



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

FERNANDA NEPOMUCENO COSTA

**VALORIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CONSTRUÇÃO CIVIL POR MEIO
DE SUA INCORPORAÇÃO AO PROCESSO DE CLINQUERIZAÇÃO**

Salvador
2020

FERNANDA NEPOMUCENO COSTA

**VALORIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CONSTRUÇÃO CIVIL POR MEIO
DE SUA INCORPORAÇÃO AO PROCESSO DE CLINQUERIZAÇÃO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil.

Orientador(a): Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro

Agência Financiadora: FAPESB

Salvador

2020

C837 Costa, Fernanda Nepomuceno.
Valorização do resíduo de construção civil por meio de sua
incorporação ao processo de clínquerização/ Fernanda
Nepomuceno Costa. – Salvador, 2020.
197 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro.

Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola
Politécnica, 2020.

1. Construção civil - resíduos. 2. Cimento Portland. 3.
Clínquer. I. Ribeiro, Daniel Vêras. II. Universidade Federal da
Bahia. III. Título.

CDD: 624

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus filhos Lucas e Lara.
Que todo meu esforço na realização desta pesquisa sirva de inspiração para que eles busquem conhecimento e dedicação nas suas formações.

VITAE DA CANDIDATA

Engenheira Civil, formada pela Universidade Estadual de Feira de Santana, UEFS (2003).

Mestre em Construção, formada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS (2005).

PRODUÇÃO CIENTÍFICA ASSOCIADA À TESE

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

F. N. Costa; D. V. Ribeiro. Reduction in CO₂ emissions during production of cement, with partial replacement of traditional raw materials with civil construction waste (CCW). *Journal of Cleaner Production*, v. 276, paper 123302, 11p, 2020.

COSTA, F. N.; RIBEIRO, D. V.; DIAS, C. M. R. Portland clinker with civil construction waste: influence of pellet geometry on the formation of crystalline phases. *Ambiente Construído, Porto Alegre*, v. 20, n. 4, p. 205-224, out./dez. 2020.

ARTIGO SUBMETIDO À PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICO

F. N. Costa; D. V. Ribeiro. Evaluation of phase formation and physical-mechanical properties of Portland cements produced with civil construction waste. *Cement and Concrete Research*, 2020.

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

F. N. Costa; D. V. Ribeiro. Efeito da temperatura de clinquerização na formação de fases do clínquer Portland com incorporação de resíduo de construção civil (RCC), 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica (63 CBC), Bonito – MS, 2019.

F. N. Costa; D. V. Ribeiro. Caracterização de resíduo de construção civil visando sua aplicação como matéria-prima alternativa na fabricação de cimento Portland, 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica (63 CBC), Bonito – MS, 2019.

F. N. Costa; D. V. Ribeiro. Produção de clínquer Portland com resíduo de construção civil: influência da geometria do *pellet* na formação das fases mineralógicas, 6º Encontro Nacional sobre Aproveitamento de Resíduos na Construção (ENARC2019), Belém – PA, 2019.

ARTIGO COMPLETO SUBMETIDO À PUBLICAÇÃO EM ANAIS DE EVENTOS

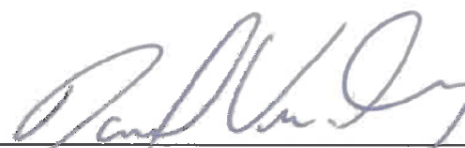
F. N. Costa; D. V. Ribeiro. Avaliação de formação de fases e resistência mecânica de cimento Portland produzido com resíduo de construção civil. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

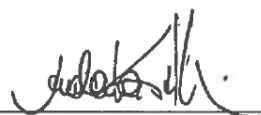
FERNANDA NEPOMUCENO COSTA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL,
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, EM 02 DE OUTUBRO DE 2020.

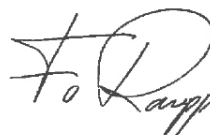
BANCA EXAMINADORA:



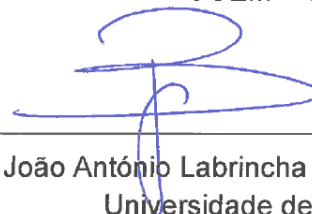
Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro - Orientador
Universidade Federal de São Carlos
PPEC - UFBA



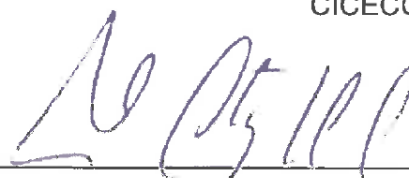
Prof.(a) Dr.(a) Ana Paula Kirchheim
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
PPGCI - UFRGS



Prof. Dr. Fabiano Raupp-Pereira
Universidade de Aveiro
PPGCEM – UNESC



Prof. Dr. João António Labrincha Batista
Universidade de Aveiro
CICECO - UA



Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla
Universidade Federal de São Carlos
PPEC – UFBA

Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.

Charles Chaplin

AGRADECIMENTOS

Após quatro anos de doutoramento, há bastante a quem agradecer. Foram muitas pessoas que colaboraram, quer com o desenvolvimento das etapas da minha pesquisa quer dando apoio para viabilizar que ela acontecesse.

Primeiramente, agradeço à Deus pela proteção e por iluminar o meu caminho em todos os momentos da minha vida.

Aos meus filhos Lucas (14 anos) e Lara (5 anos), por compreenderem minhas ausências e limitações, além de conviverem com minhas tensões em casa ao longo dos 4 anos de curso. Prometo ser uma mãe melhor de agora em diante!

À minha mãe Glória, meus irmãos Joana, Cristiane e Ricardo, além dos meus sobrinhos Samara, Glorinha, Laura e Bento, pelo apoio, torcida, incentivo e motivação.

À UFRB, pela licença para capacitação concebida. Universidade que me orgulho de fazer parte e de ter completado 10 anos como professora efetiva.

Ao professor Daniel Vêras Ribeiro, por prontamente aceitar minha solicitação de orientação e pelo oferecimento de um tema tão importante que é a valorização de resíduos da construção.

Ao professor Cléber Dias, por tentar me fazer enxergar a pesquisa por diferentes ângulos.

Ao professor Marcelo Cilla, pela colaboração valiosa desde as etapas de projeto de tese e qualificação e nas reuniões periódicas do grupo de pesquisa do LEDMa.

Aos professores do PPEC, Jardel Gonçalves, Dayana Costa, Daniel Ribeiro, Francisco Gabriel, Ricardo Carvalho, Lara Oliveira, Paulo Lima, pelos conhecimentos transmitidos nas disciplinas cursadas.

Aos colegas do PPEC: Adriana Virgínia, Leandro Anunciação, José Domingos, Ramile Sousa, Camilla Pinto, Fernanda Maciel, Marianna Rivetti, Cristina Péres, Roseneia Melo, Paloma Castro, Milena Limoeiro, Samile Matos e Vanessa Campos.

Aos colegas do LEDMa: Henrique, Gessivaldo, Nilson, Vivia, Bruna Santos, Catharine, Ana Lúcia, Mariana Novaes, Thaís Siqueira, Diana, além dos alunos de iniciação científica Gabriela de Jesus, Danilo, Yasmin, Igor Moraes, Maurício, Thays Marques, João Paulo Pires, Gabriel, Ellen, Raphael, Gabriela Campos, Edigar, pela

convivência diária no laboratório. Também, aos colegas Tiago e José Neto, pelas diversas discussões e contribuições sobre clínquer e cimento.

Aos colegas que se tornaram grandes amigos e que foram mais que essenciais no meu dia a dia na UFBA e em Salvador: Tatiana, Ruan, Igor Brumano e Igor Parente. Muito obrigada por toda amizade! Vocês são nota 10!!!

Um agradecimento especial à colega Bruna Mariani, gaúcha educada, que desde os primeiros dias de laboratório sempre foi muito solícita e acolhedora, compartilhando suas experiências e conhecimentos da sua pesquisa com clínquer.

Outro agradecimento especial ao colega Silas Pinto, pela forma gentil que sempre me tratou. Pessoa talentosa, competente e dedicada. Tenho certeza que será um excelente profissional!

Aos colegas do Geoamb/UFBA, principalmente Jeová (Mano) e Ricardo, pelo auxílio nas atividades pesadas durante a moagem dos materiais, além de apoio em diversas situações no laboratório.

Aos amigos que fiz em Salvador, especialmente as amigas do futebol feminino: Thacy, Raquel, Rayssa, Sílvia, Aline, Daiane, Daise, Lorena, Lany, Andréa, Joeli, Emily, Aila, Sileide, Rana, Marcelle, Rosenda, Neuma e outras que faziam das nossas terças e quintas uma rotina prazerosa. Foram vários momentos descontraídos, de boas risadas e resenhas. Minha melhor terapia!

Às minhas melhores amigas, irmãs que a vida me deu: Aline, Lílian, Nádia e Ísis.

Às babás Nice, sua irmã Nau e Gutinha, por se reversarem no meu primeiro ano de doutorado, enquanto eu fazia a tripla caminhada nas cidades de Salvador (UFBA), Cruz das Almas (UFRB) e Feira de Santana, em um dos momentos mais difíceis do doutorado.

À babá Neide, pelos dois anos cuidando dos meus filhos e da casa e lembrando dos meus compromissos semanais extra UFBA, como uma verdadeira agenda viva. Obrigada por acompanhar meus filhos em terapias e consultas, quando, em muitas vezes, eu não conseguia.

Ao IFBA e ao professor Rodrigo, por permitirem a realização de ensaios de TG, FRX e MEV, ao técnico Iuri, além de um agradecimento especial à técnica Carina, pela disponibilidade na realização dos ensaios e por ter se tornado uma amiga.

Ao laboratório CETA/UFBA e ao técnico Paulo, pelo apoio e palavras de motivação.

Ao laboratório Timoshenko/UFBA e ao técnico Angevaldo Maia, pelo apoio na moagem do RCC.

Ao laboratório de Materiais de Construção/UEFS e ao professor Paulo, pela realização dos ensaios de granulometria.

Ao laboratório de Preparação de Amostras/UFBA e ao colega Matheus Nascimento pelo auxílio na moagem do clínquer.

Ao colega Vilberto Nascimento, do Instituto de Química/UFBA, pelos ensaios de MEV e FRX, bem como pelas dicas e discussões sobre DRX e o Método Rietveld.

Às cimenteiras que gentilmente doaram os materiais calcário, argila, sulfato de cálcio, clínquer e cimento, essenciais para o desenvolvimento do programa experimental. Aos Engenheiros Alexandre Burgos e Felipe Cedrim pelo apoio nas doações e no fornecimento de informações.

À FAPESB, pelo auxílio financeiro no período de 2017 a 2020.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para que este doutorado se completasse.

Por fim, um agradecimento à Patrícia Novaes, pelo apoio essencial durante os meses de pandemia da COVID-19. Sem ela eu não teria conseguido me dedicar à etapa final da pesquisa. Obrigada por, carinhosamente, cuidar dos meus tesouros, Lucas e Lara.

VALORIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CONSTRUÇÃO CIVIL POR MEIO DE SUA INCORPORAÇÃO AO PROCESSO DE CLINQUERIZAÇÃO

RESUMO

A geração de resíduos e subprodutos industriais e o aumento das emissões de gases do efeito estufa estão relacionados às atividades humanas e ao crescimento populacional, trazendo graves consequências se não forem controlados e mitigados. Essas questões têm sido alvo de preocupação em todo mundo e vêm ganhando o interesse de pesquisadores e da indústria na busca de soluções com viabilidade técnica e econômica, além de alternativas inovadoras para uso na construção civil. Sendo o cimento o principal constituinte do material de construção mais utilizado no mundo, que é o concreto, seu processo de produção demanda uma grande quantidade de recursos naturais, além de elevado consumo de energia e emissão de CO₂. Assim, a indústria cimenteira vem buscando soluções e procedimentos que efetivamente reduzam a utilização desses recursos bem como as emissões de gases do efeito estufa. Por outro lado, a construção civil, grande consumidora de recursos naturais e do próprio cimento, é responsável pela geração de parcela significativa dos resíduos sólidos urbanos (RSU), com cerca de 60% destes, em massa, correspondendo aos resíduos de construção civil (RCC). Neste cenário, com a busca por ações voltadas à mitigação dos impactos causados pelo setor cimenteiro e visando uma destinação adequada ao RCC, a presente pesquisa teve como objetivo mostrar a viabilidade técnica da incorporação de RCC em substituição parcial do sistema argila-calcário na produção de clínquer Portland. Para isto, foi realizada a caracterização físico-química das matérias-primas utilizadas, seguida de dosagem, com a substituição total da argila no clínquer por RCC, incorporando à mistura de 9,1 a 14,3% de sua fração fina. As farinhas foram produzidas e calcinadas à 1340, 1400 e 1450°C. Os clínqueres foram caracterizados mineralogicamente, por meio de ensaios de Difração de raios X (DRX), para verificar a formação das principais fases cristalinas. Posteriormente, os clínqueres foram moídos, resultando nos cimentos Portland, que tiveram suas propriedades físico-mecânicas avaliadas, além do mecanismo de hidratação. Os resultados mostraram que a substituição parcial da mistura calcário-argila proporciona uma redução de até 8,1% na emissão de CO₂, proveniente das matérias-primas, na produção do clínquer, uma vez que o RCC atua como fonte alternativa de cálcio na formulação da farinha, substituindo parcialmente o calcário, sem prejuízo quanto à formação das fases mineralógicas do cimento, principalmente a alita (C₃S). As análises evidenciaram a potencialidade de utilização do RCC, uma vez que os cimentos experimentais apresentaram desempenho similar aos cimentos industriais, usados como referência.

Palavras-chave: RCC, reutilização, clínquer, cimento Portland, emissão de CO₂.

VALORIZATION OF CIVIL CONSTRUCTION WASTE THROUGH ITS INCORPORATION IN THE CLINCHERIZATION PROCESS

ABSTRACT

The generation of industrial waste and by-products and the increase in greenhouse gas emissions are related to human activities and population growth, bringing serious consequences if they are not controlled and mitigated. These issues have been a target of concern worldwide and have been gaining the interest of researchers and the industry in the search for solutions with technical and economic feasibility, in addition to innovative alternatives for use in civil construction. Since cement is the main constituent of the most widely used construction material in the world, which is concrete, its production process demands a large amount of natural resources, in addition to high energy consumption and CO₂ emissions. Thus, the cement industry has been looking for solutions and procedures that effectively reduce the use of these resources as well as emissions of greenhouse gases. On the other hand, civil construction, a major consumer of natural resources and cement itself, is responsible for the generation of a significant portion of solid urban waste (MSW), with around 60% of this, in mass, corresponding to civil construction waste (CCW). In this scenario, with the search for actions aimed at mitigating the impacts caused by the cement sector and aiming at an appropriate destination to the CCW, the present research aims to show the technical feasibility of incorporating CCW in partial replacement of the clay-limestone system in Portland clinker production. For this, the physical-chemical characterization of the raw materials used was carried out, followed by dosing, with the total replacement of the clinker clay by CCW, incorporating the mixture of 9.1 to 14.3% of its fraction slim. The raw mixes were produced and calcined at 1340, 1400 and 1450°C. The clinkers were characterized mineralogically, by means of X-ray diffraction (XRD) tests, to verify the formation of the main crystalline phases formed. Subsequently, the clinkers were ground, resulting in Portland cements, which had their physical-mechanical properties evaluated, in addition to the hydration mechanism. The results showed that the partial substitution of the limestone-clay mixture provides a reduction of up to 8.1% in the CO₂ emission, from raw materials, in the production of clinker, since the CCW acts as an alternative source of calcium in the formulation of the flour, partially replacing the limestone, without prejudice to the formation of the mineralogical phases of the cement, mainly the alita (C₃S). The analyzes showed the potential of using the CCW, since the experimental cements presented a performance similar to industrial cements, used as a reference.

Keywords: CCW, reuse, clinker, Portland cement, CO₂ emission.

