após a saída do forno e arrefecimento

Em face dos resultados obtidos, numa segunda fase optou-se por produzir o mesmo clínquer alterando o patamar máximo de temperatura para apenas 1350 °C. Como se pode observar na Figura 4.3, esta alteração permitiu reduzir a quantidade final de líquido formado no clínquer final.



Figura 4.3 - Aspeto do clínquer K100RP tratado a 1350 °C, após a saída do forno e arrefecimento

Na Tabela 4.6 resumem-se os valores obtidos no ensaio de determinação da cal livre e da composição mineralógica (DRX) do CEM I e dos clínqueres produzidos com 100 % P45, a 1350 °C (K100RP1350) e a 1450 °C (KRP1450). Na mesma tabela apresenta-se ainda a composição estimada pela aplicação das equações de Bogue, sabendo que esta está associada às limitações já referidas, para além de não ter sido pensada para clínqueres não convencionais, como é o caso. Os baixos valores estimados de C_3S e os elevados de C_2S resultam do baixo FSC e alto MS obtidos.

Note-se que a composição dos clínqueres indicada nas várias Tabelas de 4.6 e 4.7 foi estimada a partir das análises realizadas nos cimentos finais, conforme apresentado em 4.5. A exceção ocorreu para o KRP1450, que foi diretamente determinado por DRX. Para os restantes clínqueres, a composição foi corrigida de modo a não ter em conta a presença do gesso no cimento final.

Tabela 4.6 - Composição mineralógica do K100RP determinada por DRX ou estimada por Bogue (K100RPT), para 1350 °C e 1450 °C de temperatura máxima

Amostras	CaO livre (%)		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	FSC	MS	MA
	Ensaio (3.5.3)	Relatório							
K100RPT	-	-	45,4	29,4	9,8	9,3	89,0	2,56	1,85
K100RP1450	0,51 ^a	0,84 ^a	60,6	20,2	1,9	16,2	102,8	2,30	1,53
K100RP1350	0,98 ^a	1,45 ^b	57,1	24,7	4,3	12,9	95,6	2,34	1,81
CEM I	-	2,38 ^b	59,1	14,2	10,5	10,1	100,5	2,25	1,66

^a Ensaio realizado ao clínquer; ^b Ensaio realizado ao cimento

Em relação ao teor de cal livre, constata-se que a temperatura de 1350 °C foi suficiente para se atingir valores inferiores a 1 %, revelando uma combinação importante do CaO inicialmente disponível. A ligeira redução adicional de CaO verificada no K100RP1450 não se justifica em face do aumento importante imposto na temperatura.

Ao contrário do que seria esperado, em face da análise química da Tabela 4.6, o FSC do K100RP1450 foi superior a 100, aproximando-se dos valores determinados para o CEM I (Tabela 4.5). Porém, apesar do maior valor de FSC, o teor de C₃S foi inferior ao do KREF (Tabela 4.4, 4.1.3), com aumento respectivo do teor de C₂S. De acordo com Segata *et al.* (2019), Snellings *et al.* (2012) e Horkoss *et al.* (2011a, 2010b), a presença de sulfatos pode contribuir para a formação de mais C₂S em detrimento de C₃S, isto porque os sulfatos estabilizam a belite, inibindo a reação com o CaO para formar alite. Ao contrário de KREF, K100RP1450 apresentou valores de C₃S e C₂S enquadrados nos limites sugeridos na literatura (Tabela 4.4). No entanto, foram obtidos valores menores de C₃A e mais elevados de C₄AF. O mesmo foi observado por Zhutovsky e Shishkin (2021), que também testaram a incorporação de resíduos de pasta cimentícia na produção de clínquer. Os autores justificaram que maiores teores de SO₃ originam uma maior inclusão de alumina no C₄AF, prejudicando a formação de C₃A. Horkoss *et al.* (2011a) reporta também que o aumento do teor de SO₃ no clínquer diminui a percentagem de C₃A, mas devido à incorporação da alumina nos silicatos, causando uma menor quantidade de Al₂O₃ livre para reagir com o CaO (Eq.(2.2), (2.2.2)).

Por sua vez, a descida de temperatura de formação do K100RP para 1350 °C originou uma ligeira redução C₃S aumentando, por consequência, a presença de C₂S, para valores fora do intervalo alvo da Tabela 4.4. O aumento do MA vai de encontro à diminuição da fase líquida e diminuição de produção de C₄AF.

Para ambas as temperaturas, os valores de C₃A e C₄AF diminuíram e aumentaram, respectivamente, em comparação com o CEM I. Apesar de à temperatura máxima de 1450 °C o clínquer apresentar uma composição mineralógica mais de acordo com o intervalo alvo (Tabela 4.4), optou-se por prosseguir com a produção do K100RP1350, visto que o aumento da fase líquida à temperatura mais elevada dificultava a produção e tratamento dos clínqueres obtidos. Por outro lado, os valores atingidos de C₃S no K100RP1350 e K100RP1450 não foram muito diferentes, não justificando a consideração de temperaturas mais elevadas de clínquerização

associadas a maior consumo energético. A semelhança nos valores de C_3S entre K100RP1350 e K100RP1450, e a comparação com os resultados obtidos para o KREF, indiciam que deverá estar mais correto o valor de FSC determinado para o K100RP1350.

Como referido, foi também produzido um eco-clínquer, KRP, em que a matéria-prima foi substituída por P45, de modo a se obterem os valores alvo definidos para FSC, MA e MS no KREF. Tendo em consideração a análise multi-objetivo referida em 3.3.1, chegou-se à composição indicada na Tabela 3.5 em 3.3.2. Neste caso, a incorporação máxima de pasta foi de 74,2 %, considerando-se ainda 8,7 %, 16,7 % e 0,4 % de calcário, marga e granalha, respetivamente. De facto, conforme indicado na Tabela 4.5, a composição química de P45 sugere valores baixos de CaO e FSC. O processo de produção do clínquer foi semelhante ao descrito em 3.3.3 para o KREF. Em face do verificado para o K100RP, optou-se por produzir o KRP tendo em consideração 3 temperaturas máximas de clínquerização (Figura 4.4): 1350 °C, 1400 °C e 1450 °C.



Figura 4.4 - Aspeto do clínquer KRP tratado a 1350 °C (esquerda), 1400 °C (centro) e 1450 °C (direita), após a saída do forno

Na Tabela 4.7 resumem-se os valores obtidos no ensaio de determinação da cal livre e da composição mineralógica (DRX) dos clínqueres produzidos com 74 % pasta, a 1350 °C (KRP1350) e a 1450 °C (KRP1450). Para o clínquer tratado a 1400 °C (KRP1400) não foi realizada a análise mineralógica, determinando-se apenas um teor de CaO de 0,2 %. Na mesma tabela apresenta-se ainda a composição estimada pela aplicação das equações de Bogue. Os valores mais elevados de C_3S face ao K100RP resultam do aumento atingido no FSC, devido à incorporação adicional de calcário e marga.

Tabela 4.7 - Composição mineralógica do KRP determinada por DRX ou estimada teoricamente (KRPT), para 1350 °C e 1450 °C de temperatura máxima

Amostras	CaO livre (%)		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	FSC	MS	MA
	Ensaio (3.5.3)	Relatório							
KRPT	-	-	65,7	9,2	9,3	10,0	98,0	2,30	1,70
KRP1350	0,14 ^a	1,42 ^b	75,1	3,8	3,0	15,6	102,3	2,43	1,37
KRP1450	0,70 ^a	1,38 ^b	76,3	3,6	1,6	16,4	109,4	2,27	1,30

^a Ensaio realizado ao clínquer; ^b Ensaio realizado ao cimento

Mais uma vez, para os vários clínqueres produzidos, entre 1350 °C e 1450 °C, foram obtidos teores de CaO inferiores a 1 %, sendo efetiva a combinação deste composto. Ao contrário do que seria esperado, no ensaio realizado no nosso laboratório, o teor estimado de CaO não diminuiu com a temperatura máxima. Isso deverá

resultar da menor sensibilidade do ensaio para os baixos valores estimados, bem como da variabilidade das próprias amostras. No entanto, o ensaio realizado na SECIL diretamente sobre os cimentos finais, sugere a redução lógica do CaO livre com a temperatura. Porém, essa redução foi pouco significativa, refletindo-se também na pequena variação de C_3S e C_2S com o aumento da temperatura de 1350 °C para 1450 °C.

Tal como sucedido para o K100RP, o FSC (102,3 e 109,4) foi bastante superior ao valor alvo (98,0), definido a partir do conhecimento da composição química de P45. Isso sugere que a composição de P45 possa ter sido subestimada em termos de teor de CaO. Assim, por comparação com KREF (Tabela 4.4, 4.1.3), foram atingidos valores mais elevados de C_3S . Neste caso, ao contrário do sucedido no KREF, não foram obtidos valores enquadráveis no inicialmente definido para os limites das principais fases do clínquer (Tabela 4.5). Logo, os resultados sugerem que a quantidade de pasta a incorporar poderia ter sido superior a 74 %, reduzindo-se o teor de matérias-primas carbonatadas. Desse modo, seria possível atingir valores mais baixos de FSC e C_3S . De notar ainda, que para os eco-clínqueres K100RP e KRP, a composição mineralógica foi estimada a partir de apenas uma amostra.

Em face dos resultados obtidos, para além do KRP1450, optou-se por também prosseguir o estudo com o KRP1350, visto que foi atingida uma composição mineralógica bastante aceitável, para uma menor temperatura de fabrico. De facto, os valores sugerem que é viável a produção do KRP para uma temperatura máxima de apenas 1350 °C.

4.3 Produção de eco-clínquer a partir de resíduos separados de betão

Conforme abordado em 3.2.2, aplicando o novo método de separação desenvolvido no âmbito do projeto em que este trabalho se insere (Hu, 2019), é possível obter fração cimentícia, a partir de resíduos de betão, com cerca de 76 % de pureza. Esse novo material, designado de RSB, permite maximizar o teor de matéria-prima ideal para a produção de clínquer, tendo por base um produto existente na realidade, ao contrário do que sucede com as pastas artificialmente produzidas em laboratório. Por uma questão de planeamento, e de modo a respeitar os prazos do trabalho e do projeto, em vez de se produzir um clínquer diretamente do material separado, optou-se por simular a produção de uma matéria-prima tipo representativa do RSB. Desse modo, idealizou-se uma matéria-prima composta por 76 % de pasta (P45), 13 % de areia e 11 % de calcário, tal como o atingido no trabalho de Hu (2019).

Assim, tendo em consideração o RSB e o método de formulação descrito em 3.3.1, foi definida a composição indicada na Tabela 3.5 (3.3.2), que explora a melhor combinação de matérias-primas de modo a potenciar a máxima utilização de RSB. Neste caso, apesar do material ter sido purificado, a percentagem de incorporação de RSB atingida foi de apenas 29 %, longe do valor de 74 % alcançado com a pasta pura P45. Ainda assim, caso se tivesse procedido à produção de clínquer diretamente de betão (KRB), sem separação prévia, o máximo de substituição de matérias-primas teria sido de apenas 16 %. Desse modo, aplicando o método proposto, permite-se aumentar em 80 % a taxa de reutilização de resíduos na produção de clínquer, com óbvios benefícios ambientais. Por outro lado, os resíduos de betão possuem uma percentagem reduzida de material cimentício

não carbonatado, tendo pouco impacto na redução das emissões de CO₂ do clínquer. É ainda possível que o nível de substituição de RSB possa ser maior em face da possível subestimativa realizada na análise de composição de P45. A produção das pastilhas (3.3.3) e a metodologia de clinquerização (Tabela 4.2, 4.1.2) foi em tudo idêntica à considerada para os eco-clínqueres provenientes de pasta. Seguindo a estratégia adotada para o KREF, o clínquer de RSB (**KRSB**) foi submetido até à temperatura máxima de 1450 °C (Figura 4.5).



Figura 4.5 - Aspeto do clínquer KRSB tratado a 1450 °C, após a saída do forno e arrefecimento

Na Tabela 4.8 resumem-se os valores obtidos no ensaio de determinação da cal livre e da composição mineralógica (DRX) do clínquer produzido com RSB a 1450 °C. Tal como referido, a composição do clínquer foi estimada a partir da análise realizada ao cimento final, apresentada em 4.5. Na mesma tabela apresenta-se ainda a composição estimada pela aplicação das equações de Bogue. Mais uma vez, garante-se a obtenção de um teor de cal livre inferior a 1 %, viabilizando a utilização do KRSB para a produção de cimento.

Tabela 4.8 - Composição mineralógica do KRSB determinada por FRX ou estimada teoricamente (KRSBT), para 1450 °C de temperatura máxima

Amostras	CaO livre (%)		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	FSC	MS	MA
	Ensaio (3.5.3)	Relatório							
KRSBT	-	-	66,6	9,3	9,4	10,2	98,0	2,30	1,70
KRSB	0,13 ^a	0,75 ^b	73,5	3,4	2,9	16,8	94,6	2,55	1,40

^a Ensaio realizado ao clínquer; ^b Ensaio realizado ao cimento

O FSC do KRSB foi inferior ao estimado teoricamente, embora o valor não esteja de acordo com os resultados obtidos para a sua composição mineralógica. Para a temperatura de clinquerização considerada, existiu um consumo quase completo do teor de CaO e uma formação importante de C₃S. Os valores de FSC e MS, resultantes da análise da sua composição química, justificam o baixo teor de CaO, mas não são compatíveis com o elevado valor atingido no C₃S. Os resultados obtidos nos restantes ensaios de caracterização realizados na presente dissertação (4.9 a 4.14) estão mais de acordo com a composição mineralógica determinada para o clínquer, sugerindo uma imprecisão na determinação da composição química e respetivo FSC.

4.4 Moagem do clínquer

Antes de se proceder à moagem do clínquer, com o objetivo de se produzir cimento, adicionou-se gesso com as características indicadas na Tabela 3.1 e em 3.2.3. Tal como realizado na indústria, isso garante uma mistura final mais homogênea. Da Tabela 3.1, verifica-se que o gesso utilizado apresenta uma quantidade de SO_3 de 52,43 %. Tendo em consideração que o gesso utilizado foi fornecido na forma di-hidratada, o teor de sulfatos é 43,4 % da massa de gesso. Considerando estes valores para o gesso, bem como o teor de sulfatos proveniente das restantes matérias-primas (Tabela 3.1), a percentagem de gesso a adicionar a cada um dos clínqueres produzidos foi definida de modo a satisfazer a percentagem máxima de SO_3 recomendada na NP EN 197-1 (2012) para o CEM I, nomeadamente 3,5 %. Na Tabela 4.9 apresenta-se a percentagem de gesso utilizada em cada um dos clínqueres produzidos no trabalho.

Tabela 4.9 - Teor de gesso utilizado no clínquer de referência (KREF) e eco-clínqueres

Matéria-prima	KREF	KRP	KR100P	KRSB
Gesso (% em massa)	5,5	2,5	1,1	4,3

A moagem do KREF seguiu o procedimento referido em 3.4. Porém, para os restantes clínqueres, a moagem a 300 rpm durante 30 min mostrou-se ineficiente, com quase 15 % da amostra de dimensão superior a 45 μm . Tal foi também reportado por Horkoss *et al.* (2011), que relaciona o maior teor de SO_3 com um rácio menor de alite/belite, tornando, por isso, o clínquer mais duro. Assim, foi necessário realizar vários ensaios prévios de modo a adaptar as características de moagem aos novos clínqueres. Na Tabela 4.10 resumem-se os resultados obtidos nos testes de moagem realizados para o KRP.