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 – Evolução da produção de cimento, no Brasil, nos últimos 54 anos.....	6
Figura 2 – Processo de produção de cimento Portland.....	7
Figura 3 – Desenvolvimento das fases resultantes das reações de clínquerização no interior do forno rotativo.	11
Figura 4 – Diagrama de fases ternário para o sistema CaO - SiO ₂ - Al ₂ O ₃	19
Figura 5 – Triângulo de composição ou de compatibilidade do C ₃ S, C ₂ S e C ₃ A.....	20
Figura 6 – Estrutura do C ₃ S puro.	24
Figura 7 – Faixa de temperatura para cada polimorfismo da fase C ₃ S na obtenção do clínquer de cimento Portland.....	25
Figura 8 – Difractogramas de raios X para a estrutura triclínica do C ₃ S entre intervalos angulares (2θ) de (a) 32° a 33° e; (b) 51° a 52°.....	26
Figura 9 – Difractogramas de raios X para os polimorfos triclínico (T1, T2, T3), monoclínico (M1, M3) e romboédrico (R) do C ₃ S.....	26
Figura 10 – Microestrutura de clínqueres Portland produzidos (a) sem escória de aço e (b) com incorporação de 10,5% de escória de aço.	28
Figura 11 – Micrografias do silicato tricálcico em amostras de clínquer.....	28
Figura 12 – Polimorfos do C ₂ S.....	29
Figura 13 – Faixa de temperatura para cada polimorfo da fase C ₂ S na obtenção do clínquer Portland.	29
Figura 14 – Micrografias do silicato dicálcico em amostras de clínquer, evidenciando cristais (A) arredondados e azulados e; (B) arredondados e acastanhados de C ₂ S.	30
Figura 15 – Cristais arredondados e azulados de C ₂ S em amostras de clínquer.	31

Figura 16 – Micrografias do C ₃ A formado com altas porcentagens de K ₂ O em amostras de clínquer industrial com estrutura (A) ortorrômbica e (B) cúbica.	33
Figura 17 – Pico principal do C ₃ A cúbico obtido por meio da difratometria de raios X.	33
Figura 18 – Taxa de liberação de calor em função do tempo durante a hidratação do cimento Portland e indicação das etapas de hidratação: I) Estágio inicial; II) Período de indução; III) Período de aceleração; IV) Período de desaceleração; V) Estágio final.	38
Figura 19 - Taxa de hidratação da alita em função do tempo, fornecida por medidas de calorimetria isotérmica, representando quatro estágios: (1) reação inicial; (2) período de reação lenta; (3) período de aceleração e; (4) período de desaceleração.	40
Figura 20 – Esquema de hidratação da fase alita, por meio da teoria da dissolução para o período de indução.	42
Figura 21 - Esquema da relação entre o principal pico de evolução de calor e o crescimento de agulhas de C-S-H.	43
Figura 22 - Grau de reação das principais fases do clínquer (alita e belita), para quatro cimentos Portland diferentes.	46
Figura 23 – Evolução da taxa de liberação de calor do cimento Portland, mostrando pico típico do ombro que representa a formação de etringita secundária e posterior pico correspondente à formação da fase AFm.	48
Figura 24 – Fonte das emissões de CO ₂ na produção de cimento.	51
Figura 25 – Emissões de CO ₂ na produção de cimento até 2014, em kg por tonelada de cimento produzido.	51
Figura 26 – Processo de produção de cimento em uma fábrica iraniana.	53

Figura 27 – Planejamento experimental da pesquisa de doutorado.....	62
Figura 28 – (A) Fluxograma do processo de beneficiamento do RCC e (B) ilustração da Unidade de Valorização de Resíduos de Construção Civil Grajau S.A. (UVR Grajau).	65
Figura 29 – (A) Frascos utilizados na homogeneização das matérias-primas e (B) <i>Pellets</i> moldados manualmente.	76
Figura 30 – (A) Forno laboratorial utilizado, com temperatura máxima do equipamento de 1340°C; e (B) forno laboratorial utilizado, com temperatura máxima de 1650°C.	77
Figura 31 – Ciclo de clínquerização dos <i>pellets</i> e resfriamento brusco.....	78
Figura 32 – (A) Equipamento <i>shatter-box</i> e; (B) panela do moinho com clínquer.	79
Figura 33 – (A) Fôrma em aço inox, para confecção de corpos de prova cúbicos; e (B) corpo de prova cúbico com aresta aproximada de 15 mm.....	83
Figura 34 – Calorímetro da Calmetrix, modelo I-Cal 4000 HPC.....	85
Figura 35 – Distribuição do tamanho de partículas do RCC-1 ao RCC-4 e RCC ₀₋₁₀ , RCC ₁₀₋₂₀ e RCC ₂₀₋₄₀ , obtidas por granulometria a <i>laser</i>	90
Figura 36 – Distribuição do tamanho de partículas da argila e do calcário, obtidas por granulometria a <i>laser</i>	91
Figura 37 – Micrografias de amostras de RCC, obtidas por MEV: (A) RCC-1, (B) RCC-2, (C) RCC-3 e (D) RCC-4.	92
Figura 38 – Micrografias de amostras de RCC, obtidas por meio de MEV: (A) RCC ₀₋₁₀ , (B) RCC ₁₀₋₂₀ e (C) RCC ₂₀₋₄₀	93
Figura 39 – (A) Micrografia eletrônica de varredura da argila, obtida com auxílio de detector SE e (B) composição química elementar (mapeamento), obtida por EDS.	94

Figura 40 – (A) Micrografia eletrônica de varredura do calcário, obtida com auxílio de detector SE e (B) composição química elementar (mapeamento), obtida por EDS.	94
Figura 41 – Difrátogramas (A) da argila e (B) do calcário.....	98
Figura 42 – Difrátograma do sulfato de cálcio.	99
Figura 43 – Difrátogramas dos RCC-1, RCC-2, RCC-3 e RCC-4.....	101
Figura 44 – Difrátogramas do RCC ₀₋₁₀ , RCC ₁₀₋₂₀ e RCC ₂₀₋₄₀	101
Figura 45 – Área do triângulo de composição ou de compatibilidade do cimento Portland no Diagrama Ternário de Fases, visando a dosagem de clínqueres Portland contendo RCC em sua composição.	108
Figura 46 – Análise Termogravimétrica (TG/DTG) da argila.....	110
Figura 47 – Análise Termogravimétrica (TG/DTG) do calcário.	110
Figura 48 – Análise Termogravimétrica (TG/DTG) do RCC-1, RCC-4, RCC ₀₋₁₀ , RCC ₁₀₋₂₀ e RCC ₂₀₋₄₀	112
Figura 49 – Curvas Termogravimétricas (TG/DTG) nas farinhas dos clínqueres, dosados com base nos módulos químicos e FSC fixo em 98.	115
Figura 50 – Difrátogramas dos clínqueres de referência e contendo diferentes tipos de RCC, dosados com base (A) nos módulos químicos e fixando o FSC em 98, e (B) no Diagrama Ternário de Fases, calcinados à 1340°C com taxa de resfriamento de 53°C/min.	122
Figura 51 – Efeito “ <i>dusting</i> ” nos clínqueres calcinados à 1340°C e resfriados a 53°C/min.	124
Figura 52 – Difrátogramas dos clínqueres de referência e contendo diferentes tipos de RCC, dosados com base nos módulos químicos e fixando o FSC em 98%, calcinados a 1340°C e com taxa de resfriamento de 186°C/min.	129

Figura 53 - Difratoformas dos clínqueres de referência e contendo diferentes tipos de RCC, dosados com base no Diagrama Ternário de Fases, calcinados à 1340°C com taxa de resfriamento de 186°C/min.	129
Figura 54 – Difratoformas dos clínqueres de referência e contendo diferentes tipos de RCC, dosados com base nos módulos químicos e fixando o FSC em 98, calcinados à 1400°C com taxa de resfriamento de 186°C/min.....	132
Figura 55 - Difratoformas dos clínqueres de referência e contendo diferentes tipos de RCC, dosados com base no Diagrama Ternário de Fases, calcinados à 1400°C com taxa de resfriamento de 186°C/min.	132
Figura 56 – Análise mineralógica dos clínqueres de referência e contendo diferentes tipos de RCC, dosados com base nos módulos químicos e fixando o FSC em 98, calcinados à 1450°C com taxa de resfriamento de 186°C/min.....	135
Figura 57 - Análise mineralógica dos clínqueres de referência e contendo diferentes tipos de RCC, dosados com base no Diagrama Ternário de Fases, calcinados à 1450°C com taxa de resfriamento de 186°C/min.	135
Figura 58 – Difratoformas de raios X para a polimorfos M1 e M3 do C ₃ S entre intervalos angulares (2θ) de (a) 32° a 33° e; (b) 51° a 52°	141
Figura 59 – Difratoformas dos cimentos industriais (CP I, CP II-F 32 e CP V ARI).	145
Figura 60 – Distribuições do tamanho de partículas dos cimentos experimentais (de referência e contendo diferentes tipos de RCC) e industriais (CPI, CP II-F 32 e CP V ARI), obtidas por granulometria a <i>laser</i>	148
Figura 61 – Resistência à compressão axial de cimentos produzidos experimentalmente (com e sem RCC) e industriais (CP I, CP II-F 32 e CP V ARI), disponíveis comercialmente.....	150

- Figura 62 - Taxa de liberação de calor dos cimentos produzidos experimentalmente com incorporação de RCC, com FSC fixado em 98% e temperatura de 1450°C, e de cimentos de referência (CP I, CP V e REF)..... 155
- Figura 63 - Calor acumulado ao longo de 72 horas de cimentos produzidos experimentalmente com incorporação de RCC, com FSC fixado em 98% e temperatura de 1450°C, e de cimentos de referência (CP I, CP V e REF)..... 157
- Figura 64 - Calor acumulado ao longo de 8 horas de cimentos produzidos experimentalmente com incorporação de RCC, com FSC fixado em 98% e temperatura de 1450°C, e de cimentos de referência (CP I, CP V e REF)..... 158
- Figura 65 – (A) Difratomogramas do cimento de referência (sem RCC), dosado com FSC de 98% e calcinado a 1450°C e de suas pastas com 6h; 1, 3, 7, 14, 28, 63, 91, 150 e 280 dias de idade, com (B) Destaque para os picos na faixa 2θ entre 8 e 20°. 163
- Figura 66 - (A) Difratomogramas do cimento anidro CIM-RCC₀₋₁₀, dosado com FSC de 98% e calcinado a 1450°C e de suas pastas com 6h; 1, 3, 7, 14, 28, 63, 91, 150 e 280 dias de idade, com (B) Destaque para os picos na faixa 2θ entre 8 e 20°. 164
- Figura 67 - (A) Difratomogramas do cimento anidro CIM-RCC₁₀₋₂₀, dosado com FSC de 98% e calcinado a 1450°C e de suas pastas com 6h; 1, 3, 7, 14, 28, 63, 91, 150 e 280 dias de idade, com (B) Destaque para os picos na faixa 2θ entre 8 e 20°. 165
- Figura 68 - (A) Difratomogramas do cimento anidro CIM-RCC₂₀₋₄₀, dosado com FSC de 98% e calcinado a 1450°C e de suas pastas com 6h; 1, 3, 7, 14, 28, 63, 91, 150 e 280 dias de idade, com (B) Destaque para os picos na faixa 2θ entre 8 e 20°. 166

- Figura 69 - (A) Difractogramas do cimento anidro CIM-RCC-1, dosado com FSC de 98% e calcinado a 1450°C e de suas pastas com 6h; 1, 3, 7, 14, 28, 63, 91, 150 e 280 dias de idade, com (B) Destaque para os picos na faixa 2θ entre 8 e 20°. 167
- Figura 70 - (A) Difractogramas do cimento anidro CIM-RCC-4, dosado com FSC de 98% e calcinado a 1450°C e de suas pastas com 6h; 1, 3, 7, 14, 28, 63, 91, 150 e 280 dias de idade, com (B) Destaque para os picos na faixa 2θ entre 8 e 20°. 168
- Figura 71 - Análises termogravimétricas (TG/DTG) das pastas confeccionadas com cimentos produzidos experimentalmente, dosados com um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1450°C, contendo RCC, aos 91 dias de idade. 170
- Figura 72 - Análises termogravimétricas (TG/DTG) das pastas confeccionadas com cimentos utilizados como referência (CP I, CP V e REF)..... 171

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 – Principais fases cristalinas do clínquer Portland.....	10
Tabela 2 – Reações ocorridas ao longo do processo de clinquerização.....	12
Tabela 3 – Valores típicos dos parâmetros de controle utilizados para composição da farinha de clínquer.....	15
Tabela 4 – Composições mineralógicas típicas de clínqueres Portland produzidos por diversos pesquisadores, expressos em %.....	17
Tabela 5 - Destinação dos resíduos de construção civil.....	58
Tabela 6 – Fichas cristalográficas usadas para quantificar fases usando o método Rietveld.....	73
Tabela 7 – Fichas cristalográficas usadas para quantificar fases do clínquer, usando o método Rietveld.....	81
Tabela 8 – Massa específica e área superficial BET dos finos de resíduos de construção civil (RCC).....	88
Tabela 9 – Massa específica e área superficial BET da argila, do calcário e do sulfato de cálcio.	89
Tabela 10 – Caracterização química, em óxidos, obtida por meio de FRX, para amostras de argila, calcário e sulfato de cálcio.	95
Tabela 11 – Caracterização química, em óxidos, obtida por meio de FRX, para amostras de RCC.	95
Tabela 12 – Teores de fases cristalinas na argila, no calcário e no sulfato de cálcio, obtidos por difratometria, a partir do método de Rietveld.	99
Tabela 13 – Teores de fases cristalinas e teor de amorfo nos diferentes RCC, obtidos por difratometria, a partir do método de Rietveld.....	102

Tabela 14 – Proporções das matérias-primas secas, em massa, utilizadas na composição das farinhas (F) precursoras para produção dos clínqueres experimentais, com FSC fixado em 98% e seus módulos químicos.	105
Tabela 15 – Composição mineralógica potencial dos clínqueres dosados por módulos químicos (FSC 98%), obtidas segundo método de Bogue.....	106
Tabela 16 – Proporções das matérias-primas secas, em massa, utilizadas na composição das farinhas (F) precursoras para produção dos clínqueres experimentais, com DT.	107
Tabela 17 – Principais eventos identificados nos ensaios de termogravimetria nos RCC e suas respectivas perdas de massa.	113
Tabela 18 – Quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 disponíveis nas amostras RCC, obtidas de acordo com os resultados de TG/DTG.....	114
Tabela 19 – Principais eventos identificados nos ensaios de termogravimetria nas farinhas e suas respectivas perdas de massa.	116
Tabela 20 – Estimativa da quantidade de CO_2 gerado por tonelada de farinha e de clínquer produzido, para a referência e misturas contendo RCC.....	117
Tabela 21 – Composições químicas, em óxidos, dos clínqueres dosados por módulos químicos e do clínquer industrial, obtidas por FRX.	120
Tabela 22 – Teores de fases cristalinas nos clínqueres experimentais obtidos à 1340°C no forno Link Elektro Therm, com taxa de resfriamento de 53°C/min, por meio do método de Rietveld.....	125
Tabela 23 – Teores de fases cristalinas nos clínqueres experimentais obtidos produzidos a 1340°C no forno Naubetherm, com taxa de resfriamento de 186°C/min, dosados por meio do Diagrama Ternário (DT) e com base nos módulos químicos (com fixação do FSC em 98%).....	130

Tabela 24 – Teores de fases cristalinas nos clínqueres experimentais produzidos a 1400°C no forno Naubetherm, com taxa de resfriamento de 186°C/min, dosados por meio do Diagrama Ternário (DT) e com base nos módulos químicos (com fixação do FSC em 98%).....	133
Tabela 25 – Teores de fases cristalinas nos clínqueres experimentais produzidos a 1450°C no forno Naubetherm, com taxa de resfriamento de 186°C/min, dosados por meio do Diagrama Ternário (DT) e com base nos módulos químicos (com fixação do FSC em 98%).....	136
Tabela 26 – Teores de fases cristalinas nos clínqueres experimentais produzidos em triplicata, à temperatura de 1450°C, usando o forno Naubetherm, com taxa de resfriamento de 186°C/min, dosados com base nos módulos químicos (com fixação do FSC em 98%).....	140
Tabela 27 – Teores dos óxidos MgO, Na ₂ O e SO ₃ , em %, nas farinhas dosadas com base nos módulos químicos (com FSC 98%) e relação C ₃ S-M1/C ₃ S-M3).	142
Tabela 28 - Confiança estatística para os clínqueres produzidos com RCC nas cinco de diferentes formulações, por meio de análise de variância (ANOVA).	144
Tabela 29 - Teores de fases cristalinas dos cimentos industriais (CP II-F 32, CP V ARI e CP I), obtidos por meio do método de Rietveld e seus indicadores estatísticos de qualidade analítica.....	146
Tabela 30 – Massa específica e área superficial específica (Blaine e BET) nos cimentos experimentais e industriais.....	148
Tabela 31 - Confiança estatística para os cimentos produzidos com RCC e para os cimentos de referência, por meio de análise de variância (ANOVA).	153

Tabela 32 – Medidas da expansibilidade a quente nas pastas dos cimentos experimentais com incorporação do RCC e nos cimentos de referência, moldadas nas agulhas de <i>Le Chatelier</i>	154
Tabela 33 - Comparação dos resultados de calor de hidratação com tamanho de partícula e teor de fases cristalinas dos cimentos experimentais e dos cimentos usados como referência (CP I, CP V e REF).	160
Tabela 34 – Quantificação das perdas de massa das pastas produzidas com cimentos produzidos experimentalmente e com cimentos utilizados como referência (CP I, CP V e REF), aos 91 dias de idade.	173

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Óxido de alumínio ou alumina - Al_2O_3
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
AF_m	Fase ferro-monossulfoaluminato de cálcio hidratado (monossulfato)
AF_t	Fase ferro-trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials Standards</i>
BET	Braunauer, Emmet e Teller
C	Óxido de cálcio – CaO
C_2S	Silicato dicálcico ou belita - $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$
C_3A	Aluminato tricálcico ou aluminato - $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$
C_3S	Silicato tricálcico ou alita - $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$
C_4AF	Ferroaluminato tetracálcico ou ferrita - $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$
CETA	Centro Tecnológico da Argamassa (Laboratório de concreto)
CIM-RCC	Cimento produzido com de resíduo de construção civil
CH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, hidróxido de cálcio ou portlandita
CIF	<i>Crystallography Information File</i>
CIM-REF	Cimento de referência produzido experimentalmente
CIM-RCC_{0-10}	Cimento produzido experimentalmente com resíduo de construção civil formado a partir de grãos com diâmetro máximo entre 0 a 10 mm
CIM-RCC_{10-20}	Cimento produzido experimentalmente com resíduo de construção civil formado a partir de grãos com diâmetro máximo entre 10 a 20 mm
CIM-RCC_{20-40}	Cimento produzido experimentalmente com resíduo de construção civil formado a partir de grãos com diâmetro máximo entre 20 a 40 mm
CIM-RCC-1	Cimento produzido experimentalmente com resíduo de

	construção civil do lote 1
CIM-RCC-4	Cimento produzido experimentalmente com resíduo de construção civil do lote 4
CL-RCC-1	Clínquer produzido com resíduo de construção civil do lote 1
CL-RCC-4	Clínquer produzido com resíduo de construção civil do lote 4
CL-RCC ₀₋₁₀	Clínquer produzido com resíduo de construção civil formado a partir de grãos com diâmetro máximo entre 0 a 10 mm
CL-RCC ₁₀₋₂₀	Clínquer produzido com resíduo de construção civil formado a partir de grãos com diâmetro máximo entre 10 a 20 mm
CL-RCC ₂₀₋₄₀	Clínquer produzido com resíduo de construção civil formado a partir de grãos com diâmetro máximo entre 20 a 40 mm
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COP21	21ª Conferência das Partes
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado - $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EDS	Espectrômetro por Energia Dispersiva
F	Óxido de ferro trivalente - Fe_2O_3
RCC	Resíduo de construção civil
RCC-1	Resíduo de construção civil do lote 1
RCC-2	Resíduo de construção civil do lote 2
RCC-3	Resíduo de construção civil do lote 3
RCC-4	Resíduo de construção civil do lote 4
RCC ₀₋₁₀	Resíduo de construção civil formado a partir de grãos com diâmetro máximo entre 0 a 10 mm
RCC ₁₀₋₂₀	Resíduo de construção civil formado a partir de grãos com diâmetro máximo entre 10 a 20 mm
RCC ₂₀₋₄₀	Resíduo de construção civil formado a partir de grãos com

	diâmetro máximo entre 20 a 40 mm
F-RCC-1	Farinha produzida com resíduo de construção civil do lote 1
F-RCC-4	Farinha produzida com resíduo de construção civil do lote 4
F-RCC ₀₋₁₀	Farinha produzida com resíduo de construção civil formado a partir de grãos com diâmetro máximo entre 0 a 10 mm
F-RCC ₁₀₋₂₀	Farinha produzida com resíduo de construção civil formado a partir de grãos com diâmetro máximo entre 10 a 20 mm
F-RCC ₂₀₋₄₀	Farinha produzida com resíduo de construção civil formado a partir de grãos com diâmetro máximo entre 20 a 40 mm
FRX	Fluorescência de Raios X
GOF	<i>Goodness of fit</i>
H	Água - H ₂ O
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IFBA	Instituto Federal da Bahia
LEDMa	Laboratório de Ensaio em Durabilidade dos Materiais da UFBA
M	Óxido de magnésio – MgO
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
NBR	Norma Brasileira
P-CIM-REF	Pasta de cimento de referência produzido experimentalmente
P-CIM-RCC ₀₋₁₀	Pasta de cimento produzido com RCC formado a partir de grãos com diâmetro máximo entre 0 a 10 mm
P-CIM-RCC ₁₀₋₂₀	Pasta de cimento produzido com RCC formado a partir de grãos com diâmetro máximo entre 10 a 20 mm
P-CIM-RCC ₂₀₋₄₀	Pasta de cimento produzido com RCC formado a partir de grãos com diâmetro máximo entre 20 a 40 mm
P-CIM-RCC-1	Pasta de cimento produzido com RCC do lote 1
P-CIM-RCC-4	Pasta de cimento produzido com RCC do lote 4
PF	Perda ao fogo
RCC	Resíduo de Construção Civil

REF	Referência
R _{exp}	<i>Expected R fator</i>
R _{wp}	<i>Weighted profile R factor</i>
S	Dióxido de silício ou sílica - SiO ₂
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
TG	Análise termogravimétrica
UEFS	Universidade Estadual de Feira de Santana
UFBA	Universidade Federal da Bahia
UFRB	Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
UNFCCC	Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (<i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i>)
WBCSD	Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável (<i>World Business Council for Sustainable Development</i>)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xviii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1 O CIMENTO PORTLAND	5
2.1.1 Definição e Dados de Produção	5
2.1.2 Etapas de Produção	7
2.2 O Clínquer e as reações de clínquerização	8
2.2.1 Dosagem do Clínquer	14
2.2.2 Avaliação de Fases no Clínquer e no Cimento Portland	21
2.2.3 Hidratação do cimento Portland	36
2.2.4 Impactos Ambientais da Produção de Clínquer	49
2.3 Resíduos de Construção Civil (RCC)	55
2.3.1 Geração e Normatização Brasileira	55
2.3.2 Composição e Reaproveitamento dos RCC	58
3 METODOLOGIA	62
3.1 Materiais	64
3.1.1 Água	64
3.1.2 Resíduo de Construção Civil (RCC)	64
3.1.3 Calcário e argila	68
3.1.4 Sulfato de cálcio	68
3.1.5 Clínquer Industrial	68
3.1.6 Cimento Industrial	68

3.2 Métodos.....	69
3.2.1 Caracterização dos Materiais.....	69
3.2.2 Dosagem e Produção dos Clínqueres	75
3.2.3 Caracterização dos Clínqueres e dos Cimentos	80
4 RESULTADOS	88
4.1 Caracterização das Matérias-Primas.....	88
4.1.1 Caracterização Física	88
4.1.2 Caracterização morfológica	91
4.1.3 Caracterização química (FRX).....	95
4.1.4 Caracterização mineralógica (DRX).....	98
4.1.5 Considerações acerca da caracterização dos resíduos de construção civil e seleção dos resíduos	103
4.2 Dosagem, Produção e Caracterização dos Clínqueres Portland CONTENDO RCC.....	104
4.2.1 Dosagem das farinhas de clínquer	104
4.2.2 Análise Térmica (TG/DTG) das Matérias-Primas e das Farinhas	109
4.2.3 Avaliação da emissão de CO ₂ durante a produção dos clínqueres ...	116
4.2.4 Caracterização dos clínqueres Portland	119
4.3 Caracterização mineralógica de cimentos industriais usados como referência 144	
4.4 Caracterização e avaliação dos cimentos Portland experimentais e industriais 147	
4.4.1 Caracterização física dos cimentos Portland	147
4.4.2 Resistência mecânica	149
4.4.3 Expansibilidade das pastas dos cimentos estudados	153
4.4.4 Avaliação da hidratação dos cimentos.....	154
4.5 Considerações finais sobre uso de RCC na produção de clínquer Portland	174
5 CONCLUSÕES.....	175

6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	178
7	REFERÊNCIAS.....	179

1 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos e subprodutos industriais e o aumento das emissões de gases do efeito estufa (GEE) estão relacionados às atividades humanas e ao crescimento populacional e se devem, principalmente, ao desenvolvimento industrial (BENHELAL *et al.*, 2012) e à grande utilização de veículos automotores (ou à combustão) (IEA, 2018), o que traz grandes consequências se não forem controlados e mitigados (TONG e EBI, 2019; HÄDER e BARNES, 2019). No setor industrial, o Brasil se comprometeu a promover novos padrões de tecnologias limpas e ampliar medidas de eficiência energética e de infraestrutura de baixo carbono (iNDC, 2015; ACORDO, 2015).

Essas questões têm sido alvo de preocupação em todo mundo e vem ganhando o interesse de pesquisadores e da indústria na busca de soluções com viabilidade técnica e econômica, além de alternativas inovadoras para uso na construção civil.

Entre os setores industriais, indicadores apontam a indústria do cimento como responsável por importante parcela da emissão de GEE (ALI *et al.*, 2011), principalmente na fase de clínquerização, contribuindo para o aquecimento global. É a terceira maior consumidora de energia do mundo, sendo responsável por 7% do consumo de energia (WEO, 2014), e a segunda maior emissora industrial de dióxido de carbono (CO₂), com cerca de 7% das emissões globais desse gás (CSI, 2016; ROADMAP, 2019). No Brasil, são gerados cerca de 866 kg de CO₂ para cada tonelada de clínquer produzido (CSI, 2016) e 564 kg de CO₂ por tonelada de cimento produzido, índice inferior devido à utilização de combustíveis alternativos (coprocessamento de resíduos e do uso de biomassa) e substitutos parciais ao clínquer (uso de adições) na composição final do cimento (ROADMAP, 2019). Para reduzir as emissões de CO₂ na indústria de cimento, outra alternativa é usar combustíveis mais limpos e menos intensivos em carbono, tais como biomassas e resíduos (CONESA *et al.*, 2008; ZABANIOTOU e THEOFILOU, 2008; BENHELAL *et al.*, 2012; CHATZIARAS *et al.*, 2016).

Nesse contexto, a indústria do cimento se apresenta como setor com grande oportunidade de absorver resíduos em diferentes etapas do processo produtivo, por meio da prática do coprocessamento, que é a utilização de resíduos como

matérias-primas e combustíveis, e tem sido implementada com sucesso em muitos lugares no mundo. Os resíduos mais comumente utilizados como combustíveis são os de pneus, madeira, plásticos, resíduos urbanos, lamas de depuração e têxteis (STAFFORD *et al.*, 2016). Na União Europeia (UE), a proporção de substituição térmica em fornos de cimento aumentou de 3% em 1990 para quase 17% em 2004. Países como a Áustria, a Alemanha e a Noruega chegaram à proporção de substituição acima de 60% e, entre 2010 e 2011, a Holanda atingiu uma proporção de 83% de substituição, enquanto a média para a UE foi de cerca de 30% (STAFFORD *et al.*, 2016).

Assim, embora tenha importante papel no desenvolvimento dos países, o setor cimenteiro gera conflitos e impactos socioambientais, como a extração das matérias-primas, ocasionando degradação e alterações nos ambientes próximos às fábricas, emissão de material particulado que causa doenças à população (MAURY e BLUMENSCHNEIN, 2012) e impactos gerados na fase de clinquerização, com grande consumo de energia e emissão de gases prejudiciais ao meio ambiente, com destaque ao CO₂ que é proveniente, principalmente, de duas fontes: a calcinação das matérias-primas e a queima de combustível no forno rotativo (ALI *et al.*, 2011), uma vez que a produção de cimento envolve a calcinação de uma mistura de calcário e argila, em temperatura de, aproximadamente, 1450°C (CHOUDHARY *et al.*, 2015). Ou seja, as emissões de CO₂ estão associadas às principais reações químicas que ocorrem no forno, com a decomposição, a aproximadamente 900°C, de carbonato de cálcio (equação 1), além da queima de combustíveis fósseis para o aquecimento dos fornos.



Apesar dos problemas citados, a indústria cimenteira intensificou as ações com vistas a reduzir os impactos ambientais, através do desenvolvimento de práticas sustentáveis como, por exemplo, uso racional de energia e maior eficiência energética, utilização de combustíveis (como biomassas e resíduos) e adições alternativas (escória de alto forno, cinzas volantes, entre outras), além de maior controle das emissões de poluentes (SNIC, 2013; ROADMAP, 2019).

Outro grande efeito colateral do desenvolvimento urbano e industrial é a geração de resíduos, uma vez que todas as atividades desenvolvidas na

construção civil e na produção de bens promovem sua geração. A ineficiência presente durante o processo de produção de edificações culmina em altos índices de perdas de materiais que proporcionam a geração dos resíduos de construção civil (RCC), que são somados aos provenientes das etapas de demolição de edificações existentes.

Dessa forma, a busca por alternativas que visem a mitigação das emissões dos GEE e redução da extração de matérias-primas naturais são de grande importância. Instituições de pesquisa e indústrias têm traçado estratégias e ações prioritárias, visando uma redução nestas emissões, tais como: i) uso de adições e substitutos ao clínquer, ii) uso de combustíveis alternativos, iii) aumento da eficiência energética e iv) captura e uso ou estocagem de carbono (ROADMAP, 2019). Nesse contexto, é apresentada uma quinta alternativa, ao propor a substituição, na produção de cimentos, de parte da matéria-prima convencional (calcário e argila) do clínquer Portland por resíduos de construção civil (RCC), que representam cerca de 60% (em massa) dos resíduos sólidos urbanos (RSU) gerados no Brasil (ABRELPE, 2020).

Além da grande quantidade gerada, compatível com a produção de cimento, as características químicas e mineralógicas do RCC permitem vislumbrar a sua aplicação como matéria-prima para a produção do clínquer, por ser rico em cálcio, silício, ferro e alumínio, além de outros elementos minoritários, tais como magnésio, potássio, titânio e enxofre, que podem auxiliar na formação das principais fases do cimento Portland (GALBENIS e TSIMAS, 2006; PUERTAS *et al.*, 2006; SCHOON *et al.*, 2015).

Alguns estudos foram desenvolvidos visando à produção de clínquer de cimento Portland com uso de resíduos de construção civil (RCC) como matéria-prima alternativa, a partir da utilização de resíduos de concreto reciclado (GALBENIS e TSIMAS, 2006; SCHOON *et al.*, 2015; NOBRE *et al.*, 2015), resíduos de telhas cerâmicas (PUERTAS *et al.*, 2006) ou, ainda, resíduos de revestimentos cerâmicos (PUERTAS *et al.*, 2008; PUERTAS *et al.*, 2010).