Tabela 4.10 - Resíduos de peneiração acima de 45 μm do KRP, após diferentes condições de moagem

Velocidade (rpm)	300	400	350	400
Duração (min)	30	30	30	20
% > 45 μm	13,8	2,0	4,6	1,4

Apesar da moagem a 400 rpm ter revelado os melhores resultados, uma grande quantidade de material ficou fortemente aderido às esferas e às paredes da cuba, tornando-se difícil a sua remoção e conduzindo a uma quantidade elevada de desperdício. Após remoção, o cimento obtido apresentava ainda a formação de grandes grumos (Figura 4.6). A presença de gesso di-hidratado, apesar da possível desidratação parcial devido à elevada temperatura atingida no processo de moagem, pode também ter contribuído para a aglomeração excessiva das partículas (Hassan *et al.*, 2021; Taylor, 1997). Assim, optou-se pela moagem dos eco-clínqueres a uma velocidade de 350 rpm, durante 30 min.



Figura 4.6 - Adesão do cimento às paredes da cuba de moagem (esquerda) e aglomeração das partículas de cimento (direita). Moagem a 400 rpm durante 20 minutos.

4.5 Caracterização dos cimentos

Após a produção dos cimentos, foi realizada a sua caracterização química, física e mineralógica, com auxílio da empresa SECIL. Na Tabela 4.11 apresentam-se os resultados referentes à caracterização física, nomeadamente em termos de massa volúmica, superfície de *Blaine* e granulometria, e à caracterização química (teores de enxofre, cloretos, resíduo insolúvel e cal livre) dos cimentos. A designação dos cimentos segue a mesma nomenclatura dos clínques, mas agora substituindo “K” por “C”. Ou seja, KREF, KRP1350, KRP1450, K100RP e KR5B é transformado em CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB, respetivamente.

Tabela 4.11 - Caracterização química e física dos cimentos CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB

Composição	CREF	CRP1350	CRP1450	C100RP	CRSB
Teor de enxofre (% SO ₃)	2,77	3,42	3,21	3,44	2,85
Teor em resíduo insolúvel (%)	<0,52	<0,52	<0,52	<0,52	<0,52
Cal livre (%)	0,63	1,42	1,38	1,45	0,75
Teor de cloretos (%)		ND	ND	0,01	ND
Massa volúmica (g/cm ³)	3,10	-	3,11	3,12	3,12
Superfície específica de <i>Blaine</i> (cm ² /g)	4820	-	4960	4110	5240
Resíduo peneiração, 45 µm (%)	1	0,01	0,38	0,57	0
Fração superior a 32 µm (%)	3,18	3,38	4,59	5,61	0,04
Fração entre 3 e 32 µm (%)	74,01	72,85	71,22	72,79	65,41

Todos os cimentos cumpriram com os teores de enxofre e resíduo insolúvel máximos definidos na norma EN 196-2 (3,5 % e 5 %, respetivamente). A percentagem de cal livre, como mencionado, foi inferior ao máximo aconselhado de 2 %, tendo ainda respeitado o valor preferencial de 1,5 % sugerido na literatura (Liu *et al.*, 2021; Ghosh, 1983).

A massa volúmica do CREF (3100 kg/m³) foi semelhante à do CEM I (3070 kg/m³) utilizado no presente trabalho (Tabela 3.2, 3.2.3). O ligeiro aumento justifica-se pelo facto de, ao contrário de CEM I, os cimentos produzidos

não incluírem a adição de *filler* calcário como constituinte minoritário. As massas volúmicas dos restantes cimentos foram bastantes semelhantes à do CREF.

Em relação à granulometria, o CREF produzido no presente trabalho e seguindo a metodologia de moagem referida em 3.4, atingiu um grau de finura superior ao reportado para o CEM I. Esse aumento é refletido também no incremento de 8,6 % atingido na superfície de *Blaine* (Tabela 4.11 versus Tabela 3.2, 3.2.3), bem como na redução do resíduo de peneiração superior a 45 μm . Isso deverá contribuir para o aumento da velocidade de reação do CREF face ao CEM I. Em relação aos restantes cimentos, obtiveram-se graus de finura distintos. O CRSB foi o que apresentou maior superfície específica, sugerindo maior capacidade de reação inicial. Mais de 35 % deste material apresentou granulometria inferior a 3 μm , destacando-se dos restantes cimentos com apenas 21 a 24 % nesta fração. Em oposição, o C100RP esteve associado à granulometria mais grosseira (maior resíduo acima do peneiro 32 μm) e menor superfície específica (Tabela 4.11). Demonstra-se assim uma maior dificuldade de moagem do K100RP, associado a maior teor de SiO_2 (cerca de mais 20 %) na sua constituição. De entre os eco-clínqueres produzidos, o CRSB, associado a menor incorporação de resíduos (29 % de pasta efetiva), terá sido o mais efetivamente moído, tendo em conta as condições adotadas para os eco-clínqueres (4.4). Apesar de não existir informação da superfície específica do CRP1350, comparando os valores de granulometria com o CRP1450 (Tabela 4.12), pode-se prever que a finura atingida no CRP1350 foi semelhante a superior à do CRP1450.

Na Tabela 4.12 resume-se a composição mineralógica final (DRX - *Rietveld*) determinada para cada um dos cimentos desenvolvidos. Como referido, a composição não é muito diferente da determinada para os respetivos clínqueres, visto que apenas difere destes pela incorporação adicional de gesso. A composição química e a composição mineralógica detalhada dos vários cimentos é apresentada no Anexo I.1.

Tabela 4.12 - Composição mineralógica dos cimentos CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP, CRSB e CEM I

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
CREF	67,2	9,2	3,4	17,9
CRP1350	73,2	3,8	2,8	15,3
CRP1450	75,5	2,0	1,6	16,8
C100RP	55,3	24,1	4,0	12,6
CRSB	72,9	3,2	2,8	17,8
CEM I	59,1	14,2	10,5	10,1

Em geral, os vários cimentos produzidos apresentaram maior superfície específica e maior formação de C₃S do que o CEM I (até 28 % superior), indiciando o maior desenvolvimento de resistência inicial. Apenas o C100RP apresentou valores inferiores de alite e de superfície específica, mas ainda assim aceitáveis para a produção de cimento comercial associado ao desenvolvimento mais lento da resistência.

4.6 Caracterização de pastas no estado fresco

Neste ponto analisa-se a consistência de pasta e o tempo de presa dos cimentos produzidos no presente trabalho. Inicialmente fez-se uma avaliação das características do cimento de referência, sem (CREFO) e com adição de 3,5 % (CREF3.5), 5 % (CREF5), e 6 % (CREF6) de gesso. Lembre-se que conforme referido na Tabela 4.9 o CREF foi produzido com 5,5 % de gesso. Na Tabela 4.13 resumem-se os resultados de consistência e tempo de presa obtidos para o CREF, bem como para o cimento de referência CEM I. Note-se que estes CREF foram produzidos antes de se proceder à correção em 4.1.2, ou seja, com FSC, MS e MA de 100, 2,3 e 1,6, respetivamente.

Tabela 4.13 - Relação a/c para a produção de pastas de consistência normal (CEM I e CREF com diferentes teores de gesso – CREFO, CREF3.5, CREF5 e CREF6)

	CEM I	CREFO	CREF3.5	CREF5	CREF6
a/c	0,31	0,29	0,3	0,3	0,29

Em geral, verifica-se que os cimentos produzidos apresentaram consistência normal semelhante e ligeiramente inferior à do CEM I, apesar de possuírem maior superfície específica. Independentemente do teor de gesso no cimento, a consistência de pasta variou entre 0,29-0,31, que são valores usualmente observados em cimentos correntes (Bogas *et al.*, 2022; Real *et al.*, 2021). Em termos de tempo de presa, conforme era esperado, o tempo de início e fim de presa aumentou com aumento do teor de gesso, deixando esse aumento de ser relevante a partir de 5 % (Figura 4.7). Para o cimento sem gesso não foi possível realizar o ensaio de tempo de presa, visto que esta foi praticamente instantânea, tal como se esperava (Taylor, 1997). Este cimento teve uma reação muito rápida, perdendo a trabalhabilidade ao fim de cerca de 150 segundos.

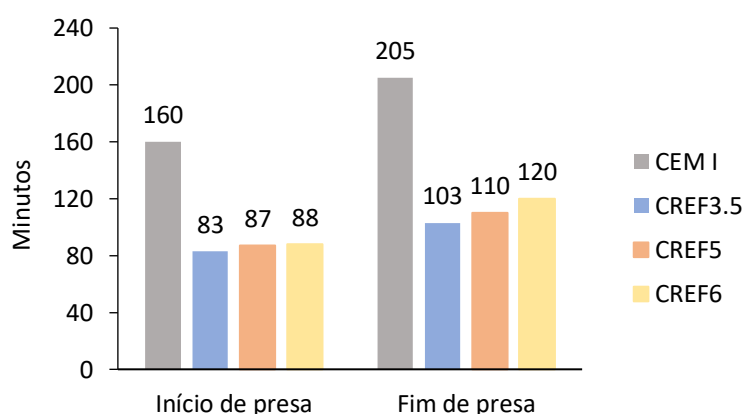


Figura 4.7 - Tempo de presa de pastas de consistência normal com CEM I ou CREF com diferentes teores de gesso – CREF3.5, CREF5 e CREF6

No entanto, mesmo para teores elevados de gesso (6%), o tempo de presa do CREF foi inferior ao do CEM I. Uma razão deverá estar relacionada com o maior teor de C_3S atingido no CREF (73 % face a 59 % no CEM I, Tabelas 4.1 e 4.12) e o menor teor de C_3A (5,4 % face a 10,5 %, Tabelas 4.1 e 4.12). Por sua vez, o CREF apresenta ainda maior superfície específica do que o CEM I (Tabela 4.11 versus Tabela 3.2, 3.2.3).

Após análise da influência do teor de gesso nas propriedades do CREF no estado fresco, analisaram-se os mesmos parâmetros para os vários cimentos produzidos no trabalho, nomeadamente o CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e o CRSB. Neste caso, o CREF refere-se ao clínquer de referência corrigido para FSC de 98, associado a 67,2 % de C_3S . Na Tabela 4.14 resumem-se os resultados obtidos nestes ensaios.

Tabela 4.14 - Consistência normal (CN) e tempos de início (IP) e fim de presa (FP) do CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB

	CREF	CRSB	CRP1350	CRP1450	C100RP
CN	0,28	0,3	0,29	0,28	0,27
IP (min)	130	70-90	80-90	80-93	-
FP (min)	200	120	110	120	-

A consistência de pasta normal variou entre 0,27 e 0,3, dependendo do tipo de clínquer. Em geral, estes valores foram sensivelmente inferiores, mas semelhantes aos do CEM I (0,31, Tabela 4.13). O CEM I diferiu sobretudo no grau de finura (Tabela 4.11), teor de C_3S (Tabela 4.12) e no facto de possuir até 5 % de outros constituintes minoritários na sua composição. O CRSB e o C100RP foram os que apresentaram, respetivamente, maior e menor a/c para a consistência normal, o que está de acordo com os valores obtidos de *Blaine*.

O CREF corrigido, associado a menor teor de C_3S e cerca de 5,5 % de gesso, já apresentou valores de tempo de presa mais próximos dos obtidos no CEM I. Porém, os tempos de início e fim de presa foram inferiores nos eco-clínqueres. Duas razões podem ser atribuídas a estes resultados: o maior teor de C_3S apresentado por estes cimentos (Tabela 4.12, 4.5), e a maior finura resultante da moagem mais efetiva destes cimentos (Tabela 4.11, 4.5). É ainda possível que ocorra uma menor eficiência (i.e., disponibilidade) dos sulfatos já existentes nos resíduos de cimento. A possível integração dos sulfatos nos silicatos de cálcio pode impedir a sua participação no controlo de presa, não sendo compensada a redução imposta no teor de gesso a adicionar à mistura, conforme indicado na Tabela 4.9 (4.4). No entanto, em relação a este último ponto, o CRSB foi o que apresentou menor IP e FP, apesar de ter sido o eco-clínquer produzido com maior incorporação de gesso. Importa ainda referir que a quantidade de C_3A nos novos cimentos foi inferior à observada em cimentos correntes, como é o caso do CEM I.

A temperatura de clínquerização teve uma influência pouco significativa no comportamento das pastas com CRP, ocorrendo apenas uma ligeira redução da exigência de água, que poderá resultar de pequenas diferenças ao nível da área superficial destes cimentos (Tabela 4.11). De facto, apesar de não se ter determinado a superfície específica para o CRP1350, conclui-se que esta deverá ser ligeiramente superior à do CRP1450.

Ainda assim, qualquer dos cimentos produzidos respeita as condições mínimas da EN 197-1 (2012), apresentando tempos de início de presa superiores a 45 minutos ou 60 minutos, para cimentos da classe 52,5 ou 42,5, respetivamente. Como se verifica em 4.10, os cimentos produzidos podem ser essencialmente enquadrados na classe 52,5.

Em geral, pode-se concluir que os cimentos produzidos apresentam exigência de água semelhante ou ligeiramente inferior à do cimento de referência CEM I 42,5, e tempos de presa mínimos adequados à sua

aplicação comercial. Assim, conclui-se que os novos cimentos de maior ecoeficiência revelaram desempenho adequado, comparável aos de cimentos comerciais correntes.

4.7 Caracterização no estado endurecido de pastas com CREF

Neste ponto analisa-se a resistência mecânica de pastas de consistência normal produzidas com CREF e diferentes teores de gesso, e confronta-se o seu desempenho com o obtido em pastas de referência com CEM I. À semelhança de 4.6, foi analisada a influência do teor de gesso no desempenho de pastas com CREF. Na Figura 4.8 apresenta-se a evolução da resistência, entre 1 e 28 dias de idade, para as mesmas composições abordadas em 4.6, nomeadamente o CEM I e o CREF sem (CREF0) e com adição de 3,5 % (CREF3.5), 5 % (CREF5), e 6 % (CREF6) de gesso. Mais uma vez, o CREF utilizado neste primeiro estudo possuía um FSC de 100.