Outros tipos de resíduos e subprodutos industriais têm sido testados com sucesso na produção de cimentos, substituindo parte da matéria-prima tradicional na produção do clínquer Portland (SCHOON *et al.*, 2012; BURUBERRI *et al.*,

2015; SIMÃO *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2018; MARIANI *et al.*, 2019; FAURE *et al.*, 2019) ou sendo utilizados como adição, substituindo parte do clínquer na composição final do cimento (AY e ÜNAL, 2000; HARDER, 2006; SHAH e BISHNOI, 2015; GARCÍA *et al.*, 2018; MILLER *et al.*, 2018; RUIZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2019).

O presente trabalho utilizou o RCC em uma condição diferente dos demais estudos apresentados, ao considerar todas as partes dos constituintes dos resíduos de construção civil do tipo classe A (conforme classificação da Resolução CONAMA nº 307:2002), por meio da utilização de sua fração mais fina, abordando dois grandes problemas da sociedade contemporânea: i) os impactos ambientais causados pela indústria cimenteira e, ii) a destinação inadequada de resíduos de construção civil (RCC).

Assim, é proposto o aproveitamento de RCC como matéria-prima alternativa para a produção do clínquer Portland, reincorporando estes resíduos à cadeia produtiva, visando à obtenção de um produto final que tenha características semelhantes às do clínquer Portland, sem prejuízo quanto ao desempenho de elementos construtivos com ele produzidos, gerando, ainda, um menor impacto ao ambiente por meio da diminuição da quantidade de gás carbônico (CO₂) liberada para a atmosfera e do uso de recursos naturais como matéria-prima na produção de cimentos.

De forma específica, esta pesquisa determina as características do RCC que viabilizem a sua utilização na produção de clínquer, avaliando a compatibilidade química do RCC com as demais matérias-primas constituintes, propondo a substituição parcial da mistura calcário-argila e possibilitando, conseqüentemente, uma menor emissão de dióxido de carbono.

Os cimentos experimentais com e sem adição de RCC foram avaliados quanto às suas características físico-químicas, mineralógicas e mecânicas, comparando-os com cimentos comerciais.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O CIMENTO PORTLAND

2.1.1 Definição e Dados de Produção

Entre os diferentes tipos de cimento usados na construção civil, o cimento Portland é o mais importante em termos de volume e o mais usado na maior parte do mundo (WINTER, 2012).

Na fabricação tradicional do cimento, o calcário é triturado e misturado com quantidades específicas de outras matérias-primas, como argilas, para atingir uma composição desejada. A mistura bruta é piro-processada em fornos rotativos com temperaturas atingindo até 1500°C. O produto final, denominado clínquer, é resfriado rapidamente para preservar, na medida do possível, o conjunto de fases de alta temperatura, que é termodinamicamente instável a temperaturas intermediárias, mas, metaestável em temperaturas mais baixas. As propriedades valiosas do cimento surgem dessa montagem de fase e suas interações com a água (HANEIN *et al.*, 2020).

O cimento é o principal componente para a produção de concreto, material usado como solução estrutural na maioria das obras no Brasil, tendo um papel de destaque na indústria da construção. As primeiras iniciativas para a fabricação de cimento no Brasil ocorreram no final do século XIX. O ano de 1926 foi um marco para a indústria do cimento no Brasil, com a inauguração da fábrica Companhia Brasileira de Cimento Portland, em Perus, São Paulo. A partir de então o cimento começou a ser produzido no Brasil em escala industrial (SNIC, 2013; SNIC, 2016).

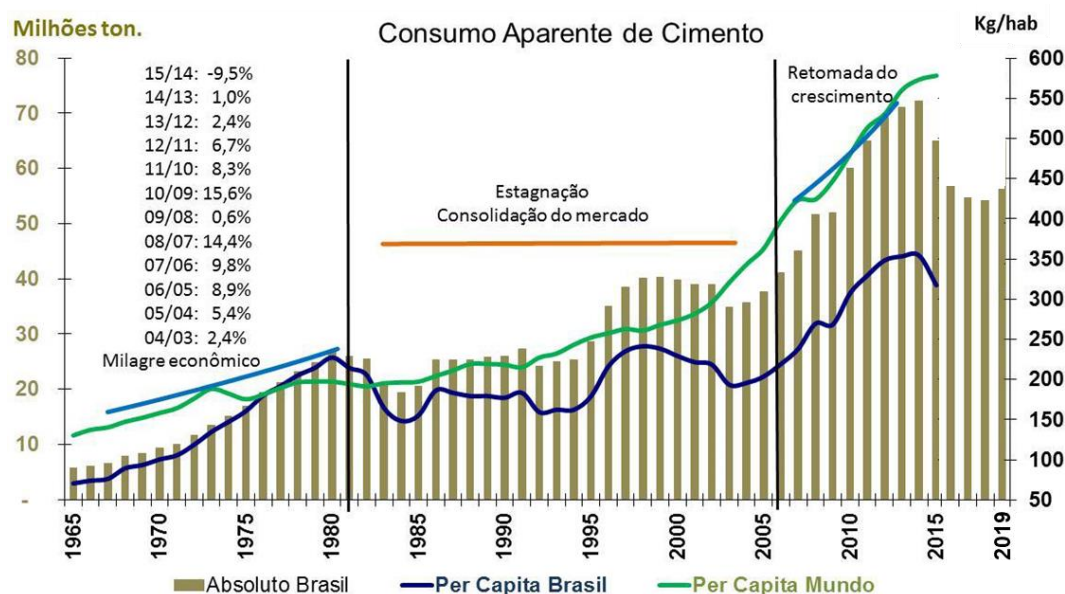
Após a 2ª Guerra Mundial, o Brasil entrou num processo de desenvolvimento industrial e de sua infraestrutura. O consumo per capita de cimento saltou de 12,9 kg/hab.ano em 1935, para 22,3 kg/hab.ano no fim da 2ª Guerra e para 67,7 kg/hab.ano em 1962. Entre 1945 e 1955 foram inauguradas 16 novas fábricas e, desde então, o país se tornou autossuficiente no consumo de cimento (SNIC, 2016).

Segundo dados do Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento (SNIC, 2020), a indústria brasileira de cimento é composta por 100 fábricas, pertencentes a grupos industriais nacionais e estrangeiros, distribuídas em 24 Estados

brasileiros, sendo a região Sudeste a que mais possui plantas instaladas e, em segundo lugar, a região Nordeste. A nível mundial, dados da Associação Global de Cimento e Concreto (GCCA, 2020), indicam que existem no mundo 48 empresas fabricantes de cimento, com 849 plantas em operação em 2018.

Informações sobre a evolução da produção de cimento nos últimos 54 anos no Brasil estão apresentadas na Figura 1, na qual se percebe um expressivo aumento a partir de 2006, por conta do grande desenvolvimento no país na última década, colocando o Brasil como o 5º maior produtor e o 4º maior consumidor de cimento no mundo (SNIC, 2016). Entretanto, verifica-se diminuição na produção e no consumo a partir de 2015 e uma retomada no crescimento em 2019, sendo produzidos cerca de 56,6 milhões de toneladas (SNIC, 2019).

Figura 1 – Evolução da produção de cimento, no Brasil, nos últimos 54 anos.



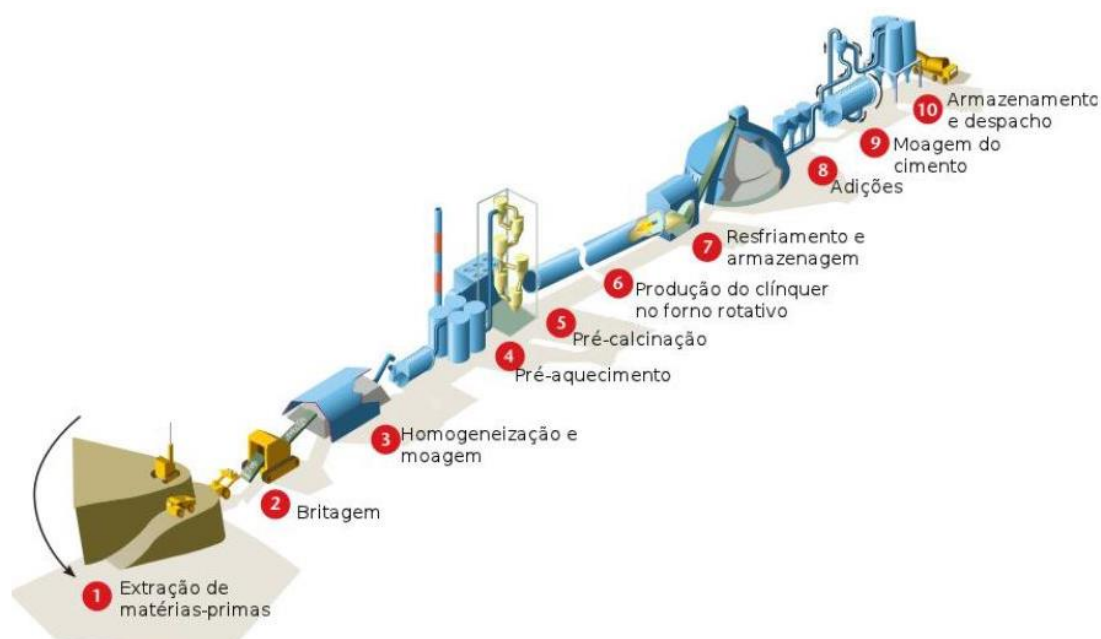
Fonte: adaptada de SNIC (2016, 2017, 2018, 2019)

Entretanto, uma vez que o cimento é um material com grande consumo em todo mundo, há projeções de demanda crescente. Estimativas indicam que a produção global de cimento atingiu 4,1 Gt em 2018, um aumento de 1% após quedas anuais de 1% no período de 2014-2017 (USGS, 2019).

2.1.2 Etapas de Produção

A fabricação de cimento é, resumidamente, uma combinação da exploração e beneficiamento das matérias-primas calcário e argila. O processo produtivo do cimento Portland está esquematicamente representado na Figura 2, que ilustra um forno com processo via seca com pré-calcinador e pré-aquecedores de ciclones de múltiplos estágios.

Figura 2 – Processo de produção de cimento Portland



Fonte: WBCSD (2009).

O processo de fabricação do cimento é composto por diversas etapas, que vão desde a extração de matérias-primas, passando pela produção do clínquer, produto intermediário fundamental, até a sua mistura a outros componentes que determinam os tipos de cimentos disponíveis no mercado. De forma resumida, estas etapas são descritas a seguir:

a) mineração, preparação e incorporação das matérias-primas para formar uma mistura homogênea chamada de farinha (britagem, moagem e mistura): desta etapa depende o comportamento da farinha na queima, a composição mineralógica e propriedades do produto final;

- b) queima da farinha em forno rotativo a temperaturas em torno de 1450°C, para se obter um produto denominado clínquer, cuja composição é formada, principalmente, por silicatos de cálcio, aluminatos e ferroaluminatos de cálcio;
- c) moagem do clínquer resultante, com adição de pequena quantidade de gipsita;
- d) colocação de adições para compor os diversos tipos de cimento;
- e) ensacamento e expedição do produto final.

Desde que o primeiro cimento Portland foi produzido em 1843 por William Aspdin, embora tivesse ocorrido um processo contínuo de evolução na tecnologia de processo e produção, o principal componente dos cimentos Portland continua sendo o clínquer (LUDWIG e ZHANG, 2015). Dada sua importância como o principal constituinte dos cimentos, os métodos de dosagem e o processo de produção do clínquer serão abordados com maiores detalhes a seguir.

2.2 O CLÍNQUER E AS REAÇÕES DE CLINQUERIZAÇÃO

Desde a década de 1970 vários pesquisadores deram início a um contínuo estudo sobre o clínquer (KIHARA, 1973; CENTURIONE, 1993; TAYLOR, 1997; ICHIKAWA e KANAYA, 1997; ANDRADE *et al.*, 2003; GOBBO *et al.*, 2004; SIMÃO *et al.*, 2017; YOUNG e YANG, 2019), dando variados enfoques.

O clínquer Portland é uma rocha artificial, produto intermediário da fabricação do cimento Portland, oriundo de um conjunto de reações no estado sólido com fusão parcial dos seus componentes, mistura devidamente dosada e finamente moída de calcário, argila e, eventualmente, materiais corretivos, entre os quais o mais utilizado é o minério de ferro. Essas matérias-primas misturadas e moídas dão origem a um pó fino homogêneo, de nome farinha ou cru, que posteriormente será aquecido em altas temperaturas em fornos rotativos (MARINGOLO, 2001; CHOTOLI, 2006; PECCHIO, 2013). No Brasil, o clínquer corresponde a cerca de 70% do produto final, sendo o componente mais ativo do cimento.

Para entendimento e definição do clínquer, Kihara (1973) faz uma analogia das transformações existentes no forno de cimento com as que acontecem no

processo geológico de metamorfismo de alto grau de sedimentos calcários e argilosos, onde ocorrem reações no estado sólido entre seus constituintes, reações das fases formadas com a fusão de parte variável de sua massa, formação de minerais e transformações mineralógicas por efeito do resfriamento.

Por fim, a NBR16697 (ABNT, 2018) define clínquer Portland como produto intermediário da fabricação do cimento Portland, constituído em sua maior parte de silicatos de cálcio com propriedades hidráulicas, sendo obtido a partir da queima a altas temperaturas de misturas convenientemente moídas e dosadas de materiais calcários e argilosos.

A farinha crua é queimada em um forno rotativo em formato de tubo, sendo o pó gradualmente aquecido deslocando-se no interior do forno pelo movimento rotatório (CHATTERJEE, 2011) resultando em material nodular com variados diâmetros. Assim, macroscopicamente, o clínquer é composto de nódulos arredondados, com estrutura maciça e porosa, de cor cinza escuro ou cinza esverdeado, proveniente da reação em estado sólido na presença de uma fase líquida a uma temperatura de cerca de 1450°C (WINTER, 2012).

Microscopicamente, o clínquer de cimento Portland contém quatro minerais principais, também chamados de fases¹ cristalinas, conforme indicados na Tabela 1: alita ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), belita ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) e ferroaluminato tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), complementadas com um número variável de fases secundárias (LUDWIG e ZHANG, 2015; SNELLINGS, 2016). Os quatro óxidos principais - óxido de cálcio (CaO), óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3) - compreendem cerca de 90 a 97%, em peso, do clínquer, sendo o restante (3 a 10%) normalmente constituído pelos óxidos de magnésio (MgO) e de sódio (Na_2O) e por variados tipos de elementos minoritários, tais como fósforo, enxofre e estrôncio (PECCHIO, 2013).

¹ Fase na química do cimento é uma parte ou partes de um sistema que ocupa um volume específico e tem características químicas e físicas uniformes as quais as distinguem de todas as outras partes do sistema (Winter, 2012).

Tabela 1 – Principais fases cristalinas do clínquer Portland.

Nome do mineral	Composição aproximada	Fórmula	Notação química	Sistema cristalino
Alita	Silicato tricálcico (3CaO.SiO ₂)	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S	Monoclínico, triclínico e romboédrico
Belita	Silicato dicálcico (2CaO.SiO ₂)	Ca ₂ .SiO ₄	C ₂ S	Trigonal, ortorrômbico e monoclínico
Aluminato ou Maenita	Aluminato tricálcico (3CaO.Al ₂ O ₃)	Ca ₃ .Al ₂ O ₆	C ₃ A	Cúbico e ortorrômbico
Ferrita ou Brownelita	Ferro aluminato tetracálcico (4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃)	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀ ou Ca ₂ AlFeO ₅	C ₄ AF	Ortorrômbico

Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro (2008); Ludwig e Zhang (2015).

Devido à raridade de se encontrar em uma única rocha os componentes requeridos e em proporções adequadas à produção do clínquer, é necessária a preparação de misturas com dois ou mais tipos de rochas e, quando algum elemento essencial não se apresenta na proporção desejada, faz-se uso de materiais corretivos, tais como o minério de ferro, areia e bauxita.

Usualmente, na indústria do cimento, a composição química das fases dos clínqueres é expressa como óxidos, conforme Tabela 1. Isso é conveniente, mas, pode levar a fórmulas bastante longas. Dessa forma, é comum na química do cimento a adoção de fórmulas abreviadas, utilizando a seguinte simbologia: CaO = C; SiO₂ = S; Al₂O₃ = A; Fe₂O₃ = F.

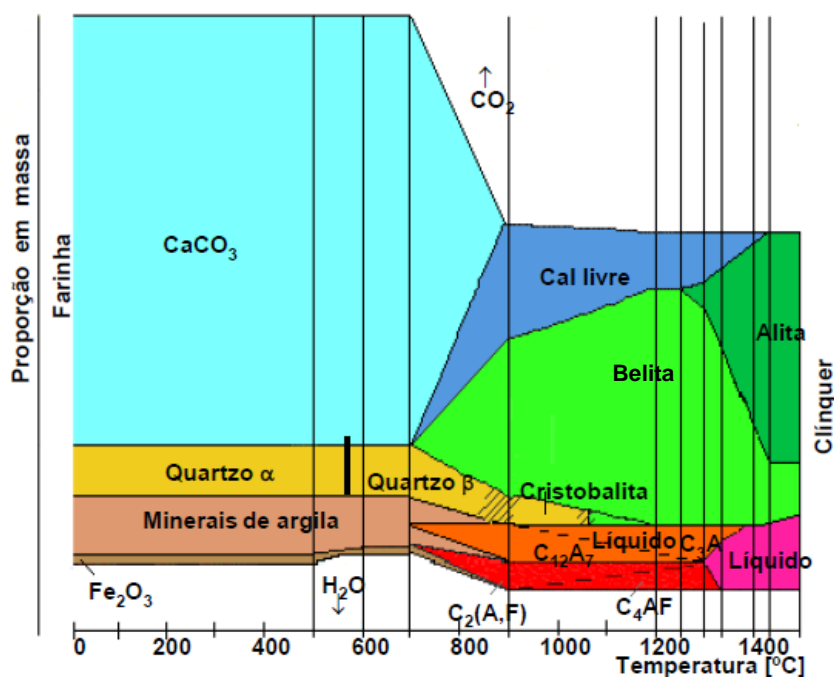
Os óxidos que reagem para formação dos compostos de clínquer têm origem das matérias-primas que compõem a farinha (também chamada de cru): o calcário é fonte de CaO, sob a forma de carbonato de cálcio (CaCO₃); a areia é fonte de SiO₂; e a argila é fonte de Al₂O₃, Fe₂O₃ e SiO₂.

Nos clínqueres industriais, a composição química dos compostos não é exatamente a que está expressa através das fórmulas indicadas na Tabela 1, por conta da presença de impurezas que, em elevadas temperaturas, possuem a capacidade de formar soluções sólidas. Assim, a variabilidade na quantidade dos

demais constituintes do clínquer pode representar influência significativa ou não na estrutura cristalina e na reatividade dos compostos (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Como as principais fases do clínquer são formadas a partir do aumento de calor nos fornos rotativos de cimento, é importante observar as transformações mineralógicas em função da evolução da temperatura representadas na Figura 3, conforme Wolter (1985) *apud* Kihara e Centurione (2005), que representa as principais reações de clínquerização que se desenvolvem dentro do forno.

Figura 3 – Desenvolvimento das fases resultantes das reações de clínquerização no interior do forno rotativo.



Fonte: Wolter (1985) *apud* Kihara e Centurione (2005)

De modo geral, o processo de produção de cimento numa fábrica envolve transformações nas quatro etapas principais de reação de clínquerização (CHATTERJEE, 2011): i) Dissociação de calcário; ii) Reações no estado sólido; iii) Sinterização em fase líquida e; iv) Reorganização da microestrutura do clínquer por meio do resfriamento.

Um resumo das principais reações e suas respectivas faixas de temperaturas são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Reações ocorridas ao longo do processo de clínquerização.

Temperatura	Fenômeno
Até 150°C	Evaporação da água livre residual
Entre 150°C a 600°C	Evaporação da água de combinação dos argilo-minerais
Acima de 700°C	Início do processo de calcinação do CaCO_3
Entre 800°C a 1200°C	Formação de C_2S
Entre 1095°C e 1205°C	Formação de C_3A e C_4AF
De 1260°C até 1455°C	Formação de C_3S a partir do C_2S com quase extinção da cal livre (CaO)
Acima de 1455°C	Cristalização da fase líquida do C_3A e C_4AF Os silicatos C_2S e C_3S praticamente não sofrem modificações na forma e na composição

Fonte: Adaptado de Centurione (1993); Winter (2012)

Winter (2012) considera as reações no forno de cimento, separando-as em três grupos:

a) *Reações antes da zona de queima*, abaixo de 1350°C: No forno de processo seco, ocorrem algumas reações na torre do pré-aquecedor antes da farinha entrar no forno. A água evapora, boa parte do calcário é calcinado e as superfícies das partículas de silicatos começam a se combinar com partículas de calcário adjacentes. Pela existência de pré-calcinador, a maioria do calcário é calcinado antes da farinha entrar no forno, em poucos segundos;

b) *Reações na zona de queima*, entre 1350°C e 1500°C: As reações acontecem rapidamente, com o clínquer permanecendo nessa zona por cerca de 15 a 30 minutos, porém, muitas transformações acontecem: i) a proporção de clínquer

líquido aumenta (20-30% da mistura) e nódulos são formados; ii) compostos intermediários se dissociam para formar a fase líquida e belita; iii) a belita reage com a cal livre e forma a alita e; iv) algumas fases voláteis evaporam;

c) *Resfriamento do clínquer.* Assim que o clínquer passa da zona de queima, ele começa a resfriar, mesmo que ainda esteja dentro do forno. A taxa de resfriamento da temperatura de queima até 1000°C é especialmente importante. Parte deste resfriamento ocorre antes do clínquer atingir os arrefecedores. O resfriamento rápido é vantajoso, pois, resulta em silicatos que são mais hidraulicamente reativos e numerosos pequenos cristais de aluminatos e ferrita. Além de reduzir a reatividade dos silicatos, o resfriamento lento permite que a alita se decomponha em belita e cal livre e produza cristais grossos de aluminatos e ferrita.

A calcinação do calcário (CaCO_3), importante processo químico que envolve a reação de descarbonatação ou dissociação, depende das características físico-químicas do calcário, por um lado, e do sistema pré-aquecedor / pré-calcinador, por outro. É sabido que a taxa de calcinação e a temperatura são influenciadas pela pressão parcial de dióxido de carbono na atmosfera, pela concentração de dióxido de carbono na corrente de gás do forno e pela presença de impurezas e tamanho de grão das fases calcita e quartzo.

Os minerais e a microestrutura associados também influenciam a energia de ativação para dissociação do carbonato de cálcio (CHATTERJEE, 2011). É nesse momento que ocorre a geração de CO_2 . A descarbonatação do CaCO_3 ocorre, liberando o CO_2 e, posteriormente, acontece a ligação de três moléculas de CaO com uma molécula de SiO_2 , resultando na alita, Ca_3SiO_5 (TAYLOR, 1990). A belita (C_2S) também é obtida a partir do CaCO_3 e do SiO_2 , entretanto, a reação acontece em temperatura inferior à de reação do C_3S , pela ligação de duas moléculas de CaO com uma molécula de SiO_2 , resultando no Ca_2SiO_4 (TAYLOR, 1990).

Destaca-se que a formação das duas principais fases mineralógicas do clínquer Portland se inicia a partir de 800°C. A alita se forma a partir da reação por difusão iônica no estado sólido entre os cristais de CaO que não reagiram (CaO livre) e a belita e com aceleração pela fase fundida (fase intersticial, C_4AF). Isto é, inicialmente, há reação da sílica com o CaO, resultando em cristais de belita, que

posteriormente reagem novamente com o CaO, originando cristais de alita. As fases do clínquer serão abordadas nos próximos itens.

2.2.1 Dosagem do Clínquer

A dosagem do clínquer pode ser feita utilizando parâmetros químicos, método do cálculo mineralógico potencial de Bogue ou a partir do diagrama ternário de fases do sistema CaO-SiO₂-Al₂Fe₃. Embora sejam três métodos diferentes de dosagem do clínquer, ambos partem da composição química das matérias-primas utilizadas.

2.2.1.1 Parâmetros de controle químico da mistura

Para o processo de produção do clínquer, é muito comum a indústria cimenteira realizar o controle das proporções das matérias-primas tomando como base os módulos químicos, com o intuito de buscar a constância na composição das farinhas e homogeneidade dos clínqueres.

Assim, para a dosagem da argila, do calcário e dos corretivos para a produção da farinha, utiliza-se a composição química das matérias-primas disponíveis, para que através dos módulos que relacionam os óxidos dos quatro componentes principais (CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃) seja determinada a porcentagem de cada componente (CHATTERJEE, 2011; SCHEPPER *et al.*, 2013). Estes módulos são o Fator de Saturação de Cal (FSC), o Módulo de Sílica (MS) e o Módulo de Alumina (MA).

a) *Fator de Saturação de Cal (FSC)*: relaciona a concentração de CaO presente na farinha de clínquer com os demais compostos com os quais reage. Expresso em porcentagem, este indicador determina a quantidade máxima de óxido de cálcio que pode reagir com os outros óxidos constituintes para formar a alita (C₃S) no clínquer. Esse parâmetro é muito importante, uma vez que o grau de queima do clínquer é indicado pela quantidade de CaO que não reagiu, ou seja, cal livre (AY e ÜNAL, 2000). O aumento na quantidade de C₃S melhora a resistência inicial do cimento e, assim, o FSC precisa ser suficientemente alto para produzir cimento com um alto teor de C₃S (WALENTA e FÜLLMANN, 2004).

b) *Módulo de Sílica (MS)*: indica a relação entre materiais não fundentes (silicatos) e fundentes (aluminatos e compostos de ferro) na farinha e seu aumento gera um aumento na proporção de C₂S e C₃S e uma diminuição na quantidade de C₃A e C₄AF, enquanto que um MS baixo proporciona aumento da fase líquida, facilitando a queima (FAURE *et al.*, 2019).

c) *Módulo de Alumina (MA)*: representa a relação entre os dois principais materiais fundentes do clínquer. Assim, valores de MA baixos implicam em uma fase líquida menos viscosa, facilitando a cinética das reações e melhorando a granulação do clínquer. Por outro lado, valores elevados de MA indicam maior formação de C₃A e maior viscosidade da fase líquida, dificultando a cinética das reações químicas (KIM *et al.*, 2018).

A Tabela 3 mostra os valores usualmente utilizados na dosagem do clínquer. A literatura especializada aponta teores ótimos diferentes para o FSC, com pequenas variações nos intervalos dos parâmetros, tais como descritos nos trabalhos de Taylor (1997), Galbenis e Tsimas (2006), Puertas *et al.* (2010), Schepper *et al.* (2013) e Vilaplana *et al.* (2015).

Tabela 3 – Valores típicos dos parâmetros de controle utilizados para composição da farinha de clínquer.

Parâmetro	Taylor (1997)	Galbenis e Tsimas (2006)	Puertas <i>et al.</i> (2010)	Schepper <i>et al.</i> (2013)	Vilaplana <i>et al.</i> (2015)	Young e Yang (2019)
FSC (%)	92 - 98	92 – 96	98	92 - 94	98	90
MS	2,0 – 3,0	2,3 – 2,7	2,7	2,4 – 3,0	2,3	2,3
MA	1,0 – 4,0	1,3 – 1,7	1,3	2,4 – 4,4	1,3	1,5

Para o cálculo desses parâmetros, os teores de óxidos são dados em percentagem em relação ao peso na composição da farinha de clínquer. Os módulos químicos (FSC, MA e MS) podem ser calculados a partir das equações 2 a 4 (TAYLOR, 1990).

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

$$MS = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (3)$$

$$MA = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (4)$$

2.2.1.2 Composição mineralógica potencial (Método de Bogue)

Esse método é muito usual em cimenteiras para o acompanhamento rotineiro da produção de cimento visando à homogeneidade da produção ao longo do tempo, com a quantificação das fases mineralógicas de clínquer Portland através do cálculo da composição mineralógica potencial de Bogue (1929). Isto é, trata-se de um método indireto de determinação da composição mineralógica do clínquer, com base na análise química elementar.

Calcula-se uma composição de fases em potencial do clínquer para o C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , baseada em hipóteses e com algumas limitações (TAYLOR, 1997; WINTER, 2012), tais como:

- Não se descreve a real formação das fases, caracterizando-as como uma primeira estimativa, ou seja, se distanciam das condições observadas nas indústrias de cimento;
 - Não se leva em conta a presença de polimorfos;
 - Durante o resfriamento do clínquer nenhum equilíbrio térmico é considerado, o qual é o pré-requisito de tal normativa para o cálculo das fases;
 - Considera apenas a existência dos quatro compostos principais (C_3S , C_2S , Al_2O_3 e C_4AF), desprezando-se os elementos em menores quantidades (como P_2O_5 , TiO_2 , MgO , Mn_2O_3 , K_2O e Na_2O);
 - Considera que o Fe_2O_3 ocorre somente como C_4AF ;
 - Considera que o Al_2O_3 remanescente está formando o C_3A ;
 - Deduz, a partir do teor de CaO , as quantidades atribuíveis ao C_4AF , C_3A e cal livre (CaO) e resolve duas equações simultâneas para obter as quantidades de C_3S e C_2S .

Mesmo com as limitações listadas e com equações propostas assumindo uma estequiometria ideal e equilíbrio químico no forno, este método é largamente utilizado quer pela praticidade, quer pela rapidez com que se obtêm os parâmetros procurados. As equações de Bogue estão expressas nas equações 4 a 7.

$$C_3S = 4,0710 \text{ CaO} - 7,6024 \text{ SiO}_2 - 6,7187 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,4297 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (4)$$

$$C_2S = 8,6024 \text{ SiO}_2 + 5,0683 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 1,0785 \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 3,0710 \text{ CaO} \quad (5)$$

$$C_3A = 2,6504 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,6920 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (6)$$

$$C_4AF = 3,0432 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (7)$$

A composição mineralógica calculada por meio dessas fórmulas é, então, avaliada comparando-a com as composições típicas encontradas na literatura. A Tabela 4 apresenta resultados de composições mineralógicas por meio de pesquisas nas quais foram produzidos clínqueres com diferentes constituições (TAYLOR, 1997; PUERTAS *et al.*, 2010; SCHEPPER *et al.*, 2013; YOUNG e YANG, 2019).

Tabela 4 – Composições mineralógicas típicas de clínqueres Portland produzidos por diversos pesquisadores, expressos em %.

Mineral	Taylor (1997)	Puertas <i>et al.</i> (2010)	Schepper <i>et al.</i> (2013)	Young e Yang (2019)
Alita	50 – 70	62,7 – 72,3	43,7 – 54,8	48,3 – 57,4
Belita	15 – 30	8,3 – 20,3	22,7 – 31,0	16,5 – 21,0
Aluminato	5 – 10	3,5 – 6,8	12,4 – 15,8	10,6 – 11,3
Ferrita	5 – 15	8,3 – 12,7	4,5 - 7,9	10,1 – 11,9

2.2.1.3 Formação das fases do clínquer (diagrama de fases ternário)

Como a formação dos minerais de clínquer resulta de várias reações em estado sólido, sendo a fase líquida cerca de 20% da massa total do clínquer, torna-se necessária a utilização de elevadas temperaturas para promover o desenvolvimento das fases. Os minerais de clínquer são metaestáveis quando em

temperatura ambiente e estão presentes graças a um resfriamento rápido (PECCHIO, 2013). Embora elevadas, as temperaturas utilizadas no processo de calcinação da farinha não são suficientemente altas para fundir todo o material, formando somente a fase líquida, e nem é de interesse que o sejam, pois, as reações de clinquerização ocorrem entre sólidos e líquidos (CHOTOLI, 2006).

Uma ferramenta gráfica muito útil para representação da situação de equilíbrio termodinâmico e verificação da formação das fases do cimento é o diagrama de fases ternário, em que é possível encontrar informações sobre o número de fases presentes, a composição de cada fase e, para cada composição, a proporção entre as fases (MACPHEE e LACHOWSKI, 1998).