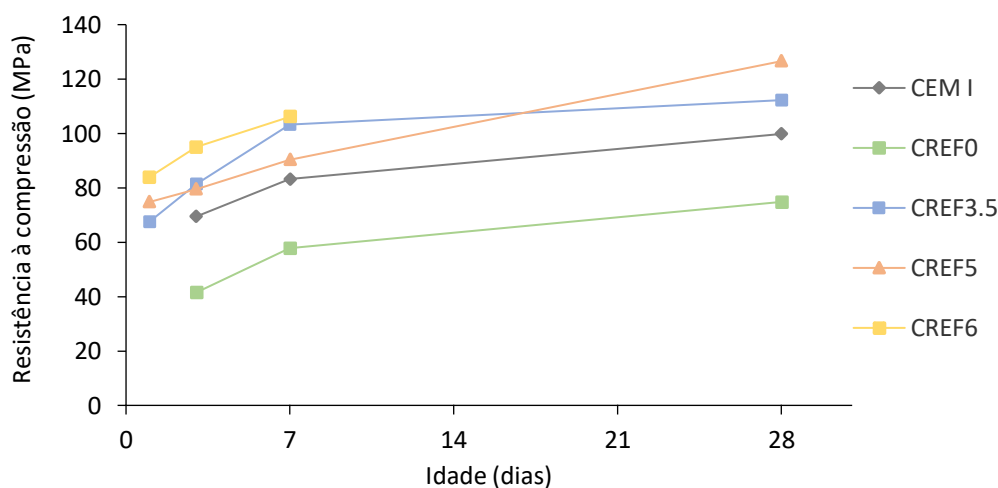


Figura 4.8 - Evolução da resistência à compressão até 28 dias em pastas com CEM I ou CREF com diferentes teores de gesso – CREF0, CREF3.5, CREF5 e CREF6

Da Figura 4.8 constata-se que o teor de gesso afetou de forma importante o desenvolvimento da resistência no CREF. A não adição de gesso conduziu à redução da resistência à compressão em todas as idades. Por outro lado, ocorreu uma redução importante de trabalhabilidade nas pastas sem gesso (4.6), que prejudicou as condições de compactação e a compacidade final das pastas. A incorporação de gesso, controlando a reação dos aluminatos, conduziu a um aumento proporcional da resistência à compressão, principalmente nas idades iniciais. Porém, as diferenças foram pequenas para mais de 3,5 % de incorporação de gesso. Pelas razões já referidas em 4.6, nomeadamente o maior teor de C_3S e a maior finura do CREF, a resistência à compressão foi menor nas pastas com CEM I. Em relação ao CEM I, a consistência normal no CREF foi ainda alcançada para uma menor relação a/c (em especial no CREF6, Tabela 4.14), o que terá também contribuído para a sua maior resistência a todas as idades ensaiadas.

De acordo com Tosun (2006), a utilização de teores elevados de gesso pode causar a formação de etringite em idades mais avançadas, levando à fissuração por ações expansivas no cimento endurecido. No presente estudo, não foi observado esse fenómeno para os teores de gesso utilizados no CREF. A incorporação ótima de gesso

varia com a composição química do clínquer (teor de aluminatos), sendo ainda influenciado por outros fatores, como o teor de álcalis (Taylor, 1997).

4.8 Caracterização de argamassas no estado fresco

Numa última fase do trabalho, foram caracterizadas argamassas produzidas com os vários tipos de cimento desenvolvidos neste estudo. As várias argamassas foram produzidas de acordo com o referido em 3.7.1, apresentando o mesmo a/c e igual traço ponderal, de modo a tornar mais rigorosa a análise do comportamento relativo dos vários tipos de cimento estudados. Neste primeiro ponto procedeu-se à análise do comportamento dessas argamassas no estado fresco, nomeadamente em termos de espalhamento e massa volúmica fresca (3.7.2). Na Tabela 4.15 resumem-se os resultados obtidos para as várias argamassas estudadas. Na mesma tabela apresenta-se uma estimativa do teor de vazios, tendo por base o referido em 3.7.2.3.

Tabela 4.15 - Propriedades das argamassas no estado fresco, produzidas com CEM I, CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB

Composição	Espalhamento (mm)	MV fresca (kg/m ³)	Teor de vazios (%)
CREF	179	2210	3,3
CRSB	152	2227	2,7
CRP1350	161	2222	2,9
CRP1450	166	2217	3,1
C100RP	187	2213	3,3
CEM I	160	2223	2,6

Conforme observado em 4.6, as pastas com CEM I e com CRSB foram aquelas que apresentaram maior exigência de água, ou seja, exigiram maior relação a/c no fabrico de pastas de consistência normal. Isso refletiu-se também na trabalhabilidade das argamassas, ficando associadas aos menores valores de espalhamento, para o mesmo a/c. Em geral, seria esperado que as várias argamassas, produzidas com a mesma composição, apresentassem idêntica trabalhabilidade. No entanto, para além do exemplo já referido, as argamassas com CREF e C100RP apresentaram as maiores trabalhabilidades, com espalhamentos até 17 % superiores ao da pasta de referência com CEM I. Mais uma vez, estes foram os ligantes cujas pastas de consistência normal apresentaram menor relação a/c (4.6).

Também à semelhança do verificado no estudo de pastas, a temperatura de clinquerização teve pouca influência na trabalhabilidade das argamassas com CRP (mas mais uma vez, o espalhamento foi ligeiramente maior para o CRP1450, podendo-se atribuir as mesmas razões referidas em 4.6).

A massa volúmica fresca é afetada pela composição e características dos seus constituintes, bem como pela compactidade atingida após compactação. Neste caso, visto que as misturas foram produzidas com a mesma composição (mesmo a/c e traço ponderal) e tipo de areia, as massas volúmicas foram muito semelhantes entre

as diferentes misturas (Figura 4.9). De facto, a massa volúmica variou apenas entre 2210 e 2227 kg/m³, para diferenças enquadráveis na variabilidade das amostras e do próprio ensaio.

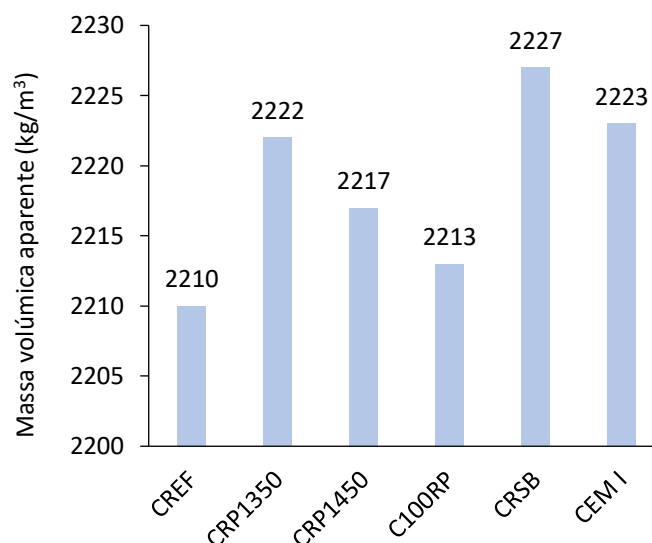


Figura 4.9 - Massa volúmica no estado fresco de argamassas produzidas com CEM I, CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB

Em face de se tratar de argamassas de igual composição e os cimentos apresentarem massas volúmicas idênticas (Tabela 4.11), para além da eventual variabilidade, as ligeiras diferenças de massa volúmica entre misturas poderão resultar de diferenças atingidas ao nível da compactidade, refletidas no teor de vazios (Tabela 4.16). Em geral, o teor de vazios foi semelhante para as várias argamassas estudadas, variando apenas entre 2,6 e 3,3 %, concluindo-se que se terão atingido adequadas condições de compactação em todas as misturas. Ainda assim, as argamassas com CEM I e CRSB foram as que alcançaram maior compactidade após compactação (menor teor de vazios), apesar de terem apresentado a menor trabalhabilidade entre as argamassas estudadas (Tabela 4.16).

4.9 Ensaio de calorimetria isotérmica

Nas Figuras 4.10 e 4.11 apresentam-se o fluxo de calor e o calor cumulativo, respetivamente, libertados ao longo do tempo das pastas produzidas com CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP, CRSB e CEM I. De acordo com o mencionado em 3.6.3, as medições de calor só foram contabilizadas depois dos 45 min iniciais de estabilização. Neste ponto, observa-se que a pasta com CREF apresentou o mesmo fluxo de calor que CEM I, enquanto as restantes pastas apresentam sensivelmente o dobro (Figura 4.10).

Posteriormente, o primeiro ponto de inflexão (quando a taxa de fluxo de calor começa a crescer de forma importante) corresponde ao início da fase de aceleração, que coincide com o fim do período de indução, e aproximadamente com o início de presa (Figura 4.10). Até este ponto, o CREF apresentou um comportamento semelhante ao CEM I, enquanto os eco-cimentos desenvolveram tempos de presa bastante inferiores, de acordo com o anteriormente observado em 4.6 (Figura 4.7 versus Tabela 4.14). Para tal, terá contribuído a maior superfície específica dos eco-cimentos, conforme observado em 4.5 (Tabela 4.11). No entanto, isso não explica a maior velocidade de reação do C100RP face ao CREF, bem como o comportamento similar deste face ao CEM

I. Tal poderá ser também explicado pelo equilíbrio atingido entre o teor de aluminatos e de SO_3 disponível nas misturas.

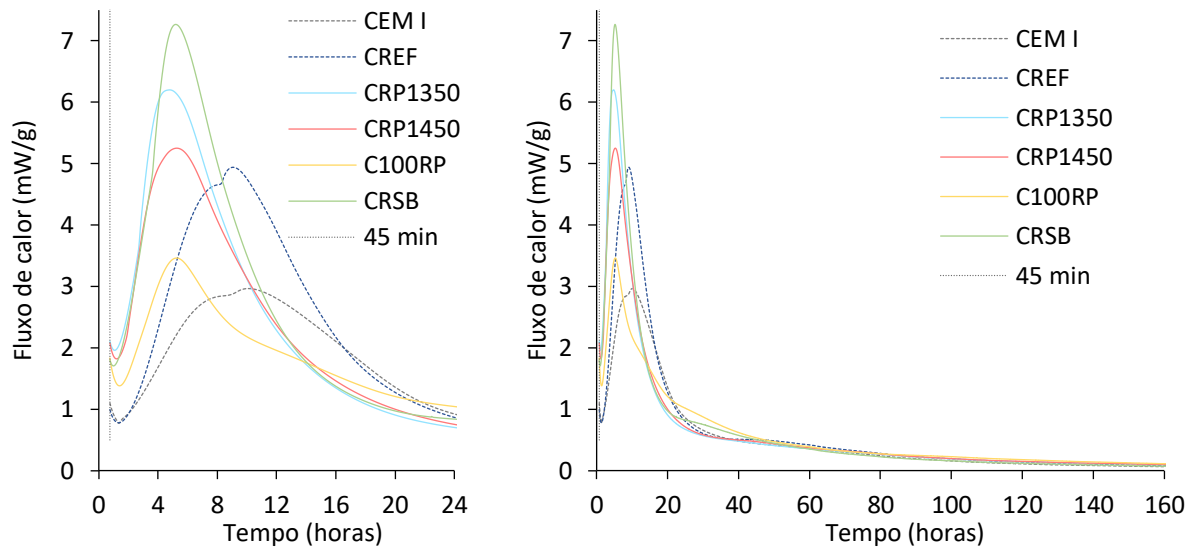


Figura 4.10 - Fluxo de calor de hidratação das pastas produzidas com CEM I, CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB: até 24 horas (à esquerda); até 7 dias (à direita)

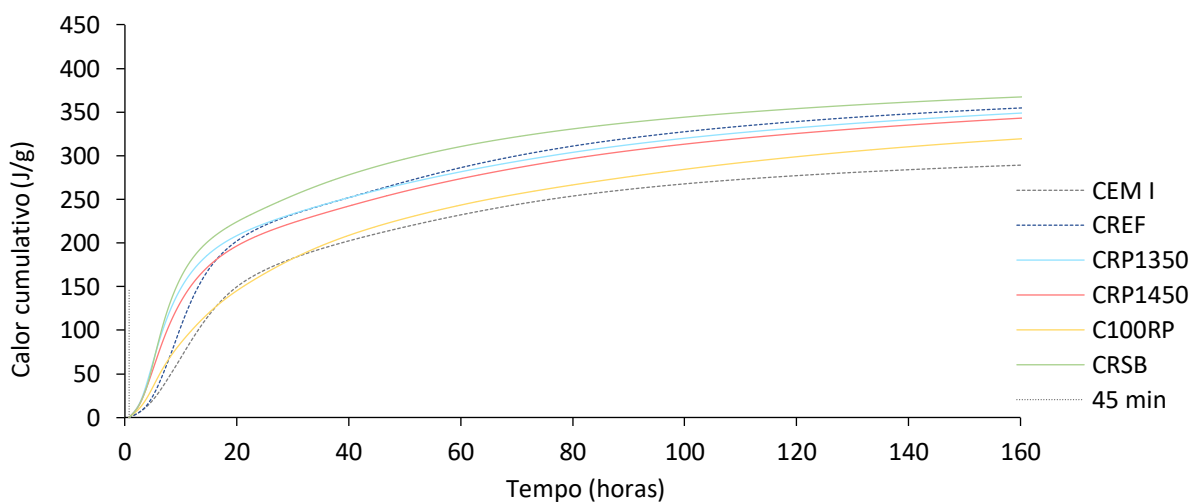


Figura 4.11 - Calor de hidratação cumulativo das pastas produzidas com CEM I, CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB até aos 7 dias

Em relação à evolução da hidratação, existiu um maior desenvolvimento de calor de hidratação no CREF do que no CEM I (Figura 4.10), o que pode ser explicado pelo maior teor de C_3S e maior superfície específica do primeiro. Por sua vez, os eco-cimentos apresentaram picos de hidratação mais cedo (pico por volta das 5 horas) e tendencialmente mais elevados do que o cimento de referência, CREF. Em especial, o CRSB e os CRP, associados a maior teor de C_3S e maior superfície específica, foram os que desenvolveram maiores picos de hidratação face aos restantes cimentos. De facto, segundo Ramachandran *et al.* (2003), o pico de hidratação aumenta com a redução do tamanho das partículas de cimento. Por outro lado, diminui a largura do pico, estando de acordo com uma reação de hidratação mais rápida.

Curiosamente, o CRP 1450, apesar de apresentar maior teor de C_3S do que o CRP1350, teve um menor pico de hidratação. Isso deverá confirmar a suspeita de se ter atingido uma melhor moagem e maior superfície específica no CRP1350 do que no CRP1450. Um outro fator que pode ter contribuído para o diferente comportamento dos vários clínqueres em termos de evolução da hidratação foi a distinta quantidade de gesso adicionada e a sua interação com o teor variável de aluminatos nos cimentos. Neste caso, o CRP1450 foi produzido com o mesmo teor de gesso do que o CRP1350, apesar deste último apresentar um valor de C_3A 75 % superior (mas valor idêntico no teor total de C_3A+C_4AF , Tabela 4.12). Embora apresentem comportamento semelhante, na Figura 4.11 verifica-se que o CRP1450 desenvolveu sempre menor calor de hidratação ao longo do tempo do que o CRP1350.

Por sua vez, o C100RP associado a menor superfície específica e menor teor de C_3S , apresentou menores picos de hidratação do que os restantes eco-cimentos, e semelhante ao observado no CEM I, de composição mineralógica mais próxima deste ligante.

Apesar do CREF ter apresentado um menor pico de aceleração, observa-se que o calor cumulativo após 24 horas foi similar ao dos eco-cimentos CRSB e CRP (Figura 4.10). Tal é justificado pelo facto do CREF apresentar igualmente superfície específica e teores de C_3S elevados, permitindo níveis de reação inicial semelhantes. O atraso verificado deverá estar mais relacionado com a interação do gesso com os aluminatos, assegurando presas mais lentas, conforme discutido em 4.6. O segundo pico observado no CREF (ombro perto de primeiro pico), que foi também apenas verificado no CEM I, está associado à depleção de sulfato e formação secundária de etringite (Novotný *et al.*, 2016). A não presença de teor de gesso suficiente implica o desaparecimento deste pico (Novotný *et al.*, 2016). Nestes cimentos (CEM I e CREF) observa-se ainda um pico fraco entre 40 e 60 horas, associado à conversão de etringite em monosulfoaluminatos (Novotný *et al.*, 2016; Ramachandran *et al.*, 2003). Nos eco-cimentos estes picos são mais dificilmente observados, sugerindo a formação menos relevante de etringite secundária.