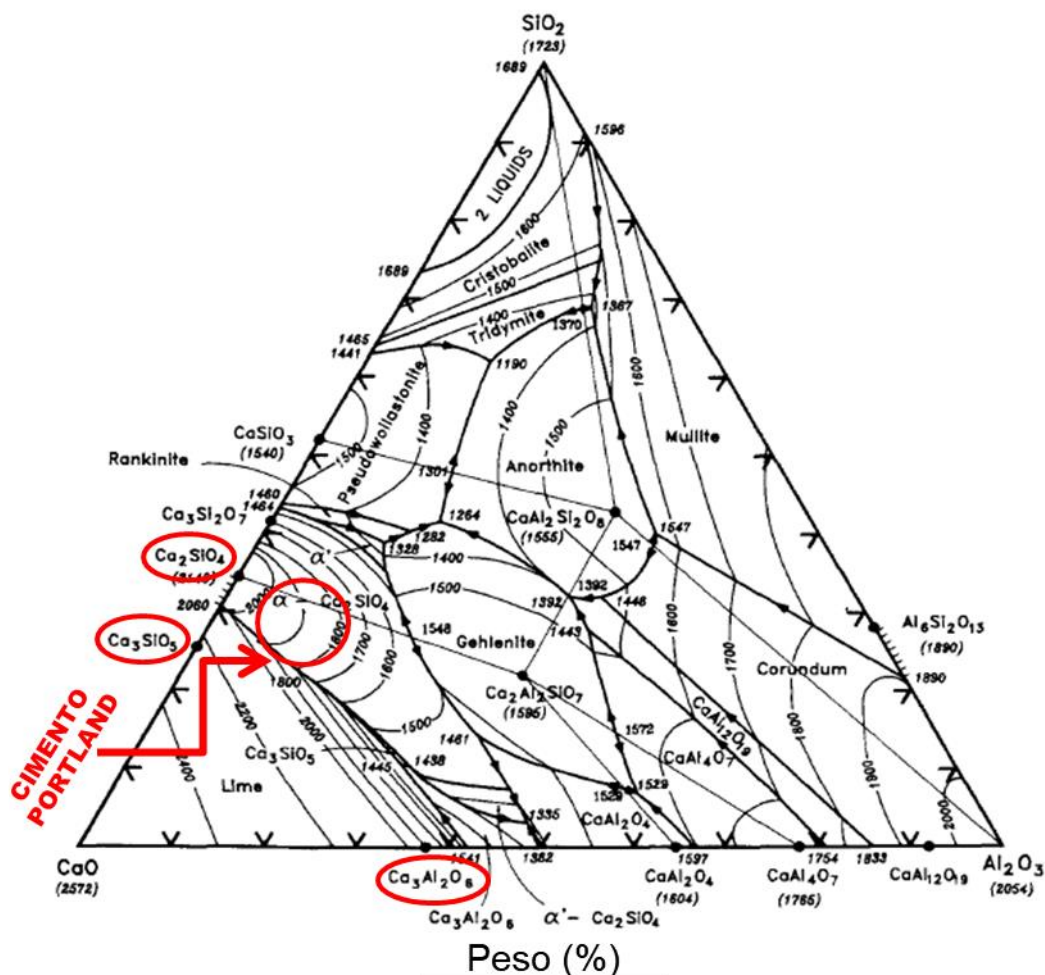
Os diagramas ternários são sistemas de três componentes, porém, há quatro variáveis independentes que são a pressão, a temperatura e as concentrações de dois componentes, sendo a concentração do terceiro componente complementar. Como estas quatro variáveis não podem ser representadas graficamente num espaço com apenas três dimensões, considera-se ignorada a pressão de vapor dos componentes por esta ser suficientemente baixa para afetar o estado de equilíbrio do sistema (SEGADÃES, 1987).

Um típico diagrama de fases ternário do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ está representado na Figura 4 e ilustra uma aproximação da evolução mineralógica das principais fases do clínquer com as temperaturas de formação (TAYLOR, 1997), base para o entendimento preliminar do processo químico de formação do clínquer Portland. Nesta representação, apenas os três principais óxidos são considerados e todos os outros, ignorados. Destaca-se a região circulada que representa a composição aproximada do clínquer Portland.

Em cada aresta do triângulo tem-se a representação de um componente puro e cada face representa um sistema binário, que não possui o componente da aresta oposta (SEGADÃES, 1987). Assim, um grande número de fases ternárias está presente no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, porém, as misturas das fases binárias ricas em cal são as mais importantes para os cimentos, correspondendo a cerca de 90% do cimento Portland. Embora a fabricação de cimento Portland aconteça a 1400-1450°C, é necessária uma temperatura superior para o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-}$

Al_2O_3 , que não considera a existência de compostos de ferro (MACPHEE e LACHOWSKI, 1998).

Figura 4 – Diagrama de fases ternário para o sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: adaptada de Taylor (1997).

De forma mais detalhada, a zona de formação das fases do cimento está ampliada na Figura 5, a qual ilustra o triângulo de composição, que representa a zona de compatibilidade do C_3S , C_2S e C_3A , extraído do diagrama de fases do sistema ternário $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Isto é, qualquer composição representada por um ponto dentro deste triângulo é uma mistura de C_3S , C_2S e C_3A e todos os pontos que representam a configuração do cimento Portland devem estar localizados neste triângulo (AITCIN, 2008).

mantidos em algumas fábricas com grandes fornos de pré-aquecedor e pré-calcinador.

2.2.2 Avaliação de Fases no Clínquer e no Cimento Portland

As propriedades hidráulicas de argamassas e concretos dependem principalmente da composição mineralógica do cimento. A qualidade do concreto, que é avaliada por propriedades como resistência aos 28 dias, também é afetada pela quantidade das fases anidras presentes no cimento (LE SAOÛT *et al.*, 2011), fazendo com que o conhecimento quantitativo da composição mineralógica seja de extrema importância para prever seu desempenho. O método mais utilizado para estimar a composição potencial de fases do cimento Portland é o cálculo potencial de Bogue, como dito anteriormente, a partir de análise das matérias-primas, em óxidos (BOGUE, 1929). No entanto, mesmo para cálculos modificados de Bogue (TAYLOR, 1989), sabe-se que os teores de fases calculados por esse método não levam em consideração a composição real das fases do cimento. Além disso, pequenos erros na análise química podem ser ampliados, levando a grandes variações no cálculo do teor das fases por meio desse método.

Outras abordagens alternativas para qualificar e/ou quantificar as fases de clínqueres e cimentos têm sido utilizadas com segurança em diversas pesquisas. A análise das fases formadas do clínquer pode, também, ser realizada por meio da verificação dos componentes presentes (fases formadas), utilizando técnicas de Microscopia Ótica (MO) e de Difractometria de Raios X (DRX) (LUDWIG e ZHANG, 2015).

A Microscopia Ótica é uma ferramenta que possibilita a verificação das diferentes fases do clínquer e a obtenção de informações sobre sua morfologia, incluindo textura, dimensões e distribuição dos cristais (GARCÍA-DÍAZ *et al.*, 2008), com uso de reagentes químicos que reagem de modo diferente com cada uma das fases constituintes, revelando-as. A avaliação qualitativa dos clínqueres é feita com as seções polidas dos nódulos encapsulados em resina epóxi e tem se mostrado eficiente, como relatado nos trabalhos de Tsakiridis *et al.* (2008), Schepper *et al.* (2013) e de Young e Yang (2019). Os cristais de alita podem ser reconhecidos como cristais angulares nas cores marrons, azuis, vermelhos,

verdes ou amarelos, enquanto a belita é identificada por cristais redondos, nas cores marrons a azuis. Possíveis explicações para as diferentes cores dos cristais de alita e belita são diferenças na orientação cristalográfica, na composição química, no estado estrutural (monoclínico ou triclínico) ou uma combinação desses fatores. O material intersticial, contendo aluminato e ferrita, é formado quando o líquido fundido do processo de queima esfria e cristaliza entre os cristais de alita e belita (CAMPBELL, 1999 *apud* SCHEPPER *et al.*, 2013).

A Difractometria de Raios X (método do pó) é utilizada para a identificação de fases cristalinas com análises qualitativas e quantitativas, identificação das fases principais e seus polimorfos no clínquer e análises de matérias-primas, no intuito de esclarecer problemas de fabricação e melhorar o desempenho do processo produtivo. O método de Rietveld (YOUNG, 1993) permite a obtenção de forma direta do teor de fases e tem se tornado a técnica mais utilizada para determinar a composição mineralógica de materiais de construção, sendo alvo de diversas pesquisas que mostram a sua precisão e eficácia na avaliação de variados materiais cimentícios (WALENTA e FÜLLMANN, 2004; LE SAOÛT *et al.*, 2011; SNELLINGS *et al.*, 2014; GARCÍA-MATÉ *et al.*, 2019).

Para o cimento Portland, a correlação entre os resultados de avaliação das fases alita e belita, obtidos por Microscopia Ótica e por meio do método de Rietveld é muito boa. No entanto, quando se avaliam as fases aluminatos e a ferrita, a correlação é inferior. Essa diferença resulta do fato de a Microscopia Ótica não conseguir distinguir adequadamente essas duas fases, também chamadas de fases intersticiais e, assim, muitas vezes, essa técnica só pode fornecer resultados referentes à sua soma. Por outro lado, o método de Rietveld permite uma distinção entre as fases intersticiais, com boa precisão (WALENTA e FÜLLMANN, 2004).

De modo geral, para a utilização do método Rietveld é preciso adotar um conjunto de diretrizes gerais para o refinamento da estrutura, nas diferentes etapas da análise (MCCUSKER *et al.*, 1999), sendo essencial que os dados de difração sejam coletados adequadamente. Os fatores a serem considerados antes da coleta de dados são a geometria do difratômetro, a qualidade do alinhamento e calibração do instrumento, seleção da radiação mais adequada, comprimento de onda, preparação e espessura apropriadas da amostra, tamanhos de fenda e tempo de contagem adequados. Para resultados com menor desvio, o tamanho

de partícula ideal numa amostra de pó é de cerca de 1-5 μm , sendo recomendável a rotação da amostra para aumentar a aleatoriedade.

Como o cimento contém minerais com dureza diferente e a alita é mais frágil que a belita devido à clivagem mais pronunciada, a moagem leva à concentração de minerais quebradiços e mais macios (gipsita, alita) na fração mais fina e à concentração de fases mais duras (belita) na fração mais grossa (LE SAOÛT *et al.*, 2011). Assim, a moagem tem influência direta nos resultados quantitativos do material investigado, já que as texturas e tamanhos dos cristalitos dos minerais constituintes do clínquer variam consideravelmente com as condições de processamento, sendo que a homogeneização das fases após peneiramento é essencial.

Para o refinamento das estruturas cristalinas, o uso de *softwares* contendo o método Rietveld possibilita analisar os padrões gerados e se obter o teor de cada fase definida durante a avaliação qualitativa. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime o melhor possível do difratograma observado. Para isso, além da consideração dos parâmetros instrumentais, o processo de refinamento envolve a escolha da ordem da função de Chebychev para a correção das intensidades pela contribuição do *background*, refinamento dos fatores de escala para todas as fases e seus parâmetros da rede (para teores superiores a 2,0% em peso), além da consideração de um eventual deslocamento da amostra, verificando se a fase alita apresentou orientação preferencial, o que deve ser corrigido (GARCÍA-MATÉ *et al.*, 2019). No caso de materiais cimentícios, a orientação preferencial pode ocorrer frequentemente na alita, gipsita, anidrita, hemi-hidrato, calcita e dolomita (LE SAOÛT *et al.*, 2011).

A seguir serão discutidos alguns aspectos mais específicos a respeito das fases comumente encontradas no clínquer Portland.

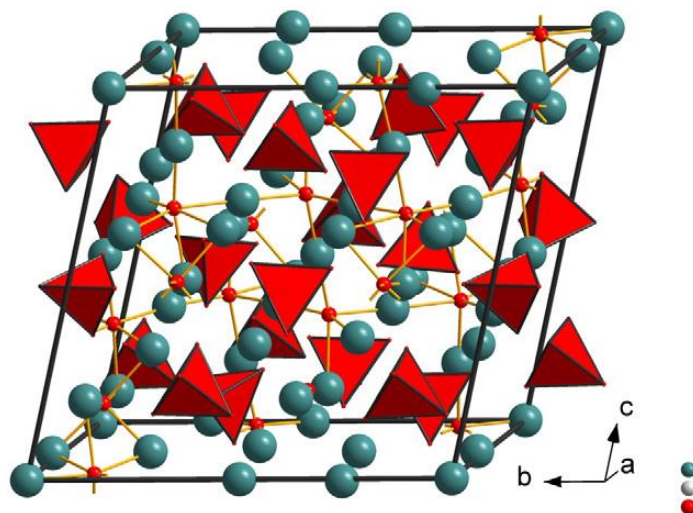
2.2.2.1 Silicato Tricálcio (C_3S ou Alita)

O silicato tricálcio (Ca_3SiO_5 , C_3S), conhecido como alita, é o mineral mais representativo no clínquer Portland, compreendendo de 50 a 80% de sua

composição, além de ser o mais importante por dominar o desenvolvimento das principais propriedades do cimento (SCRIVENER *et al.*, 2015). Se apresenta em diversas formas polimórficas que variam de acordo com o aumento da temperatura no forno, entretanto, as diferentes formas resultam em pouca variação estrutural. Essas transformações nos sistemas cristalinos monoclinico, triclinico e romboédrico impõem um deslocamento muito pequeno dos átomos e é insuficiente para romper as ligações químicas, resultando em estruturas com similaridades na reatividade (KIHARA, 1973). No clínquer Portland, entre todos os demais componentes, a fase alita (C_3S) deve ser majoritária, pois, é a que mais influencia no endurecimento do cimento, sendo responsável pelo desenvolvimento das resistências mecânicas até os 28 dias (SCRIVENER *et al.*, 2015; VILAPLANA *et al.*, 2015; YOUNG e YANG, 2019).

O C_3S exibe um polimorfismo complexo, dependendo da temperatura ou presença de impurezas, e possui uma estrutura de nesossilicato com tetraedros de SiO_4 que são conectados por poliedros de Ca-O, conforme ilustração da estrutura da alita pura, apresentada na Figura 6 (LUDWIG e ZHANG, 2015).

Figura 6 – Estrutura do C_3S puro.

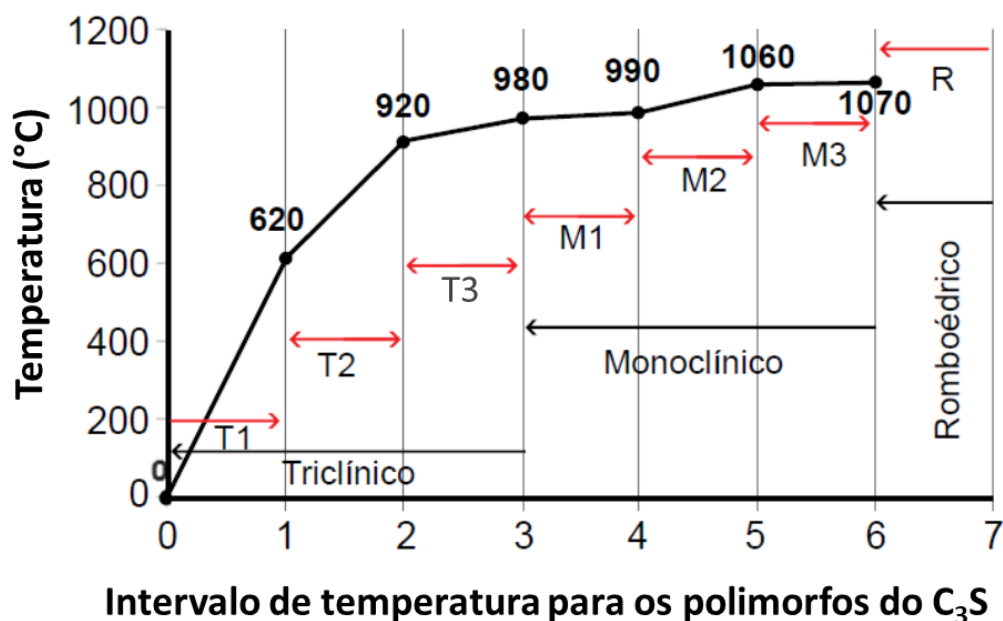


Fonte: Ludwig e Zhang (2015).