Na Figura 4.11 observa-se que existe uma distinção clara de dois grupos de misturas; um primeiro formado pelo CRSB, CRP e CREF e um segundo pelo CEM I e o C100RP. O primeiro grupo é caracterizado pelo desenvolvimento de maior calor de hidratação inicial e total, mas menores taxas de libertação de calor a longo prazo do que o segundo grupo. Isso deverá estar relacionado com o menor teor de C_3S e maior quantidade de C_2S nos cimentos do segundo grupo.

De referir que nenhum dos cimentos analisados se enquadra na classe de “cimentos de baixo calor de hidratação” (LHC), visto que não respeitam o calor cumulativo máximo de 270 J/g aos 7 dias, indicado na norma NP EN 197-1. Exceto o Cem I (290 J/g), todos os cimentos apresentaram valores superiores a 300 J/g. A pasta com CRSB apresentou o calor de hidratação após 7 dias mais elevado, com cerca de 370 J/g. Estes valores teriam sido ainda superiores, caso tivesse sido possível contabilizar os 45 min iniciais.

4.10 Resistência mecânica

As argamassas foram caracterizadas no estado endurecido em termos de resistência mecânica (compressão e flexão), absorção capilar, resistência à carbonatação e microestrutura. No presente ponto analisa-se a resistência mecânica, resumindo-se na Tabela 4.16 os valores de resistência à compressão e tração, aos 2, 7, 28 e 90 dias de idade. Na mesma tabela apresentam-se os coeficientes de variação, CV, obtidos para a resistência à compressão. Nas Figuras 4.12 e 4.13 ilustra-se a evolução da resistência à compressão e tração, respectivamente.

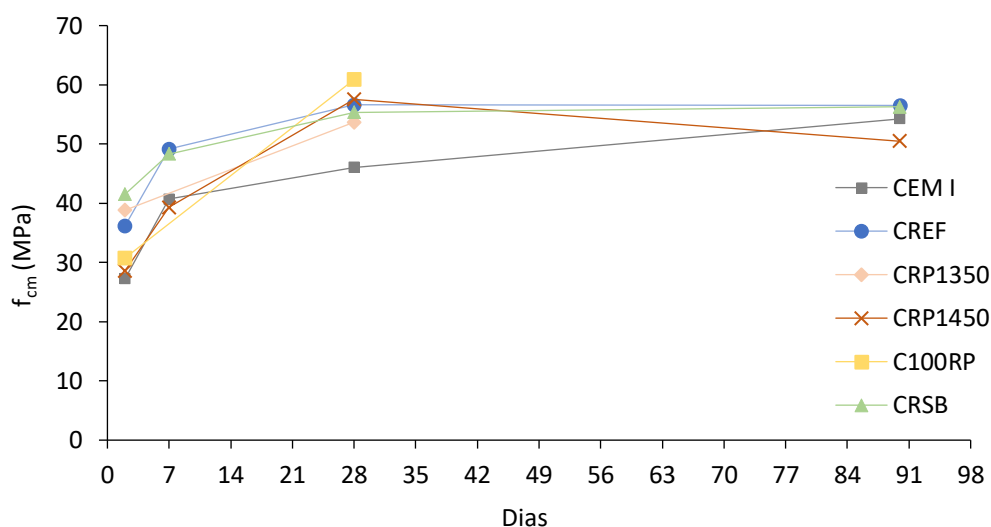


Figura 4.12 - Evolução da resistência média à compressão, f_{cm} , até 90 dias. Argamassas com CEM I, CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB

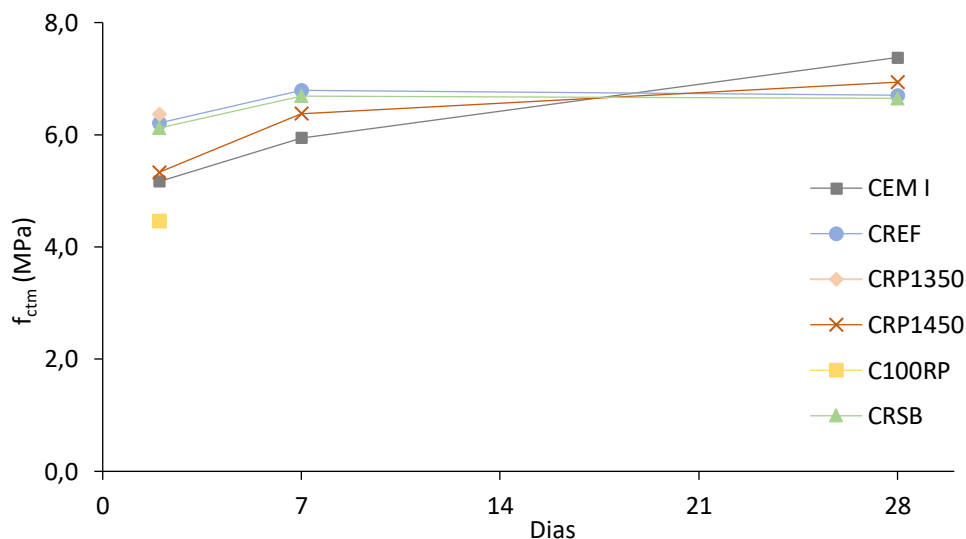


Figura 4.13 - Evolução da resistência média à tração, f_{ctm} , até 28 dias. Argamassas com CREF, CRP1450, C100RP, CRSB e CEM I

Conforme discutido nos pontos anteriores, principalmente em 4.5, os vários cimentos analisados apresentaram diferentes características físicas e composicionais. As diferenças ao nível da superfície específica e teores das várias fases maioritárias presentes condiciona o comportamento no estado endurecido, no que se refere ao desenvolvimento da hidratação e microestrutura, afetando o desempenho em termos de durabilidade e resistência mecânica.

Tabela 4.16 - Resistência mecânica à compressão e tração, absorção capilar e resistência à carbonatação de argamassas produzidas com CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP, CRSB e CEM I

Composição	Resistência à flexão, f_{ctm} (MPa)			Resistência à compressão, f_{cm} (MPa)								Absorção capilar			Profundidade de carbonatação (Xc)		
	2 d	7 d	28 d	2 d	CV (%)	7 d	CV (%)	28 d	CV (%)	90 d	CV (%)	10 min (kg/m ³)	72 h (kg/m ³)	CA ($\times 10^{-3}$ kg/m ² min ^{0,5})	28 d (mm)	56 d (mm)	90 d (mm)
CREF	6,2	6,8	6,7	36,2	3,2	49,2	2,7	56,6	2,7	56,5	4,3	0,69	9,60	0,17	<1	<1	2
CRP1350	6,4	-	-	38,8	5,2	-	-	53,7	1,7	-	-	0,56	10,13	0,19	<1	<1	<1
CRP1450	5,3	6,4	6,9	28,6	1,9	39,3	1,8	57,5	6,5	50,5	-	0,56	12,31	0,19	<1	<1	<1
C100RP	4,5	-	-	30,8	2,9	-	-	60,9	0,9	-	-	1,13	16,63	0,45	<1	<1	<1
CRSB	6,1	6,7	6,7	41,5	0,8	48,4	1,1	55,4	3,0	56,3	-	0,63	11,83	0,18	<1	<1	4
CEM I	5,2	5,9	7,4	27,2	2,4	40,7	1,1	46,1	6,8	54,3	-	0,87	12,38	0,21	<1	4	8

Os resultados de resistência mecânica indiciam um maior desenvolvimento da resistência inicial aos 2 dias nos cimentos CREF, CRSB e CRP1350, apresentando resistências à compressão médias cerca de 10 MPa (33 %) superiores às de um segundo grupo, constituído pelo CRP1450, C100RP e CEM I. A menor resistência inicial nos cimentos C100RP e CEM I de referência pode ser explicada pelo menor teor de C_3S (cerca de 15 % inferior) e pela menor finura atingida nestes cimentos. Em contrapartida, estes cimentos estão associados a um maior aumento do teor de C_2S e, como tal, à recuperação progressiva da resistência a longo prazo, conforme observado e discutido em 4.9. Verifica-se inclusivamente que o C100RP foi capaz de atingir maiores resistências à compressão após 28 dias face aos restantes cimentos. É possível que a reação desfasada e mais lenta dos diferentes compostos (formação menos desordenada de silicatos de cálcio) possa justificar esta maior evolução da resistência mecânica. Face aos restantes cimentos, o CEM I, de menor finura e maior diluição de clínquer por constituintes minoritários, apresentou naturalmente a menor resistência mecânica a todas as idades. Estes resultados estão de acordo com a evolução das curvas de calor cumulativo apresentadas na Figura 4.11.

Algo inesperado é o caso do CRP1450, que apesar de estar associado a elevado teor de C_3S (76 %) e elevada superfície específica, manifestou reduzida resistência inicial e uma das maiores resistências após 28 dias, enquadrando-se no segundo grupo de misturas já referido. Inclusivamente, foi possível observar que o mesmo clínquer, de menor temperatura de clínquerização, desenvolveu maiores resistências iniciais, apesar de ter apresentado uma composição ligeiramente mais pobre em C_3S . Esta tendência está de acordo com o verificado na evolução das curvas de hidratação em 4.9. No entanto, o ligeiro aumento da área superficial do CRP1350 e as pequenas diferenças observadas no desenvolvimento de calor de hidratação, não justificam a grande variação de resistência observada aos 2 dias de idade.

Como referido, no presente trabalho não foi possível fazer uma análise detalhada do tipo de polimorfos do C_3S gerados em cada mistura. No entanto, o teor de C_3S -M1 e C_3S -M3 foi estimado para CRP1350, CRP1450 e CRSB (Anexo I.1). De acordo com Stanek e Sulovský (2002) existe uma relação linear entre o rácio M1/M3 e a resistência mecânica, para clínqueres com o mesmo teor de SO_3 . No presente estudo, o CRP1350 e o CRP1450 apresentaram um rácio M1/M3 de 4,26 e 2,44, respetivamente, o que pode ajudar a explicar as diferenças de resistência inicial nos dois cimentos. Porém, para o CRSB foi verificado um rácio de M1/M3 de 2,31, tendo-se obtido o valor mais alto de resistência à compressão inicial. Por outro lado, como referido, os ensaios de calorimetria realizados até aos 7 dias de idade (4.9), não mostraram ter ocorrido uma diferença de hidratação elevada entre CRP1350 e o CRP1450. Em termos de resistência final, importa ainda referir que embora a resistência a longo prazo tenha sido determinada apenas a partir de um provete, ocorreu uma inversão da resistência aos 90 dias no CRP1450 (para valores inferiores ao obtido aos 28 dias no CRP1350), que não foi verificada nos restantes cimentos. Em face dos valores de composição química e mineralógica dos cimentos CRP1350 e CRP1450 e da semelhança nas restantes propriedades analisadas, os valores obtidos de resistência mecânica inicial para o CRP 1450 poderão ser considerados anómalos.

As argamassas com CEM I, associadas a resistências médias de 27 MPa e 46 MPa aos 2 e 28 dias, respetivamente, enquadram este cimento na classe 42,5R (NP EN 197-1 (2012)), conforme também especificado pelo fabricante. As argamassas produzidas com o KREF ou os eco-clínqueres CRSB e CRP1350 apresentaram resistências médias

de 36-42 MPa e 54-57 MPa aos 2 e 28 dias, respetivamente, podendo-se enquadrar na classe 52,5R (assumindo que o valor característico da resistência se situa acima de 52,5 MPa, face à reduzida variabilidade (Tabela 4.17). Finalmente, o segundo grupo composto pelas argamassas com CRP1450 e C100RP, apresentou resistências médias de 29-31 MPa e 58-61 MPa aos 2 e 28 dias, respetivamente, podendo-se enquadrar na classe 52,5N ($f_{c,2\text{dias}} > 20$ MPa; $f_{c,28\text{dias}} > 52,5$ MPa, NP EN 197-1 (2012)). Demonstra-se assim que é viável a incorporação de elevados teores de resíduos cimentícios na produção de clínqueres mais ecoeficientes, tendo-se alcançado clínqueres de classes de resistência semelhantes aos atingidos utilizando matérias-primas naturais correntes e seguindo processos de clinquerização idênticos.

Conforme seria de esperar, em geral, a resistência à tração seguiu a mesma tendência da resistência à compressão, distinguindo-se novamente os mesmos dois grupos de clínqueres identificados para a resistência à compressão (Figura 4.12). Assim, as mesmas razões podem ser apontadas às variações observadas entre os vários tipos de cimentos.

Na Figura 4.14 mostra-se a evolução da relação entre a resistência média à compressão e à tração aos 2, 7 e 28 dias.

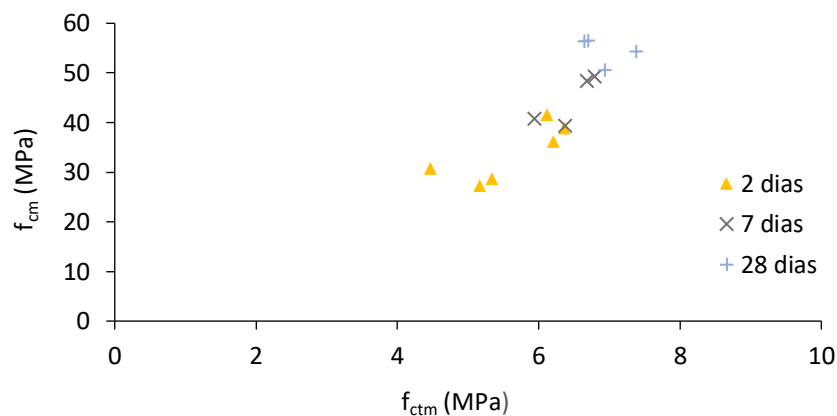


Figura 4.14 - Relação entre a resistência média à compressão, f_{cm} , e a resistência média à tração, f_{ctm} , aos 2, 7 e 28 dias de idade

4.11 Absorção capilar

As várias argamassas produzidas com os cimentos desenvolvidos no trabalho foram analisadas em termos de absorção capilar. Na Figura 4.15 apresenta-se os resultados de absorção ao longo do tempo das argamassas e na Tabela 4.16 e Figura 4.16 os valores do coeficiente de absorção, determinado conforme 3.7.3.3, entre os 20 minutos e as 6 horas.

Seria expectável que os resultados de absorção seguissem a tendência refletida pela resistência mecânica das argamassas após 28 dias (4.10). No entanto, isso não foi verificado, e as argamassas com maior resistência à compressão aos 28 dias, como a C100RP e a CRP1450, apresentaram maiores absorções ao longo do tempo do que as restantes argamassas. Isso foi especialmente evidente na argamassa com C100RP, cujo comportamento foi muito distinto das restantes, atingindo coeficientes de absorção (Figura 4.16) e absorções finais após 72 horas (Tabela 4.16) cerca de 70 % superior a CREF. As restantes argamassas apresentaram comportamento similar,

com pequenas diferenças no coeficiente de capilaridade, variando entre 0,17 e 0,19 $\text{mm}/\text{min}^{0,5}$. Ainda assim, verificou-se um desempenho ligeiramente superior da argamassa com CREF do que com os eco-clínqueres, em vários casos contrariando os resultados de resistência à compressão. Importa realçar que devido à capacidade limitada de produzir grandes quantidades de clínquer em laboratório, foi apenas possível ensaiar um provete por composição, o que condicionou a interpretação rigorosa dos resultados. No entanto, pode-se concluir que, em geral, os vários cimentos desenvolvidos no trabalho, exceto o C100RP, apresentaram comportamento idêntico em termos de absorção.

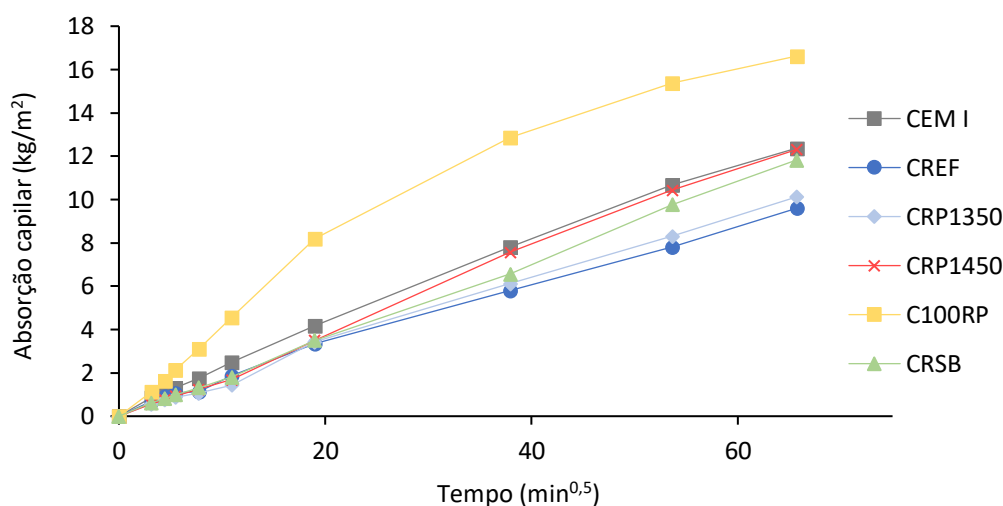


Figura 4.15 - Absorção capilar ao longo do tempo de argamassas com CEM I, CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB, ensaiadas aos 34 dias de idade

A tendência de menor absorção e porosidade das argamassas com CREF do que com CRSB não foi confirmado na análise microestrutural realizada em 4.13 e 4.14. Neste sentido, e em face dos restantes resultados obtidos no presente trabalho, considera-se que os resultados de absorção foram afetados pela fraca representatividade das amostras.

Exceto para o caso anómalo do C100RP, a argamassa com o cimento comercial, CEM I 42,5, apresentou o pior desempenho ($0,21 \text{ mm}/\text{min}^{0,5}$, Figura 4.16), estando de acordo com o verificado na evolução da resistência mecânica deste cimento, associado a uma menor capacidade de hidratação.

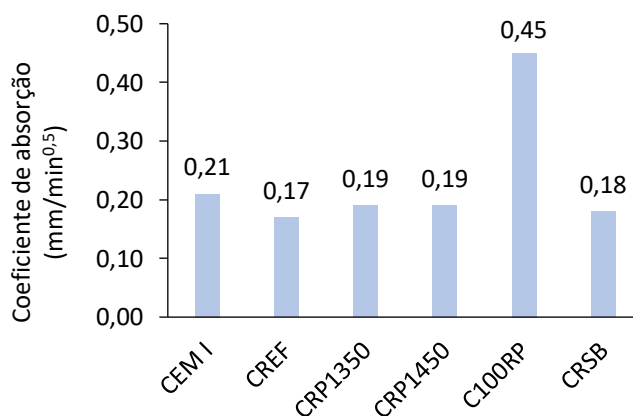


Figura 4.16 - Coeficientes de absorção capilar de argamassas com CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP, CRSB e CEM I, ensaiadas aos 34 dias de idade

4.12 Carbonatação

As argamassas foram avaliadas em termos de resistência à carbonatação, tendo em consideração os ensaios acelerados descritos em 3.7.3.2. Conforme observado na Tabela 4.16, apenas a argamassa com CEM I apresentou profundidade de carbonatação significativa aos 56 dias de idade. Após 90 dias, as argamassas com CEM I, CREF e CRSB apresentaram profundidade de carbonatação superior a 1 mm (Figura 4.17). Distingue-se claramente a argamassa com CEM I, em que a profundidade de carbonatação foi de 8 mm, cerca de 4 vezes superior à de CREF. As restantes argamassas apresentaram microestrutura suficientemente densa para que a profundidade de carbonatação após 90 dias fosse desprezável. Neste lote pode-se incluir também a argamassa CREF, cuja carbonatação foi igualmente muito pouco significativa. Para tal contribuiu a baixa relação a/c das argamassas produzidas (a/c de 0,5), bem como a elevada capacidade de hidratação dos cimentos utilizados. Bogas (2011), considerando betões produzidos com CEM I 52,5, e a/c entre 0,45 e 0,55, reportou profundidades de carbonatação aos 90 dias de cerca de apenas 9-11 mm, semelhante ao atingido neste trabalho para a argamassa com CEM I.

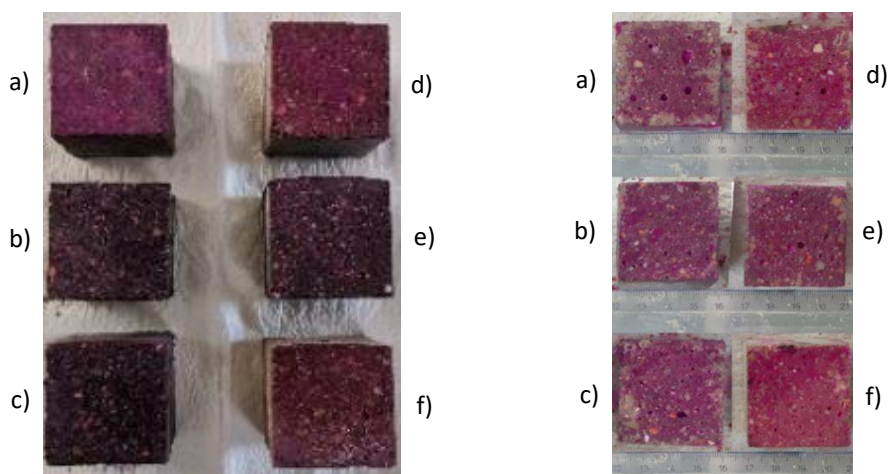


Figura 4.17 - Profundidade de carbonatação, após carbonatação acelerada, aos 28 dias (à esquerda) e 90 dias (à direita) das argamassas com a) CEM I, b) CREF, c) CRSB, d) CRP1450, e) CRP1350 e f) C100RP

Em face dos resultados obtidos, não foi possível determinar um coeficiente de carbonatação rigoroso para cada uma das argamassas analisadas. Conforme referido, apenas para uma das misturas, CEM I, foi possível obter resultados com significado após 56 dias. Deste estudo é possível concluir que qualquer um dos novos eco-cimentos desenvolvidos no presente trabalho demonstrou melhor desempenho do que o cimento comercial CEM I, e pelo menos idêntico desempenho ao cimento de referência, CREF. Desse modo, fica mais uma vez demonstrada a viabilidade de se desenvolverem clínqueres a partir de resíduos de materiais de base cimentícia.

4.13 Microscopia eletrónica de varrimento

De modo a complementar os resultados de resistência mecânica e das propriedades de transporte das argamassas (carbonatação acelerada e absorção capilar), a microestrutura das amostras com 28 dias de idade foi caracterizada qualitativamente por MEV (3.7.3.4), complementada quantitativamente por PIM (3.7.3.5). Por limitação de tempo e volume de material, optou-se apenas por caracterizar as argamassas produzidas com o clínquer de referência (CREF), com o cimento comercial CEM I e com o clínquer produzido a partir do material cimentício recuperado de betão (CRSB). De facto, entre os eco-clínqueres produzidos considera-se que o CRSB representa a situação mais real e mais viável de ser implementada. Na Figura 4.18 apresentam-se algumas imagens selecionadas da análise MEV realizada aos 28 dias de idade para estes tipos de cimento.

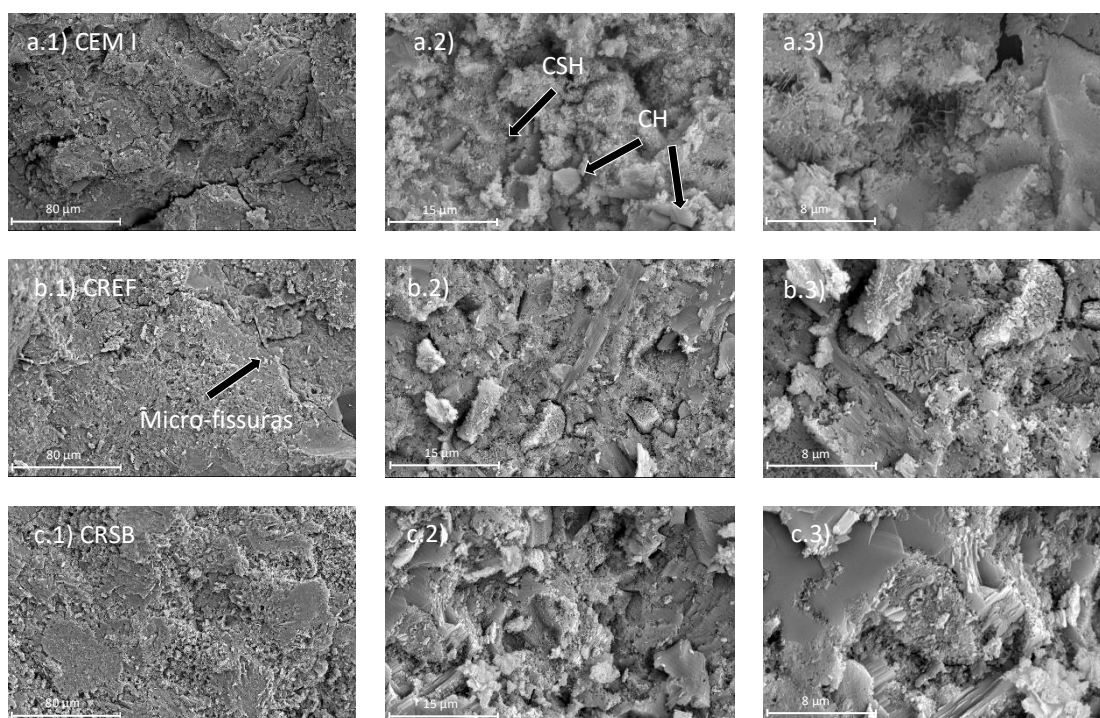


Figura 4.18 - Análise MEV das argamassas produzidas com: a) CEM I; b) CREF; c) CRSB. Ensaios realizados aos 28 dias de idade (análise a diferentes escalas)

Em termos qualitativos, verifica-se que todas as argamassas desenvolveram microestruturas densas, apresentando os mesmos tipos de produtos de hidratação e de idêntica morfologia. Face às argamassas com CREF e CRSB, verifica-se o desenvolvimento de uma microestrutura menos compacta na argamassa com CEM I, o que está de acordo com o observado nos restantes ensaios. Regista-se a formação abundante de CSH e bem definida de CH em todos os cimentos analisados, embora de forma mais massiva no CREF e CRSB, o que conduziu a uma matriz mais compacta e mais homogénea (Figuras 4.18.b3 e 4.18.c3 face a Figura 4.18.a.3). Algumas microfissuras observadas durante a análise (Figuras 4.18.a1 e 4.18.b1), especialmente em zonas de transição agregado-pasta, resultaram do processo de preparação das amostras. Visto que os ensaios foram realizados apenas aos 28 dias, não foi possível confirmar as diferenças ao nível da cinética de hidratação inicial, referidas em 4.9, nomeadamente o aparente maior desenvolvimento de etringite secundária em CEM I e CREF.

À escala analisada, não foi possível detetar diferenças representativas entre as argamassas com CREF e com CRSB, concluindo-se que a introdução de resíduos de cimento no fabrico de eco-clínqueres teve reduzida influência no desenvolvimento da microestrutura da matriz cimentícia das argamassas.

4.14 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Nas Figuras 4.19 e 4.20 apresentam-se as curvas de intrusão diferenciais e cumulativas obtidas por análise de porosimetria de intrusão de mercúrio (PIM), respetivamente. Como referido estas análises foram apenas realizadas nas argamassas com CEM I, CREF e CRSB.

O ensaio PIM permite avaliar a distribuição e a dimensão dos poros num dado corpo poroso, neste caso de base cimentícia. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1972), a dimensão dos poros é dividida em três categorias: microporos (dimensão inferior a 330 nm), mesoporos (entre 330 nm e 660 nm) e macroporos (dimensão superior a 660 nm).

Analisando em função da percolação de água, os poros capilares de dimensões entre 0,1 μm e 100 μm permitem a percolação de água livre e geram uma rede porosa interconectada, associada a sistemas de maior permeabilidade. Por sua vez, os poros de dimensões inferior a 0,1 μm fazem parte de uma microestrutura densa e bem refinada, em que a interconexão é mais difícil. Os poros de diâmetro superior a 100 μm têm grande influência na permeabilidade e menos importância na capilaridade.