Podendo possuir até sete formas de organização, os polimorfos do C_3S se diferenciam pelas orientações tetraédricas do silicato: três estruturas triclinicas

(T1, T2 e T3), três estruturas monoclinicas (M1, M2 e M3) e uma estrutura romboédrica (R) (TAYLOR, 1997), com temperaturas de transição representadas na Figura 7. Tem-se as faixas de temperatura para a estabilização dos polimorfos do C_3S , sendo a estrutura romboédrica obtida em temperaturas superiores (acima de $1070^{\circ}C$) e a triclínica em temperaturas mais baixas (até $980^{\circ}C$).

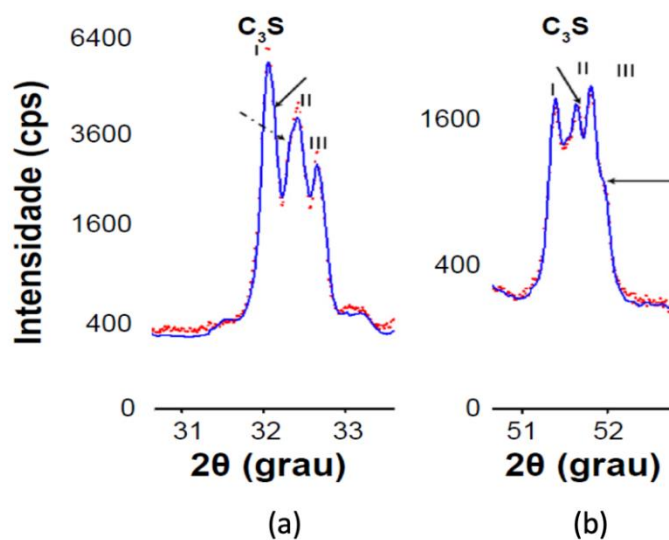
Figura 7 – Faixa de temperatura para cada polimorfismo da fase C_3S na obtenção do clínquer de cimento Portland.



Fonte: Adaptada de Taylor (1997) *apud* Barbosa e Portella (2019).

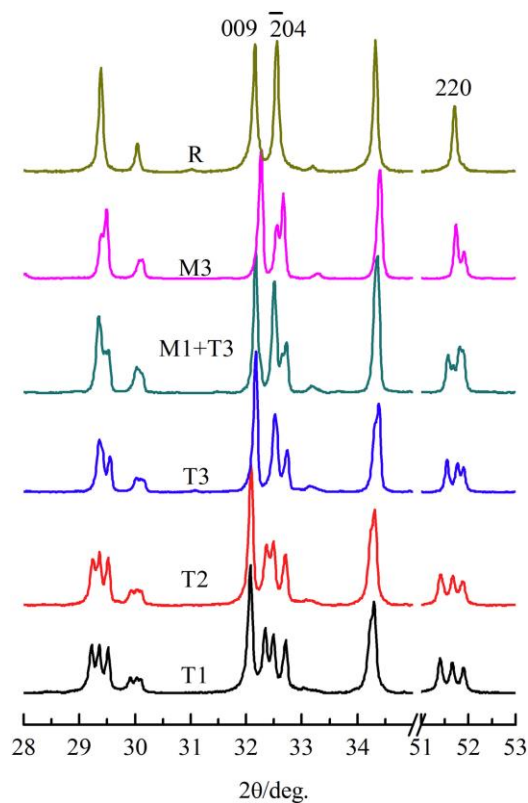
Em temperatura ambiente o C_3S puro existe apenas na forma T1 (triclínica), sendo que as formas em altas temperaturas (T2, T3, M1, M2, M3 e R) não são estáveis (TAYLOR, 1997). Os picos principais, denominados como I, II e III, para as amostras de C_3S de elevada pureza analisadas por DRX encontram-se entre os ângulos (2θ) 32° a 33° e $51,5^{\circ}$ a 52° , para a radiação $CuK\alpha$ (BARBOSA e PORTELLA, 2019) e estão representados na Figura 8. As flechas com linhas cheias indicam a sobreposição nos picos da própria estrutura T3 e a flecha com linha e ponto apresenta a sobreposição do CaO. O C_3S também apresenta pico no intervalo angular (2θ) entre 29 a $31,5^{\circ}$ (REN *et al.*, 2017). A Figura 9 apresenta padrões difratométricos para amostras de C_3S , na qual percebem-se diferenças evidentes entre as amostras.

Figura 8 – Difratogramas de raios X para a estrutura triclínica do C_3S entre intervalos angulares (2θ) de (a) 32° a 33° e; (b) 51° a 52° .



Fonte: Barbosa e Portella (2019).

Figura 9 – Difratogramas de raios X para os polimorfos triclínico (T1, T2, T3), monoclínico (M1, M3) e romboédrico (R) do C_3S .



Fonte: Ren *et al.* (2017).

Winter (2012) caracterizou os cristais de alita, que compreende a maior parte do nódulo do clínquer, como alongados, com comprimentos entre 20 e 60 μm e de forma hexagonal e de cor cinzenta-médio.

Influências da temperatura de produção no forno nas características morfológicas e textuais de clínqueres têm sido evidenciadas por pesquisadores que destacam que no momento da clinquerização existe uma variação do tamanho dos cristais de alita. Por exemplo, segundo Kihara (1973), com uso de temperatura no forno superior a 1500°C, os cristais de alita se apresentam prismáticos e alongados (aciculares), maiores que 80 μm e, para temperaturas inferiores a 1450°C, os cristais de alita idiomórficos² são pouco desenvolvidos e menores que 30 μm , o que, de maneira geral, indica que o clínquer apresenta zonas pouco cozidas e com reações incompletas. Já em temperaturas usuais de clinquerização, de 1450 a 1500°C, os cristais de alita possuem dimensões de 30 a 80 μm .

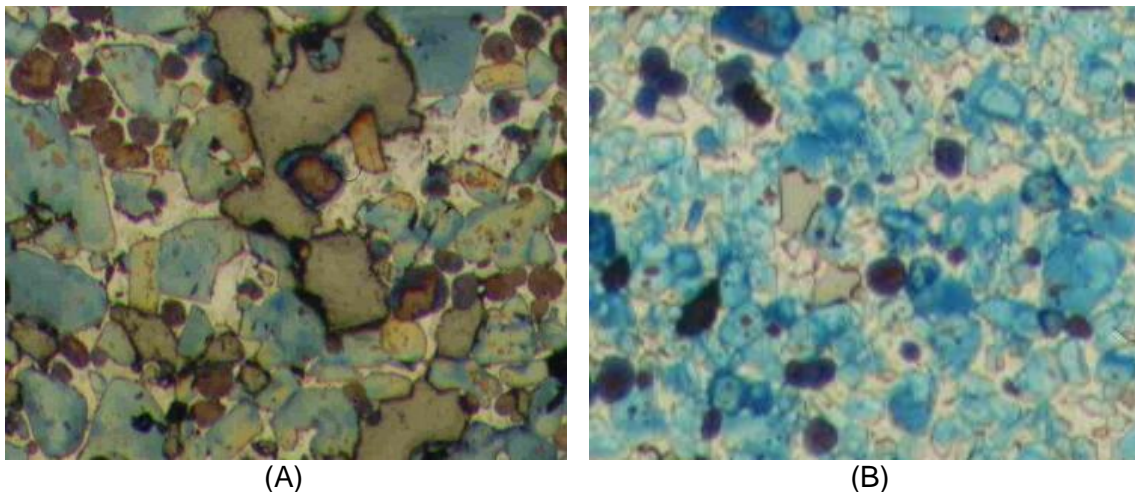
Tsakiridis *et al.* (2008) investigaram a possibilidade de utilizar escória de aço, proveniente de fornos elétricos a arco, como matéria-prima para a produção de um clínquer Portland, incorporando 10,5%, em peso, na farinha. Utilizando as técnicas de Microscopia Ótica e Difração de Raios X verificaram que as principais fases mineralógicas (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) foram bem formadas e a microestrutura do clínquer não foi afetada, conforme ilustrado em micrografias na Figura 10a (clínqueres de referência, produzidos sem a escória de aço) e Figura 10b (clínqueres produzidos com a escória de aço). Entretanto, os clínqueres produzidos com a escória de aço continham maior teor de C_4AF , diferença que foi atribuída à substituição parcial da argila e da areia pela escória de aço, que contém teor de ferro maior que as matérias-primas convencionais. A cal livre foi encontrada em baixos teores, dispersa nas outras fases. Todos os clínqueres apresentaram alita com cristais bem formados e com tamanho médio de 40 μm .

Young e Yang (2019) também desenvolveram estudos em clínqueres de cimento Portland, sendo utilizado rejeito de minério de ferro como matéria-prima em substituição à argila na farinha, tendo sua microestrutura analisada por meio da Microscopia Ótica. A Figura 11a ilustra cristais prismáticos de alita numa variedade de tamanhos, enquanto a Figura 11b apresenta alitas com borda

² Designativo de, ou pertencente a um mineral, constituinte de uma rocha, cuja forma cristalina característica não sofreu alteração por interferência de outros constituintes da rocha.

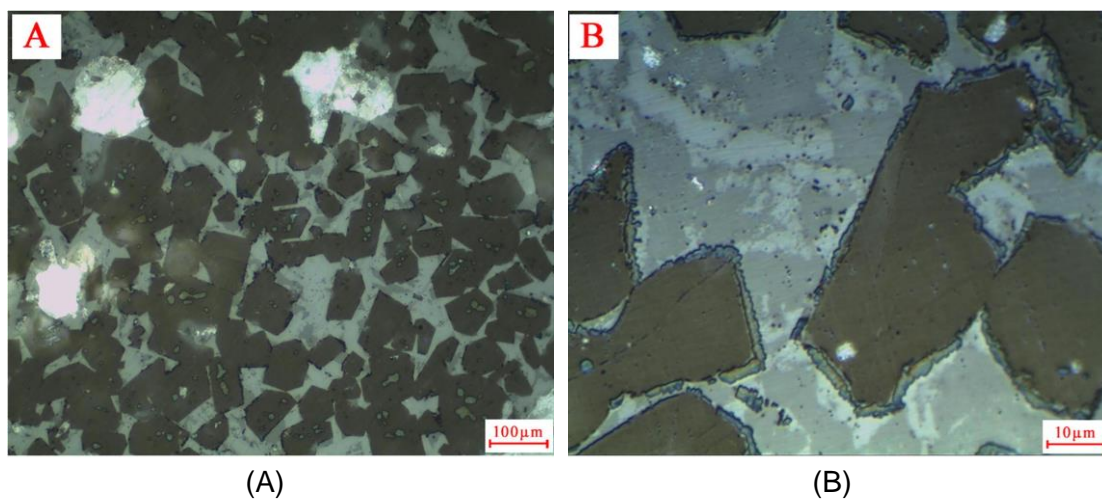
parcialmente em decomposição, fenômeno atribuído ao resfriamento do clínquer não ter sido rápido o suficiente.

Figura 10 – Microestrutura de clínqueres Portland produzidos (a) sem escória de aço e (b) com incorporação de 10,5% de escória de aço.



Fonte: Tsakiridis *et al.* (2008).

Figura 11 – Micrografias do silicato tricálcico em amostras de clínquer.



Fonte: Young e Yang (2019).

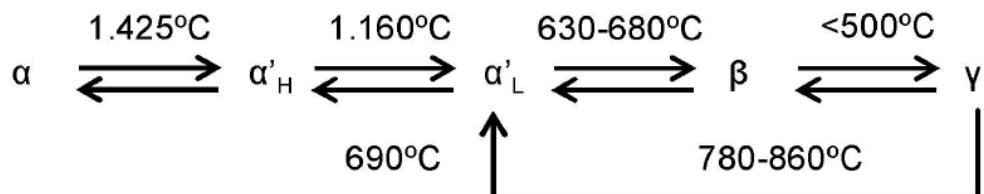
2.2.2.2 Silicato Dicálcio (C₂S ou Belita)

O segundo mineral mais encontrado nos cimentos Portland é o silicato dicálcico (Ca₂SiO₄, C₂S), chamado de belita, cujos cristais são, geralmente,

arredondados e apresentam-se entre 10 e 30 μm de diâmetro (WINTER, 2012), integrando entre 15 e 30% da composição do clínquer (CHOTOLI, 2006).

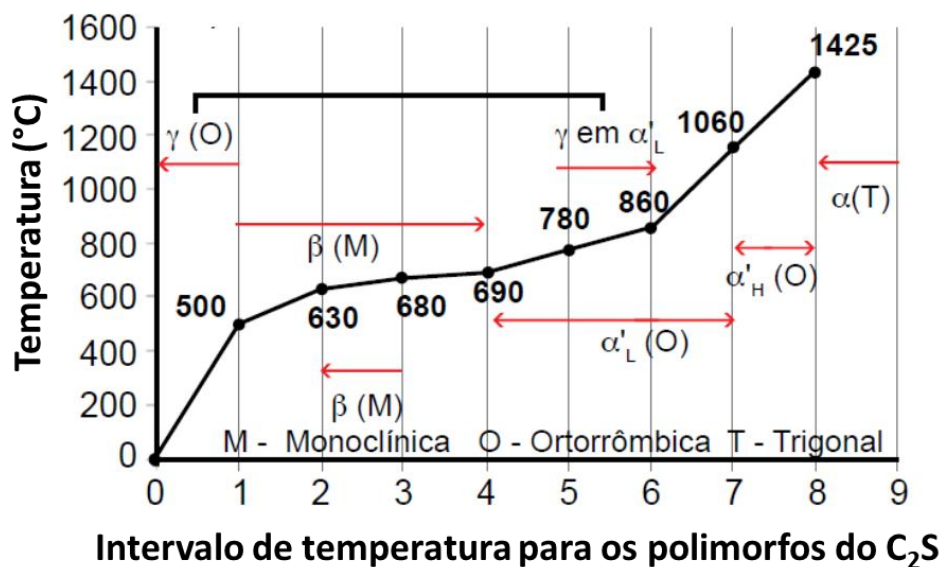
Embora Mumme *et al.* (1995) *apud* Gobbo (2003) considere que a belita possua cinco polimorfos (Figura 12), estabilizados em função da temperatura de resfriamento, a literatura (TAYLOR, 1997; LINK *et al.*, 2015) aponta que o C_2S possui seis polimorfos (γ , β , α_L , α_H , α e x) em ordem de estabilidade a temperatura crescente, sendo o polimorfo $\beta\text{-C}_2\text{S}$ o predominante nos clínqueres industriais. A Figura 13 apresenta os intervalos de temperatura para os diferentes polimorfos da belita.

Figura 12 – Polimorfos do C_2S .



Fonte: Gobbo (2003).

Figura 13 – Faixa de temperatura para cada polimorfo da fase C_2S na obtenção do clínquer Portland.

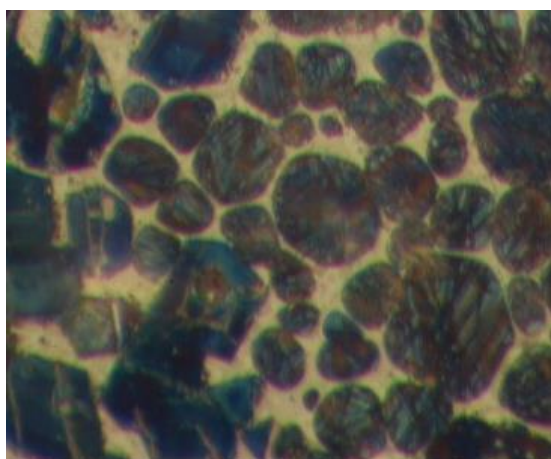


Fonte: Adaptada de Taylor (1997) *apud* Barbosa e Portella (2019).