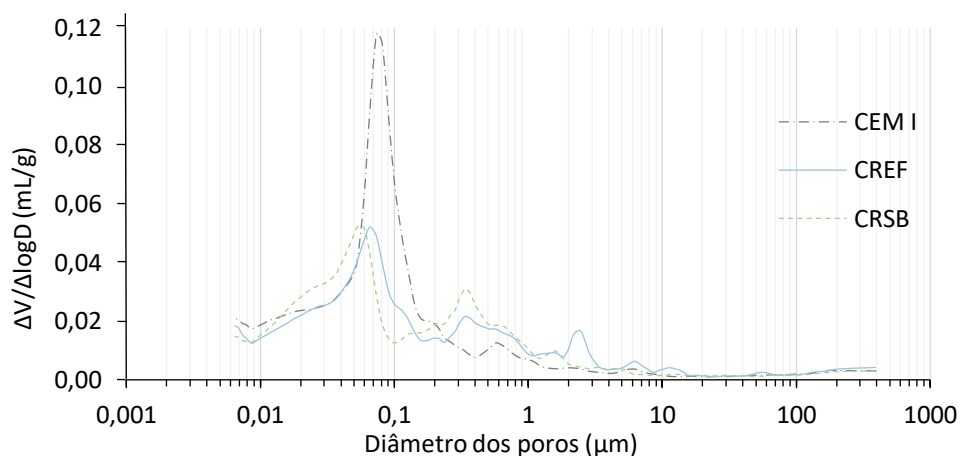


Figura 4.19 - Curvas de volume de intrusão diferencial versus diâmetro dos poros - análise PIM das argamassas produzidas com CEM I, CREF e CRSB. Ensaios realizados aos 28 dias de idade

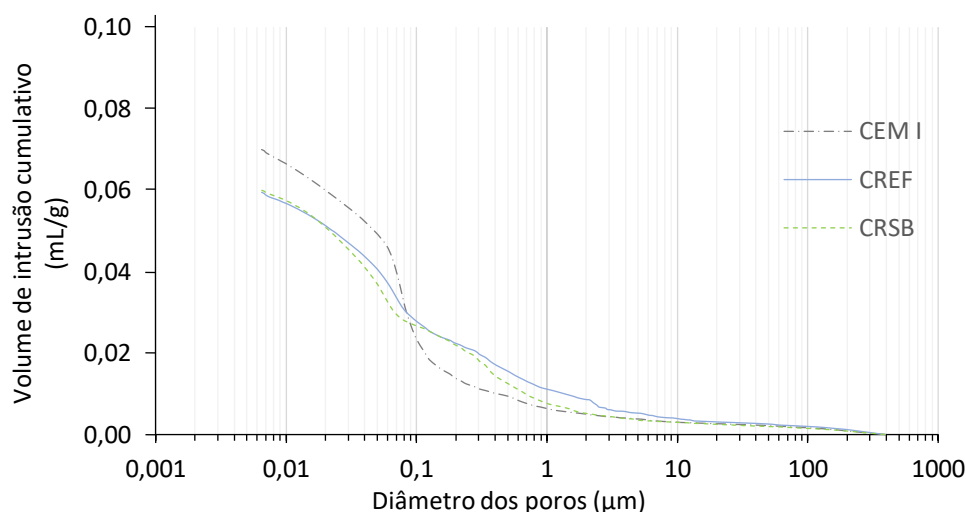


Figura 4.20 - Curvas de volume de intrusão cumulativa versus diâmetro dos poros - análise PIM das argamassas produzidas com CEM I, CREF e CRSB. Ensaio realizado aos 28 dias de idade

Na Tabela 4.17 resumem-se os principais parâmetros obtidos da análise PIM e que permitem caracterizar de forma genérica a microestrutura das argamassas estudadas. Confirma-se o aumento de porosidade acessível e do diâmetro crítico dos poros nas argamassas com CEM I, face às argamassas com CREF e CRSB. Em analogia com o verificado em 4.13, as argamassas com CREF e CRSB desenvolveram microestruturas idênticas, apresentando distribuições de poros (Figura 4.20) e porosidades globais (Tabela 4.17) muito semelhantes. Ainda assim, a argamassa com CRSB foi capaz de desenvolver uma microestrutura ligeiramente mais refinada (Figura 4.19), associada a menor diâmetro crítico e ao desenvolvimento de poros de menor dimensão. No entanto, estas diferenças são pequenas e dentro da variabilidade da amostragem, podendo-se considerar que as argamassas com CREF e CRSB apresentaram comportamento a longo prazo (após 28 dias) muito semelhante (igualmente evidenciado nos valores de resistência mecânica, aos 28 e 90 dias de idade, Tabela 4.16).

Tabela 4.17 - Parâmetros obtidos da análise PIM das argamassas produzidas com CEM I, CREF e CRSB. Ensaio realizado aos 28 dias de idade

Composição	Densidade (g/mL)	Volume cumulativo máximo (mL/g)	Porosidade (%)	Diâmetro crítico dos poros (μm)	Diâmetro médio dos poros (μm)
CEM I	2,09	0,0700	14,7	0,0736	0,0413
CREF	2,12	0,0595	12,6	0,0657	0,0447
CRSB	2,11	0,0600	12,7	0,0527	0,0415

4.15 Balanço de emissões de CO₂ durante a clínquerização

Finalmente, após validação técnica dos vários cimentos produzidos, em que, no geral, os eco-clínqueres propostos foram capazes de apresentar desempenho físico e mecânico similar ao dos clínqueres de referência, procedeu-se à sua comparação relativa em termos de impacto ambiental, nomeadamente ao nível das emissões de CO₂ emitidas durante o seu fabrico.

Para tal, foi efetuado o balanço geral de emissões durante o processo de queima, tendo por base o nível de CO₂ emitido por cada uma das matérias-primas utilizadas. Assim, para cada matéria-prima foi realizado um ensaio de teor de carbono potencial, de acordo com o referido em 3.8. Na Tabela 4.18 resumem-se as composições dos vários cimentos produzidos no trabalho, o teor de CO₂ associado à queima de cada uma das matérias-primas, e o valor global estimado de emissões de CO₂ no final do processo de clínquerização, resultante apenas da descarbonatação dos materiais. Note-se que devido à perda ao fogo das matérias-primas, é necessário maior quantidade de material para se produzir uma tonelada de clínquer, do que a relação direta das percentagens. Para tal, apresenta-se também na Tabela 4.19 a perda ao fogo (PF) de cada uma das matérias-primas.

As emissões de CO₂ provenientes da queima de combustível não são consideradas no balanço apresentado, assumindo-se que a quantidade e tipo de combustível consumido é semelhante para os vários cimentos analisados no trabalho. Esta hipótese é conservativa na análise dos eco-cimentos CRP1350 e C100RP, visto que estes foram produzidos com uma energia térmica inferior (redução de 7 % na temperatura máxima). Por outro lado, em condições industriais poderão ser exigidas temperaturas máximas superiores às consideradas neste trabalho, optando-se assim por não considerar este aspeto benéfico na produção dos eco-clínqueres.

Admitindo que cerca de 60 % do CO₂ emitido durante a clínquerização é atribuído à descarbonatação e apenas 40 % à queima de combustível (SETIS, 2021), na última linha apresenta-se a redução relativa de CO₂ dos eco-clínqueres face ao clínquer de referência, KREF. Note-se que a análise é realizada para o clínquer, não se tendo em consideração eventuais diferenças no processo de moagem e na adição de gesso, para obtenção dos respetivos cimentos. Conforme abordado em 4.4, as diferenças neste domínio foram pouco significativas entre os vários tipos de cimento estudados.

Tabela 4.18 - Balanço global de emissões de CO₂ após a clínquerização de KREF, K100RP, KRP e KRSB

Clínquer (K)		KREF	K100RP	KRP	KRSB	KRB
Tipo resíduo		-	P45	P45	RSB55	RB55
Calcário (C)	%	29,0	0	8,7	18,6	16,4
	CO ₂ (kg/tonC)			386,9		
PF	%			40,3		
Marga (M)	%	65,2	0	16,7	52,3	67,0
	CO ₂ (kg/tonC)			358,2		
PF	%			36,7		
Areia siliciosa (A)	%	5,4	0	0	0	0
	CO ₂ (kg/tonC)			2,2		
PF	%			1,23		
Granalha	%	0,4	0	0,4	0,4	0,4
	CO ₂ (kg/tonC)			28,6		
PF	%			3		
Resíduo	%	0	100	74,2	28,7	16,2
	CO ₂ (kg/tonC)	-	20,1	20,1	58,1	200
PF	%	-	20,9	20,9	20,5	24,3
Total CO ₂ durante queima, exceto fuel (kg/tonK)		537,8	25,4	145	409,6	518,2
Total estimado de CO ₂ , incluindo fuel* (kg/tonK)		896	384	504	768	877
Redução relativa de emissões de CO ₂ face a KREF (%)		-	57	44	14	2

*Admitindo que 60 % do CO₂ emitido durante a clínquerização é atribuído à descarbonatação e 40 % à queima de combustível

Para efeitos de comparação, na Tabela 4.18 inclui-se ainda a análise de um clínquer teórico produzido com incorporação direta de resíduos de betão (KRB). Conforme abordado em 3.3.2, devido à elevada quantidade de agregado nos resíduos de betão, na produção do KRB é apenas possível substituir até 16 % das matérias-primas naturais. Por outro lado, visto que a fração cimentícia, ou seja, de material não carbonatado, é usualmente de apenas 15-18 %, o impacto na redução de CO₂ tende a ser pouco significativo. Para a estimativa realizada na Tabela 4.19, assumiu-se que os resíduos de betão apresentavam a composição apresentada na Tabela 3.1 (3.2.1).

Conforme observado, a produção do KRB a partir de resíduos de betão conduziu a uma redução de apenas 2 % no nível de emissões de CO₂ face ao KREF, demonstrando a sua reduzida viabilidade.

Como sabido e confirmado pela Tabela 4.18, são o calcário e a marga as matérias-primas que mais contribuem para a emissão de CO₂ durante processo de clínquerização, dada a sua elevada percentagem de CaCO₃. O KREF, que representa a produção de clínquer comercial a partir de matérias-primas naturais, está associado a cerca de 540 kg CO₂/ton de emissões diretas na clínquerização (resultante da descarbonatação da matéria-prima). Admitindo 40 % de emissão de CO₂ no *fuel*, o clínquer de referência conduziria a cerca de 896 kg de CO₂/ton clínquer, valor que é excessivo ao reportado, usualmente abaixo de 800 kg de CO₂/ton clínquer (de acordo com a Declaração Ambiental SECIL-Outão, 2020, cada tonelada de clínquer produzida emitiu cerca de 765 kg de CO₂). Para além de eventuais diferenças nas emissões da queima de *fuel*, o valor global estimado para a libertação de CO₂ durante a queima depende da percentagem de perda ao fogo e teor de CO₂ estimado para cada matéria-prima. Em face da extensão do trabalho, não foi possível estudar a variabilidade destes parâmetros entre diferentes amostras.

Face ao clínquer de referência, nos eco-clínqueres verifica-se uma redução importante do teor de CO₂ libertado durante a descarbonatação. Essa redução foi de 95 %, 73 %, 24 % e 4 % nos eco-clínqueres K100RP, KRP, KRSB e KRB, respetivamente. Desde logo se percebe a redução elevada nas emissões de CO₂ quando o resíduo se apresenta descontaminado de agregado calcário ou areia (K100RP, KRP). Por sua vez, a separação prévia dos resíduos de betão, permitiu a produção de clínqueres com menos 20 % de emissões de CO₂ durante a fase de descarbonatação, face aos clínqueres diretamente produzidos de resíduos de betão.

Do presente trabalho conclui-se que os eco-clínqueres desenvolvidos apresentaram desempenho equivalente ao de clínqueres comerciais produzidos nas mesmas condições, mas permitindo reduzir o consumo de matérias-primas naturais em pelo menos cerca de 30 %, e a quantidade de CO₂ emitido durante a queima em cerca de 14 % para resíduos separados de betão (KRSB), e em cerca de 44 % para resíduos de pasta (KRP). Em condições ideais de utilização de 100 % de pastas puras, não são consumidas matérias-primas naturais e a redução potencial de CO₂ pode ascender a quase 60 %.

Note-se que no balanço de emissões de CO₂ realizado assume-se que os resíduos de betão não se encontram previamente carbonatados, conforme deverá suceder, pelo menos de forma parcial, ao longo da vida útil dos mesmos. Naturalmente, esse fenómeno terá um impacto negativo na ecoeficiência dos eco-clínqueres.

5. CONCLUSÕES

No presente capítulo apresentam-se as principais conclusões obtidas no trabalho, que visou o desenvolvimento e caracterização de novos clínqueres mais ecoeficientes, produzidos a partir da utilização de resíduos de materiais cimentícios em substituição de matérias-primas naturais. Essa estratégia teve como fim reduzir o consumo de matérias-primas naturais e o nível elevado de emissões de gases de estufa associado ao fabrico do

clínquer. A incorporação de resíduos cimentícios na matéria-prima, fonte de cálcio não carbonatado, vai reduzir a quantidade de emissões de CO₂ durante a etapa de descarbonatação, que representa atualmente cerca de 60 % das emissões do processo de queima do clínquer. Numa primeira fase, o presente trabalho focou-se no desenvolvimento dos vários eco-clínqueres e respetivos cimentos, seguindo-se da sua caracterização e da análise do seu desempenho no estado fresco e endurecido quando incorporados em argamassas. A viabilidade dos novos eco-cimentos teve ainda em consideração a estimativa do balanço de emissões de CO₂ associado à etapa de clinquerização do processo de produção do cimento.

Conforme salientado, este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto FCT, *EcoHydB* - PTDC/EI-CON/28308/2017, contando ainda com o apoio da empresa SECIL, que foi essencial para a realização com sucesso da extensa campanha experimental. Nos próximos pontos resume-se as principais conclusões obtidas no trabalho, bem como algumas propostas de desenvolvimentos futuros que visam a continuação da investigação neste domínio.

5.1. Conclusões finais

No presente trabalho foi realizada uma vasta campanha experimental, com o objetivo de se desenvolverem novos eco-clínqueres associados a uma menor pegada de carbono. Para tal, foi realizada uma vasta campanha experimental, desenvolvida essencialmente em 3 fases referentes à: formulação, otimização e produção de um clínquer de referência produzido em laboratório (KREF); formulação e produção de novos eco-clínqueres, incluindo a incorporação total (K100RP) ou parcial de resíduos de pasta pura, de modo a apresentar composição semelhante a KREF (KRP), bem como a incorporação inovadora de fração cimentícia previamente separada de betão (KRSB); produção e caracterização dos respetivos cimentos (CREF, C100RP, CRP, CRSB) e análise do desempenho no estado fresco e endurecido de argamassas produzidas com estes novos ligantes mais ecoeficientes.

A incorporação de resíduos de fração cimentícia no KRSB correspondeu a uma situação mais real, com exploração da máxima reutilização de matérias-primas fonte de CaO, não carbonatadas (fração de pasta).

Tendo por base uma análise multi-objetivo, seguido de uma fase demorada de afinação experimental, foi inicialmente desenvolvido em laboratório um clínquer de referência, produzido apenas a partir de matérias-primas naturais correntemente utilizadas pela indústria cimenteira. Face aos clínqueres industriais, verificou-se que a clinquerização em forno estático de acordo com a metodologia definida no trabalho, e para valores de FSC, MS e MA semelhantes, tende para a produção de clínqueres com maior grau de combinação de CaO e formação de C₃S a uma dada temperatura máxima. Assim, houve necessidade de reajustar os parâmetros de formulação do cru (reduzir FSC), de modo a obter clínqueres mais aproximados dos comerciais.

Para temperaturas iguais ou superiores a 1350 °C garantiu-se o consumo quase completo de CaO e a formação significativa de C₃S, para valores superiores a 67 %. A composição química dos clínqueres produzidos foi semelhante ao estimado a partir da análise teórica multi-objetivo.

De modo a atingir níveis máximos de ecoeficiência foi produzido um eco-clínquer composto apenas por resíduos de pasta (K100RP). Ao contrário do expectável, a composição química deste clínquer diferiu dos valores alvo definidos para o KREF, estando associado a níveis mais baixos de FSC. Isso conduziu a um clínquer com menor teor de C_3S (inferior a 60 %) e maior teor de C_2S (superior a 20 %), que se refletiu na sua velocidade de hidratação e desenvolvimento de resistência inicial. Respeitando os parâmetros alvo de composição química, a produção do KRP, com apenas incorporação parcial de resíduos de pasta, já permitiu a produção de clínqueres com teores de C_3S superiores a 70 %. Ainda assim, de acordo com este procedimento, garantiu-se uma taxa de substituição significativa, de 74 % de matéria-prima natural. Acrescente-se ainda que os valores elevados de C_3S atingidos neste clínquer sugerem a possibilidade de se poderem alcançar níveis de incorporação superiores.

Conclui-se que os clínqueres com incorporação de resíduos de pasta cimentícia, de natureza porosa e maior área superficial, bem como maior teor de SO_3 , exigem maior água na preparação do cru, mas menor temperatura máxima de clínquerização. Em resultado do estudo realizado, foi possível produzir KRP e K100RP de desempenho similar a CREF, para uma temperatura máxima de apenas 1350 °C. Os clínqueres com incorporação de resíduos cimentícios exigiram maior intensidade de moagem.

A produção de clínquer a partir da situação mais real de resíduos de cimento pré-separados de betão (KRSB), permitiu apenas a substituição de cerca de 30 % da matéria-prima. Neste caso, parte dos resíduos estão contaminados por agregado, afastando-o da composição química alvo do clínquer de referência. Tal como para o KRP, foi possível produzir clínquer com mais de 70 % de C_3S , embora recorrendo a uma temperatura máxima de 1450 °C.

Em face da pré-existência de SO_3 nos resíduos de cimento, a quantidade necessária de gesso a adicionar aos cimentos diminuiu com o aumento da percentagem de incorporação de resíduos. Para qualquer um dos eco-cimentos produzidos foi cumprido o teor máximo estipulado de CaO livre (1,5 %) e o valor máximo regulamentar de resíduo insolúvel e SO_3 , tendo-se ainda atingido soluções com características físicas e químicas semelhantes à dos cimentos de referência, CREF, e comercial, CEM I. O CEM I e o C100RP destacaram-se dos restantes cimentos por apresentarem menor finura e menor teor de C_3S . Para qualquer dos cimentos produzidos foram cumpridas as exigências mínimas regulamentares relativas ao tempo de início de presa.

O CEM I e o CRSB foram os cimentos que apresentaram maior exigência de água, conduzindo à produção de argamassas de menor trabalhabilidade, para igual composição. Por sua vez, os cimentos CREF e C100RP apresentaram as menores exigências de água e conduziram às argamassas de maior trabalhabilidade. Entre outros fatores, a finura do cimento afetou a trabalhabilidade.

A evolução da hidratação e o desenvolvimento de resistência foram afetados pelas características dos cimentos produzidos. Os cimentos C100RP e CEM I, associados a menor finura e menor teor de C_3S , apresentaram menor velocidade de hidratação e menor resistência inicial. Em face dos resultados obtidos de resistência mecânica, os cimentos CREF, CRSB e CRP1350 enquadraram-se na classe 52,5R, enquanto os cimentos C100RP e CRP1450 enquadraram-se na classe 52,5N. Assim, para os vários casos, foram atingidos cimentos de elevada qualidade, mesmo tendo em consideração a produção de clínqueres exclusivamente a partir de 100 % de pasta.

Os vários eco-cimentos desenvolvidos, quando incorporados em argamassas de igual composição, apresentaram ainda idêntico desempenho em termos de absorção e resistência à carbonatação, face ao cimento de referência, CREF, e melhor desempenho face ao cimento comercial CEM I. O mesmo foi confirmado após análise microestrutural, envolvendo ensaios de microscopia e porosimetria de mercúrio. Conclui-se assim que os novos cimentos de maior ecoeficiência revelaram desempenho adequado, comparável aos de cimentos comerciais correntes.

Validada a viabilidade de produção e a adequada qualidade técnica dos vários eco-cimentos desenvolvidos, apresentando desempenho pelo menos equivalente ao dos cimentos de referência CREF e CEM I, procedeu-se numa fase posterior à análise da sua ecoeficiência.

Na situação mais realista, e após aplicação do método inovador de separação desenvolvido no IST, foi possível produzir um novo eco-clínquer com cerca de 30 % de incorporação de resíduos de fração cimentícia. Para além da poupança direta de matérias-primas naturais, estimou-se uma redução de 14 % no nível de emissões de CO₂ associados à produção de clínquer. Para valores de referência atuais, isso corresponde a reduzir cerca de 800 kg para 688 kg de CO₂ por tonelada de clínquer. Considerando ainda uma incorporação usual média de 25 % de adições (IEA 2021), torna-se possível atingir emissões de apenas 516 kg de CO₂ por tonelada de cimento. Em trabalhos futuros deverão ser testadas maiores percentagens de incorporação de modo a melhorar a ecoeficiência dos clínqueres sem prejuízo da sua viabilidade técnica.

Note-se que a incorporação direta de resíduos de betão permite apenas um máximo de 16 % de substituição de matérias-primas naturais. Para além disso, visto que os resíduos de betão contêm menos de 20 % de pasta cimentícia na sua constituição, o teor máximo estimado de redução de CO₂ foi de apenas 2 %, não tendo grande significado. Logo, para se atingirem níveis de ecoeficiência aceitáveis é essencial realizar uma etapa prévia de separação dos constituintes do betão.

Verificou-se também, que na situação limite em que os resíduos de cimento não se encontram contaminados por agregado, a percentagem de incorporação de resíduos pode ser superior a 74 %. Neste caso, para além da reduzida exploração de matéria-prima natural, atinge-se uma redução no nível de emissões de CO₂ na ordem dos 44 %.

Ficou assim demonstrado, pelo presente trabalho, o interesse, a viabilidade e o elevado potencial de se incluir resíduos de materiais de base cimentícia diretamente no cru, para a produção de clínquer mais ecoeficiente. Esse interesse torna-se especialmente relevante caso se proceda a uma triagem prévia da fração cimentícia dos resíduos de betão, conforme realizado no presente trabalho.

5.2. Desenvolvimentos futuros

O trabalho realizado envolveu o desenvolvimento inovador de clínqueres mais ecoeficientes, tendo sido um estudo pioneiro realizado no departamento de engenharia civil do IST, no âmbito do projeto FCT *EcoHydB*. Como tal, a investigação no presente domínio encontra-se ainda numa fase exploratória, que justifica a realização de

futura investigação. Esta necessidade é reforçada pelos resultados bastante promissores obtidos no presente trabalho. Assim, entre outros, sugerem-se alguns tópicos que justificam desenvolvimentos futuros:

- Otimização da percentagem de incorporação de resíduos cimentícios separados de betão, explorando percentagens mais ambiciosas de substituição de matérias-primas naturais;
- Desenvolvimento de clínqueres diretamente a partir da separação prévia de resíduos de construção e demolição, explorando a individualização de materiais não carbonatados que são fonte de cálcio;
- Implementação prática da metodologia desenvolvida em laboratório ao ambiente industrial, tendo em consideração as condições particulares de gestão de resíduos e produção de clínquer;
- Generalização do estudo realizado a diferentes tipos de betão, com distinta compacidade e tipo de agregado, bem como a incorporação de diferentes tipos de adições;
- Análise da influência do nível de carbonatação ao longo da vida útil dos resíduos de betão na ecoeficiência dos clínqueres com eles produzidos, tendo por base diferentes resíduos provenientes de gestoras de resíduos;
- Avaliação e otimização das condições de moagem dos novos clínqueres, e comparação com a prática adotada em clínqueres correntes;
- Análise económica e ambiental do ciclo de vida dos novos eco-cimentos reciclados, bem como dos produtos de construção derivados dos mesmos, incluindo a fase de desconstrução e tratamento de resíduos.

Referências bibliográficas

Publicações escritas

Abdelrahman A. A., Aboud M.H., Determination of Optimum Quantity of Raw Gypsum Addition for Atbara Cement Clinker, Department of Mining, Faculty of Engineering, Karthoum University, 2021.

Ahn J.-W., Kim H.-S., Han G.-C., Recovery of Aggregates from Waste Concrete by Heating and Grinding, Geosystem Engineering, pages 123-129, December 2001.

Aldridge L. P., Accuracy and precision of phase analysis in Portland cement by Bogue, microscopic and X-ray diffraction methods, Cement and Concrete Research, volume 12, pages 381-398, 1982.

Altun A., Influence of heating rate on the burning of cement clinker, Cement and Concrete Research, volume 29, pages 599-602, April 1999.

Akhtar A., Sarmah A. K., Construction and demolition waste generation and properties of recycled aggregate concrete: A global perspective, Journal of Cleaner Production, volume 186, pages 262-281, June 2018.

Andrew R. M., Global CO₂ emissions from cement production, Earth System Science Data, 10, 195-217, 2018.

Bhattacharyya S. S., Leite F. F. G. D., Adeyemi M. A., Sarker A. J., Cambareri G. S., Faverin C., Tieri M. P., Castillo-Zacarias C., Melchor-Martínez E. M., Iqbal H. M. N., Parra-Saldívar R., A paradigm shift to CO₂ sequestration to manage global warming – With the emphasis on developing countries, Science of The Total Environment, volume 790, October 2021.

Belaïd F., How does concrete and cement industry transformation contribute to mitigating climate change challenges?, Resources, Conservation & Recycling Advances, volume 15 November 2022.

Bogas J. A. D. B. A., Caracterização de betões estruturais com agregados leves de argila expandida, Dissertação de doutoramento, IST, junho 2011.

Bogas J. A., Real S., Carriço A., Abrantes J. C. C., Guedes M., Hydration and phase development of recycled cement, Cement and Concrete Composites, volume 127, March 2022.

Bogue R. H., Calculation of the Compounds on Portland Cement, Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, volume 1, pages 192-197, 1929.

Çankaya S., Pekey B., Application of scenario analysis for assessing the environmental impacts of thermal energy substitution and electrical energy efficiency in clinker production by life cycle approach, Journal of Cleaner Production, volume 270, October 2020.

Carriço A., Bogas J. A., Hu S., Real S., Pereira M. F. C., Novel separation process for obtaining recycled cement and high-quality recycled sand from waste hardened concrete, Journal of Cleaner Production, volume 309, August 2021.

Carriço A., Real S., Bogas J. A., Durability performance of thermoactivated recycled cement concrete, Cement and Concrete Composites, volume 124, November 2021.

Carvalho B. G. G. P., Caracterização mecânica de betões produzidos com cimento reciclado, Dissertação de mestrado, IST, janeiro 2021.

Chinyama M. P. M., Alternative Fuels in Cement Manufacturing, Alternative Fuel, August 2011.

Clavier K. A., Paris J. M., Ferraro C. C., Bueno E. T., Tibbetts C. M., Townsend T. G., Washed waste incineration bottom ash as a raw ingredient in cement production: Implications for lab-scale clinker behaviour, Resources, Conservation and Recycling, volume 169, June 2021.

Coutinho A. S. - Fabrico e propriedades do betão, volumes I, II e III, LNEC 2020

Crumbie A., Walenta G., Füllmann T., Where is the iron? Clinker microanalysis with XRD Rietveld, optical microscopy/point counting, Bogue and SEM-EDS techniques, Cement and Concrete Research, volume 36, pages 1542-1547, August 2006.

Del Strother P., Manufacture of Portland Cement, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, pages 31-56, 2019.

Diliberto C., Lecomte A., Mechling J.-M., Izoret L., Smith A., Valorisation of recycled concrete sands in cement raw meal for cement production, Materials and Structures, 50:127, 2017.

Elmarabet R., Hmidani Y., Mariouch R., Elharfi A., Elyoubi M. S., Influence of raw meal composition on clinker reactivity and cement proprieties, Materials Today: Proceedings, volume 45, pages 7680-7684, 2021.

Faure A., Coudray C., Anger B., Moulin I., Colina H., Izoret L., Théry F., Smith A., Beneficial reuse of dam fine sediments as clinker raw materials, Construction and Building Materials, volume 218, pages 365-384, September 2019.

Galbenis C. T., Tsimas S., Use of construction and demolition wastes as raw materials in cement clinker production, China Particuology, volume 4, pages 83-85, April 2006.

Gastaldi D., Canonico F., Capelli L., Buzzi L., Boccaleri E., Irico S., An investigation on the recycling of hydrated cement from concrete demolition waste, Cement and Concrete Composition, volume 61, pages 29-35, August 2015.

Ghosh S. N., Advances in Cement Technology: Critical Reviews and Case Studies on Manufacturing, Quality Control, Optimization and Use, Cement Research Institute of India, New Delhi, India, 1983.

Hanein T., Glasser F. P., Bannerman M. N., Thermodynamic data for cement clinkering, Cement and Concrete Research, volume 132, June 2020.

Hao X., Zhang Z., Xu Q., Huang G., Wang K., Prediction of f-CaO content in cement clinker: A novel prediction method based on LightGBM and Bayesian optimization, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, volume 220, January 2022.

Hassan S., Salah H., Shebata N., Effects of alternative calcium sulphate-bearing materials on cement characteristics in vertical mill and storing, Case studies in Construction Materials, volume 14, June 2021.

Hewlett P. C., Liska M., Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 5th Edition, Butterworth-Heinemann, 2019.

Hökfors B., Phase chemistry in process models for cement clinker and lime production, Doctoral thesis, UMEA Universitet, 2014.

Horkoss S., Lteif R., Rizk T., Influence of the clinker SO_3 on the cement characteristics, Cement and Concrete Research, volume 41, pages 913-919, August 2011a.

Horkoss S., Lteif R., Rizk T., Calculation of the C_3A Percentage in High Sulfur Clinker, International Journal of Analytical Chemistry, 2010b.

Hu S., Separação de constituintes do betão visando a obtenção de cimentos reciclados, Dissertação de mestrado, IST, dezembro 2019.

IEA, Energy Technology Perspectives, Scenarios & Strategies to 2050, 2010.

Imbabi M. S., Carrigan C., McKenna S., Trends and developments in green cement and concrete technology. International Journal of Sustainable Built Environment, volume 1, pages 194-216, December 2012.

James M. N., Choi W., Abu-Lebdeh T., Use of Recycled Aggregate and Fly Ash in Concrete Pavement, American Journal of Engineering and Applied Sciences, volume 4, pages 201-208, 2011.

Juarez R. I., Finnegan S., The environmental impact of cement production in Europe: A holistic review of existing EPDs, Cleaner Environmental Systems, volume 3, December 2021.

Kleib J., Aouad G., Abriak N.-E., Benzerzour M., Production of Portland cement clinker from French Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash, Case Studies in Construction Materials, volume 15, December 2021.

Korouzhdeh T., Eskandari-Naddaf H., Evolution of different microstructure and influence on the characterization of pore structure and mechanical properties of cement mortar exposed to freezing-thawing: The role of cement fineness, Engineering Failure Analysis, October 2022.

Kurda R., de Brito J., Silvestre J. D., A comparative study of the mechanical and life cycle assessment of high-content fly ash and recycled aggregates concrete, Journal of Building Engineering, volume 29, May 2020.

Krouer H., Trauchessec R., Lecomte A., Diliberto C., Barnes-Davin L., Bolze B., Delhay A., Incorporation rate of recycled aggregates in cement raw meals, Construction and Building Materials, volume 248, 2020.

Kwon E., Ahn J., Cho B., Park D., A study on development of recycled cement made from waste cementitious powder, Construction and Building Material, volume 83, pages 174-180, 2015.

Leal D. F. F., Durabilidade de betões produzidos com cimento reciclado, Dissertação de mestrado, IST, janeiro 2021.

Le Saoût G., Kocaba V., Scrivener K., Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement, Cement and Concrete Research, volume 41, pages 133-148, February 2011.

Letelier V., Tarela E., Muñoz P., Moriconi G., Combined effects of recycled hydrated cement and recycled aggregates on the mechanical properties of concrete, Construction and Building Materials, volume 132, pages 365-375, February 2017.

Li L., Liu Q., Huang T., Peng W., Mineralization and utilization of CO₂ in construction and demolition wastes recycling for building materials: A systematic review of recycled concrete aggregate and recycled hardened cement powder, *Separation and Purification Technology*, volume 298, October 2022

Liu Y., Yang C., Wang F., Hu S., Zhu M., Hu C., Lu L., Performance evaluation of regenerated clinker from completely recyclable mortar, *Construction and Building Materials*, volume 209, November 2021.

Li X., Xu W., Wang S., Tang M., Shen X., Effect of SO₃ and MgO on Portland cement clinker: Formation of clinker phases and alite polymorphism. *Construction and Building Materials*, volume 58, pages 182-192, May 2014.

Meyer C., Concrete Materials and Sustainable Development in the USA, *Concrete Materials and Sustainable Development in the USA*, *Structural Engineering International*, 14:3, 203-207, 2004.

Mikulčić H., Vujanović M., Fidaros D. K., Priesching P., Minić I., Tatschl R., Dui N., Stefanović G., The application of CFD modelling to support the reduction of CO₂ emissions in cement industry, *Energy*, volume 45, pages 464-473, September 2012.

Mohammed S., Safiullah O., Optimization of the SO₃ content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties, *Construction and Building Materials*, volume 164, pages 362-370, March 2018.

Moir G., Cements, *Advanced Concrete Technology*, pages 3-45, 2003.

Morais B. B., Silva L. P., Lima L. R., Inácio R. F., Santos R. S., Prado R. A., Sousa W. I. C., Análise das propriedades do concreto com variação dos tipos de cimento, *Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento*, volume 01, pags 05-25, maio 2020.

Mtarfi N. H., Rais Z., Taleb M., Effect of clinker free lime and cement fineness on the cement physicochemical properties, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, volume 8, pages 2541-2548, 2017.

Norouzi M., Chàfer M., Cabeza L. F., Jiménez L., Boer D., Circular economy in the building and construction sector: A scientific evolution analysis, *Journal of Building Engineering*, volume 44, December 2021.

Novotný R., Bartoníčková E., Švec J., Mončeková M., Influence of active alumina on the hydration process of Portland Cement, *Procedia Engineering*, volume 151, pages 80-86, 2016.

Odler I., Zhang H., Investigations on high SO₃ Portland clinkers and cements, I. Clinker synthesis and cement preparation, *Cement and Concrete Research*, volume 26, pages 1307-1313, 1996.

Onat L. O., Valiyev Kh. R., Agapov R. V., Kangarli L. M., Analysis of anhydrite gypsum effects on quality of cement, *Internacional Research Journal of Engineering and Technology*, volume 03, August 2016.

Pareek P., Sankhla V. S., Review on vertical roller mill in cement industry & its performance parameters, *Materials Today: Proceedings*, volume 44, pages 4621-4627, 2021.

Pereira R. R., Incorporação do fosfogesso como substituto do gesso natural no processo de fabrico de cimento Portland, *Dissertação de mestrado*, Universidade Nova de Lisboa, 2010.

Poudyal L., Adhikari K., Environmental sustainability in cement industry: An integrated approach for green and economical cement production, *Resources, Environment and Sustainability*, volume 4, June 2021.

Quennoz A., Scrivener K. L., Hydration of C₃A-gypsum systems, *Cement and Concrete Research*, volume 42, pages 1032-1041, July 2012.

Ramachandran V. S., Paroli R. M., Beaudoin J. J., Delgado A. H., Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials, Noyes Publications / William Andrew Publishing, 2002

Real S., Bogas J. A., Carriço A., Hu S., Mechanical Characterisation and Shrinkage of Thermoactivated Recycled Cement Concrete. *Applied Science*, volume 11, 2454, 2021.

Rehsi S. S., Magnesium Oxide in Portland Cement, *Advances in Cement Technology*, pages 467-483, 1983.

Robayo-Salazar R. A., Rivera J. F., de Gutiérrez R. M., Alkali-activated building materials made with recycled construction and demolition wastes, *Construction and Building Materials*, volume 149, pages 130-138, September 2017.

Rossetto C. M., Carezzatto G. L., Martinez L. G., Pecchio M., Turrillas X., Mineralogical analysis of Brazilian Portland cements by the Rietveld method with emphasis on polymorphs M1 and M3 of alite, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, July 2022.

Schepper D. M., Buysser D. K., Driessche I. V., Belie N. D., The regeneration of cement out of Completely Recyclable Concrete: Clinker production evaluation, *Construction and Building Materials*, pages 1001-1009, 2013.

Scrivener K. L., John V. M., Gartner E. M., Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry, *Cement and Concrete Research*, volume 114, pages 2-26, December 2018.

Segata M., Marinoni N., Galimberti M., Marchi M., Cantaluppi M., Pavese A., De la Torre Á. G., The effects of MgO, Na₂O and SO₃ on industrial clinkering process: phase composition, polymorphism, microstructure and hydration, using a multidisciplinary approach, *Materials Characterization*, 109-809, September 2019.

Shah P., Wang W., Yang J. Z., Kahlor L. Anderson J., Framing climate change mitigation technology: The impact of risk versus benefit messaging on support for carbon capture and storage, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, volume 119, September 2022.

Shim S.-H., Lee T.-H., Yang S.-J., Noor N. B. M., Kim J.-H.-J., Calculation of Cement Composition Using a New Model Compared to the Bogue Model, *Materials*, volume 14, 2021.

Shui Z., Xuan D., Wan H., Cao B., Rehydration reactivity of recycled mortar from concrete waste experienced to thermal treatment, *Construction and Building Materials*, volume 22, pages 1723-1729, August 2008.

Snellings R., De Schepper M., De Buysser K., Driessche I. V., De Belie N., Clinkering Reactions During Firing of Recyclable Concrete. *Journal of the American Ceramic Society*, volume 95, pages 1741-1749, 2012.

Sobral P. D. O., Estudo do efeito de incorporação de aditivos nas propriedades reológicas e de desempenho do cimento, Dissertação de mestrado, Universidade de Coimbra, setembro 2015.

Song Q., Su J., Nie J., Li H., Hu Y., Chen Y., Li R., Deng Y., The occurrence of MgO and its influence on properties of clinker and cement: A review, *Construction and Building Materials*, volume 293, July 2021.

Sousa V., Bogas J. A., Comparison of energy consumption and carbon emissions from clinker and recycled cement production, *Journal of Cleaner Production*, volume 306, July 2021.

Staněk T., The influence of SO₃ and MgO on Kinetics of Alite Formation, *Procedia Engineering*, volume 151, pages 26-33, 2016.

Staněk T., Sulovský P., The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement. *Cement and Concrete Research*, volume 32, pages 1169-1175, July 2002.

Stephan D., Wistuba S., Crystal structure refinement and hydration behaviour of 3CaO.SiO₂ solid solutions with MgO, Al₂O₃ and Fe₂O₃, *Journal of the European Ceramic Society*, volume 26, pages 141-148, 2006.

Stutzman P, Heckert A., Tebbe A., Leigh S., Uncertainty in Bogue-calculated phase composition of hydraulic cements, *Cement and Concrete Research*, volumes 61-62, pages 40-48, August 2014.

Sverak T. S., Baker C. G. J., Kozdas O., Efficiency of grinding stabilizers in cement clinker processing, *Minerals Engineering*, volumes 43-44, pages 52-57, April 2013.

Tang Y., Zhao L., Li B., Chen W., Controlling the soundness of Portland cement clinker synthesized with solid wastes based on phase transition of MgNiO₂, *Cement and Concrete Research*, volume 157, July 2022.

Taylor H. F. W., *Cement Chemistry*, 2nd Edition, Thomas Telford, London, 1997.

Tosun K., Effect of SO₃ content and fineness on the rate of delayed ettringite formation in heat cured Portland cement mortars. *Cement and Concrete Research*, volume 28, pages 761-772, October 2006.

Varela N., Vieira F. S., *Cimento: Uma matéria-prima essencial no fabrico de argamassas*, Associação Portuguesa dos Fabricantes de Argamassas e ETICS (APFAC), 2005

Wesselsky A., Jensen O. M., Synthesis of pure Portland cement phases, *Cement and Concrete Research*, volume 29, pages 973-980, November 2009.

Whitehead M., Changing the approach, *World Cement*, pages 70-72, 2020.

Worrell E., Price L., Martin N., Hendriks C., Media L. O., Carbon Dioxide Emissions from the Global Cement Industry, *Annual Review of Energy and the Environment*, volume 26, pages 303-329, November 2001.

Yamashita M., Tanaka H., Sakai E., Tsuchiya K., Mineralogical study of high SO₃ clinker produced using waste gypsum board in a cement kiln, *Construction and Building Materials*, volume 217, pages 507-517, August 2019.

Yang K.-H., Jung Y.-B., Cho M.-S., Tae S.-H., Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO₂ emissions from concrete, *Journal of Cleaner Production*, volume 103, pages 774-783, September 2015.

Young J. F., Portland Cements, Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), pages 7768-7773, 2001.

Zhang J., Gong C., Lu L., Wang S., Hou P., Effect of MgO on the composition and properties of belite-barium calcium sulphoaluminate cement in the presence of Na₂O and K₂O, Shandong Provincial Key Laboratory of Preparation and Measurement of Building Materials, 2015.

Zhang T., Yu Q., Wei J., Zhang P., Effects of size fraction on composition and fundamental properties of Portland cement, Construction and Building Materials, volume 25, pages 3038-3043, July 2011.

Zhou H., Gu X., Sun J., Yu Z., Huang H., Wang Q., Shen X., Research on the formation of M1-type alite doped with MgO and SO₃ – A route to improve the quality of cement clinker with a high content of MgO, Construction and Building Materials, volume 182, pages 156-166, September 2018.

Zhutovsky S., Shishkin A., Recycling of hydrated Portland cement paste into new clinker, Construction and Building Materials, volume 280, 122510, April 2021

Documentos normativos

LNEC E64 (1979): Cimentos – Determinação da massa volúmica

NP EN 196-1 (2006): Métodos de ensaio de cimentos – Parte 1: Determinação das resistências mecânicas

NP EN 196-2 (2014): Métodos de ensaio de cimentos – Parte 2: Análise química dos cimentos

NP EN 196-3 (2004): Métodos de ensaio de cimentos – Parte 3: Determinação do tempo de presa e da expansibilidade

NP EN 196-3 (2006): 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

EN 196-11 (2017): Methods of testing cement – Part 11: Heat of hydration - Isothermal Conduction Calorimetry method

NP EN 451-1 (2006): Métodos de ensaio das cinzas volantes – Parte 1: Determinação do teor de óxido de cálcio livre

NP EN 1015-3 (2006): Métodos de ensaio de argamassas – Parte 3: Determinação da consistência pelo método da mesa de espalhamento

NP EN 1015-6 (2006): Métodos de ensaio de argamassas – Parte 6: Determinação da massa volúmica

NP EN 1015-11 (2006): Métodos de ensaio de argamassas – Parte 11: Determinação das resistências à flexão e da resistência à compressão em argamassas

EN 1015-2 (1998): Methods of test for mortar for masonry – Part 2: Bulk sampling of mortars and preparation of test mortars

EN 1015-18 (2002): Methods of test for mortar for masonry – Part 18: Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar

Páginas Web

Cembureau, Activity Report, 2021, <https://cembureau.eu/media/03cgodyp/2021-activity-report.pdf>, consultado em maio 2022

Declaração Ambiental SECIL-OUTÃO, https://emas.apambiente.pt/sites/default/files/DA-EMAS-Out%25C3%25A3o-2020-vf_signed_0.pdf, 2020, consultado em agosto 2022

Global Concrete and Cement Association, GCCA, <https://gccassociation.org/our-story-cement-and-concrete/>, 2022, consultado em maio de 2022.

International Energy Agency, Cement, IEA, Paris, <https://www.iea.org/reports/cement>, November 2021a, consultado em janeiro de 2022.

International Energy Agency, Net Zero by 2050 – A Roadmap for the Global Energy Sector, https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoadmapfortheGlobalEnergySector_CORR.pdf, October 2021b, consultado em janeiro 2022.

International Energy Agency (IEA), Concrete Sustainability Initiative (CSI), Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry, https://www.wbcsd.org/Sector-Projects/Cement-Sustainability-Initiative/Resources/Technology-Roadmap-Low-Carbon-Transition-in-the-Cement-Industry_2018, consultado em outubro de 2020.

International Energy Agency, Global Energy Review: CO2 Emissions in 2021, 2021, <https://iea.blob.core.windows.net/assets/c3086240-732b-4f6a-89d7-db01be018f5e/GlobalEnergyReviewCO2Emissionsin2021.pdf>, consultado em agosto 2022.

World Business Council for Sustainability and Development (WBCSD), The Cement Sustainability Initiative (CSI), <https://docs.wbcsd.org/2002/06/TheCementSustInitiative.pdf>, 2002, consultado em outubro 2020.

World Business Council for Sustainability and Development (WBCSD), The Cement Sustainability Initiative (CSI), 10 Years of Progress – Moving on to the next decade, 2015, <https://docs.wbcsd.org/2015/11/CSI-10YearsOfProgress.pdf>, consultado em Janeiro 2021

World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), Concrete Sustainable Initiative (CSI), <https://docs.wbcsd.org/2009/07/CSI-RecyclingConcrete-FullReport.pdf> 2009, 2009, consultado em junho 2021.

Strategic Energy Technology Information System (SETIS), https://setis.ec.europa.eu/system/files/2021-02/jrc120570_decarbonisation_of_cement_fact_sheet_2.pdf, February 2021, consultado em maio de 2022.

ANEXOS

(página intencionalmente em branco)

Anexo A. 1 – Composição química e mineralógica dos cimentos CREF, CRP1350, CRP1450, C100RP e CRSB

Composição química	CREF	CRP1350	CRP1450	C100RP	CRSB
SiO ₂	19,17	20,13	19,81	20,21	20,95
Al ₂ O ₃	4,81	4,78	4,77	5,57	4,79
Fe ₂ O ₃	3,60	3,49	3,37	3,08	3,42
CaO	64,92	65,76	63,80	62,28	62,93
MgO	1,65	ND	2,73	3,13	2,60
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
TiO ₂	0,36	0,35	0,33	0,36	0,35
MnO	0,08	0,07	0,06	0,04	0,06
Na ₂ O eq		0,30	0,35	0,36	0,48
SO ₃	2,77 ±0,72	3,42 ±0,89	3,21 ±0,83	3,44 ±0,89	2,85 ±0,74
FSC	105,2	102,3	100,8	95,6	94,6
MS	2,28	2,43	2,43	2,34	2,55
MA	1,34	1,37	1,42	1,81	1,40
Composição mineralógica					
C ₃ S-M3		13,9	21,9		23
C ₃ S-M1	67,2	59,3	53,6	55,3	49,9
C ₂ S-β	9,2	3,8	2	24,1	3,2
C3A	3,4	2,8	1,6	1	2,8
C4AF	17,9	15,3	16,8	12,6	17,8
Cal	0,2	0,5	0,4	0,5	0,3
Periclase	0,6	0,3	0,2	1,0	0,1
Calcite	1,5	1,1	0,7	1,3	0,7
Quartzo	-	0,2	0,1	0,0	0,4
Gesso	-	0,3	0,1	-	0,1
Bassanite	-	1,4	1,2	-	1,0
Anidrite	-	0,4		-	0
Portlandite	-	-	-	0,2	-
Dolomite	-	-	-	0,7	-