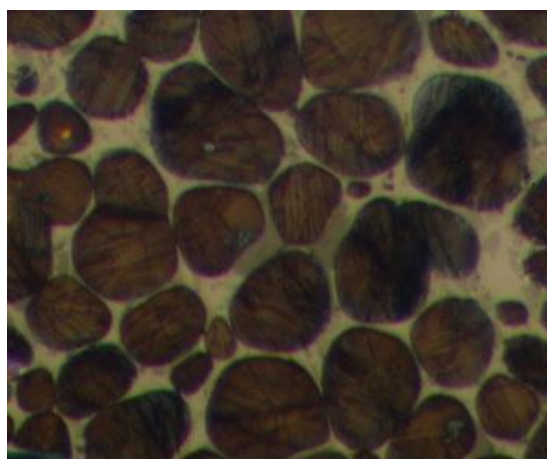
Segundo Link *et al.* (2015), o polimorfo α -C₂S é muito reativo, inclusive apresentando uma reatividade maior que a alita, sendo uma fase com a mesma composição dos polimorfos cristalinos e com estrutura cristalina diferente de todos os outros polimorfos. Uma particularidade de α -C₂S é a presença de pequenos “túneis” que são, possivelmente, responsáveis pela alta reatividade (TORAYA e YAMAZAKI, 2002 *apud* LINK *et al.*, 2015). O polimorfo β -C₂S, comumente presente no cimento Portland comum, reage lentamente, ao passo que o polimorfo α -C₂S é mais reativo e o γ -C₂S é quase inerte (LUDWIG e ZHANG, 2015).

Tsakiridis *et al.* (2008) utilizaram escória de aço de forno elétrico a arco como matéria-prima para a produção de clínquer Portland. A belita (Figura 14) foi observada com cristais arredondados azulados (clínquer de referência) ou acastanhados (clínquer com escória de aço), ricos em lamelas. Nos dois casos, os cristais de belita foram distribuídos igualmente em relação à alita. Por fim, a fase líquida solidificou como cristais finos uniformemente distribuídos na zona intersticial entre a alita e a belita. Young e Yang (2019) também identificaram a belita sob a forma de cristais arredondados, com tamanhos entre 20 e 40 μm , ocorrendo principalmente em zonas e secundariamente dispersos, bem como em inclusões nos cristais de alita (Figura 15).

Figura 14 – Micrografias do silicato dicálcico em amostras de clínquer, evidenciando cristais (A) arredondados e azulados e; (B) arredondados e acastanhados de C₂S.



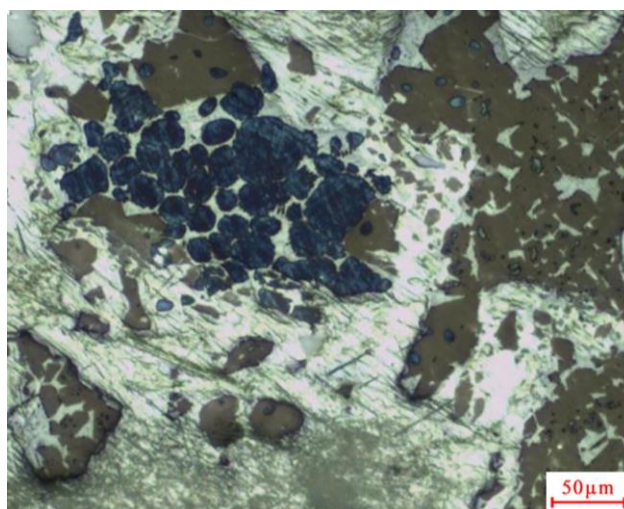
(A)



(B)

Fonte: Tsakiridis *et al.* (2008).

Figura 15 – Cristais arredondados e azulados de C_2S em amostras de clínquer.



Fonte: Young e Yang (2019).

A fase belita também desempenha papel importante nas resistências mecânicas do cimento, principalmente em idades superiores a 28 dias, em função da menor taxa de hidratação (KIHARA, 1973; TAYLOR, 1990). De acordo com Scrivener e Nonat (2011), a reação da fase belita só se torna realmente significativa a partir de 10 dias. Mehta e Monteiro (2008) atribuem essa menor reatividade, principalmente quando comparada à reatividade da alita, aos tamanhos menores dos vazios intersticiais formados, embora a estrutura da belita apresente irregularidades em se tratando de cimentos industriais.

Sabe-se que a formação da fase alita, que é o principal componente do clínquer de cimento Portland, emite uma maior quantidade de CO_2 quando comparada à da fase belita devido, principalmente, à maior temperatura de formação e à maior necessidade de CaO para formar C_3S . Atualmente, os cimentos com elevada proporção de belita estão recebendo maior atenção e têm sido estudados como uma alternativa na produção de cimentos com menor impacto ao meio ambiente, pois podem ser produzidos usando um reduzido teor de calcário, em menores temperaturas de queima, resultando em menores emissões de CO_2 em comparação com o cimento Portland Alítico (LUDWIG e ZHANG, 2015; GARTNER e SUI, 2018). No entanto, apenas a redução do teor de calcário na produção do cimento não é uma solução completa, uma vez que modificações químicas no clínquer podem ser adotadas para compensar essas alterações, pois, as propriedades de interesse técnico de engenharia (como

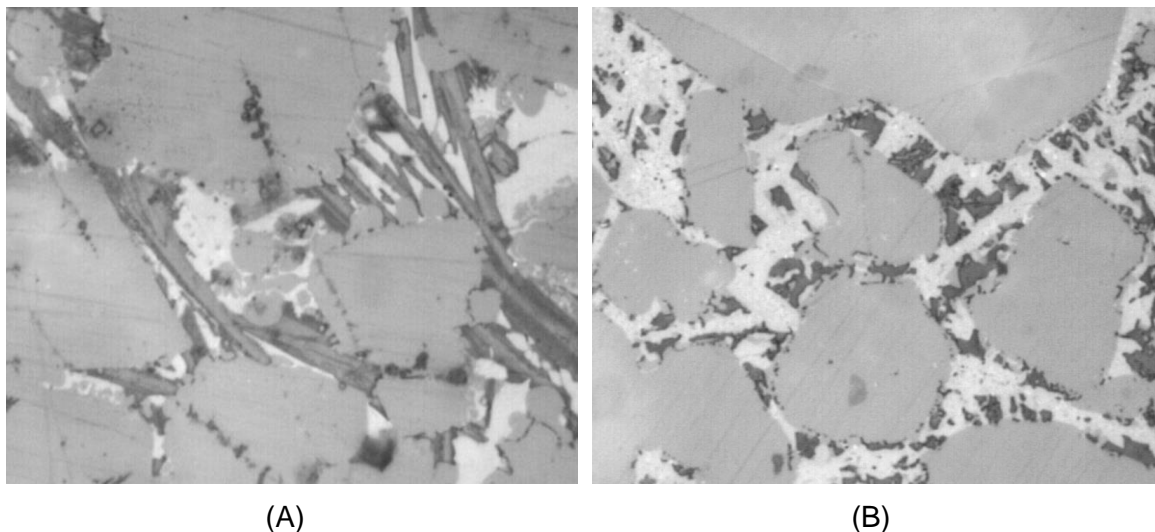
tempos de endurecimento e desenvolvimento da resistência mecânica ao longo do tempo) devem ser mantidas.

2.2.2.3 Aluminato Tricálcio (C_3A ou Alumina)

Constituindo de 5 a 10% da composição do clínquer, o aluminato tricálcico ($Ca_3Al_2O_6$, C_3A) cristaliza-se no sistema cúbico (CHOTOLI, 2006) e, quando puro, não apresenta polimorfismo (TAYLOR, 1997), sendo uma fase intersticial entre a alita e a belita que desempenha um papel importante na formação e desenvolvimento da fase líquida durante a clinquerização (KIHARA, 1973). Pecchio (2013) aponta que no clínquer Portland industrial podem ser encontradas as formas cúbica e ortorrômbica de C_3A ou uma mistura de ambas. Quando observados em imagens obtidas através de Microscópio Ótico, os cristais de C_3A só podem ser identificados em clínqueres resfriados mais lentamente. Em clínqueres com resfriamento mais eficiente, realizado por um resfriador de grelhas, o C_3A encontra-se, normalmente, mal formado. Cristais ortorrômbicos bem cristalizados exibem forma de ripas normalmente geminadas, entretanto, quando o C_3A está sob a forma cúbica, os cristais tendem a ser equidimensionais. Por outro lado, quando o clínquer é resfriado muito rapidamente, os cristais de C_3A são tão pequenos que não são observados por meio de Microscópio Ótico (PECCHIO, 2013).

Para avaliar os diferentes polimorfos de C_3A presentes em clínqueres industriais com diferentes quantidades de óxido de sódio e potássio na farinha, Gobbo *et al.* (2004) conseguiram distinguir a presença das diferentes estruturas do C_3A . Os autores observaram a zona intersticial de clínqueres produzidos com percentagens mais elevadas de K_2O , apresentando C_3A com estrutura ortorrômbica (Figura 16a) e outros clínqueres produzidos com quase as mesmas quantidades de K_2O , mas, na presença de maior teor de SO_3 introduzido pelo coque de petróleo utilizado como combustível, apresentando predominantemente C_3A no formato cúbico (Figura 16b).

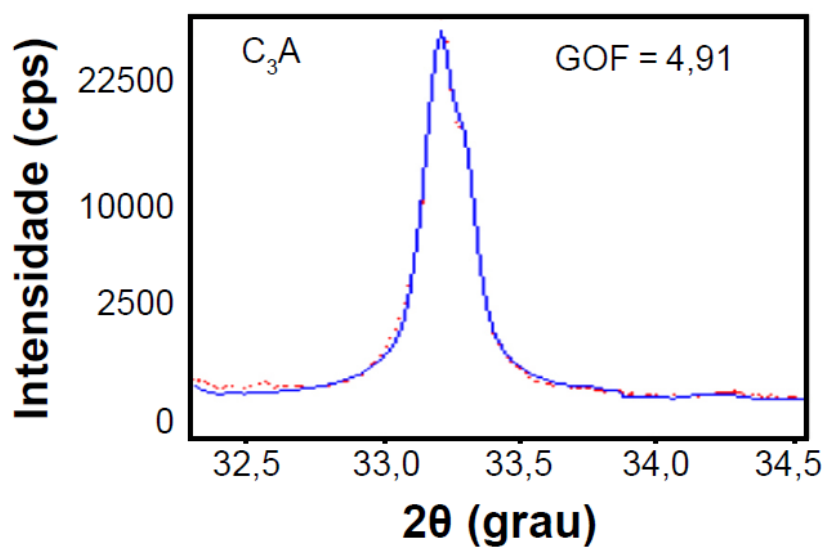
Figura 16 – Micrografias do C_3A formado com altas porcentagens de K_2O em amostras de clínquer industrial com estrutura (A) ortorrômbica e (B) cúbica.



Fonte: Gobbo *et al.* (2004).

Na síntese do C_3A puro, Barbosa e Portella (2019) identificaram a fase apenas no sistema cristalino cúbico, apresentando o pico de maior intensidade nas posições angulares entre $33,20^\circ$ e $33,28^\circ$ (2θ), conforme ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – Pico principal do C_3A cúbico obtido por meio da difratometria de raios X.



Fonte: Barbosa e Portella (2019).

O aluminato tricálcico é a fase mais reativa do clínquer, responsável pelas reações iniciais de hidratação, entretanto, não é um dos principais contribuintes da resistência no cimento Portland. Por ser muito reativo, ele tem uma forte influência nas propriedades iniciais do cimento e gera muito calor (WINTER, 2012). Dessa forma, para controlar sua reatividade, o sulfato de cálcio é adicionado ao cimento para controlar a hidratação da fase aluminato e permitir que, ao influenciar na cinética de hidratação dos materiais cimentícios e no tempo de pega do cimento, se torne viável a aplicação desses materiais (CAMARINI e MILITO, 2011; QUENNOZ e SCRIVENER, 2012).

2.2.2.4 Ferro Aluminato Tetracálcico (C_4AF ou Ferrita ou Brownmillerita)

Representado pela fórmula $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, o ferroaluminato tetracálcico não é um composto definido, mas, uma solução sólida, ou seja, não tem uma estequiometria exata e constitui, em conjunto com o C_3A , a fase intersticial do clínquer, cristalizando-se no sistema na forma ortorrômbica (KIHARA, 1973).

Winter (2012) descreve essa fase como moderadamente reativa, entretanto, fracamente hidráulica e que reage rapidamente quando misturada com água, mas, a taxa de reação é lenta e uma pequena quantidade de ferrita não-hidratada pode ser encontrada em concretos com idade superior a cem anos. Assim, como apresenta valor hidráulico baixo, tem pequena participação na resistência mecânica dos cimentos (KIHARA, 1973).

Em muitos clínqueres, o C_4AF encontra-se intimamente misturado ao C_3A , podendo haver intercrescimento devido à similaridade nos parâmetros de rede dos dois minerais (CHOTOLI, 2006).

Ao estudar clínqueres produzidos em fornos de diferentes fábricas de cimento, Gobbo (2003) verificou características da fase intersticial bastante diferenciadas, variando de vítrea a semicristalizada; predominância da fase semicristalizada ou presença do álcali-aluminato ou C_3A ortorrômbico, ocorrendo como cristais ripiformes isolados ou associados ao C_3A cúbico e fase variando de semicristalizada a cristalizada.

O grau de cristalização da fase intersticial é relacionado ao resfriamento das amostras (entre 1250°C e 25°C), sendo a fase vítrea proveniente de um processo de resfriamento rápido e a fase cristalizada formada em um resfriamento lento (GOBBO, 2003).

2.2.2.5 Fases presentes em menores proporções

Kihara, em 1973, já relatava a existência de outros componentes no clínquer, além dos mencionados anteriormente, porém, em proporções menores, oriundos de deficiências no processo de produção ou de impurezas de matérias-primas, tais como cal livre (CaO), periclásio (MgO), óxidos metálicos, sulfatos e sulfetos. Estes componentes secundários do clínquer também provêm dos materiais usados como combustíveis, do revestimento refratário do forno de cimento ou mesmo de adições incorporadas na farinha de clínquer (CHOTOLI, 2006).

Chotoli (2006) alerta que tais componentes podem afetar as reações de formação do clínquer e/ou as propriedades dos componentes construtivos e, de forma benéfica, podem acelerar as reações de clinquerização, reduzir a temperatura na qual elas ocorrem ou aumentar a reatividade do produto final, com desenvolvimento mais rápido da resistência mecânica.

O teor de cal livre nos clínqueres é um indicativo da capacidade de queima das misturas brutas. García-Díaz *et al.* (2008) concluíram que misturas contendo 0,5% e 2% de B₂O₃, apresentaram um teor muito alto de cal livre, sendo 178% e 659% maior, respectivamente, em comparação ao clínquer de referência. Provavelmente isso ocorreu devido ao efeito inibitório exercido pelo B₂O₃ na formação de C₃S e sua capacidade de estabilizar o C₂S (GARCÍA-DÍAZ *et al.*, 2008).

O aumento de 1% de partículas mais grossas de quartzo (acima de 44 µm) e de carbonato (acima de 125 µm) resultam em aumento de 0,93% e 0,51% no teor de cal livre, respectivamente (CHATTERJEE, 2011). A cal livre afeta negativamente a evolução de resistência mecânica, caso esteja em teores elevados (acima de 3% em peso), aumenta o calor de hidratação e pode causar sérios problemas de expansibilidade, já que sua transformação em Ca(OH)₂ é acompanhada por um aumento de volume de mais de 95% (PECCHIO, 2013).

O periclásio ou MgO livre ocorre no clínquer quando o teor de MgO é superior a 2%, em peso, sendo este um causador de problemas de expansão e fissuração em concretos e argamassas.

Pecchio (2013) estudou o efeito dos elementos menores (enxofre, fósforo e estrôncio) na mineralogia do clínquer Portland e verificou que sua influência está relacionada ao tipo e teor das incorporações desses elementos no retículo cristalino de seus minerais constituintes. A incorporação de elementos estranhos como solução sólida em uma fase cristalina é resultado de um complexo equilíbrio entre as valências e os raios iônicos de cada átomo substituinte. As principais conclusões da pesquisa indicaram que:

a) a incorporação do fósforo só afetou a queimabilidade (reatividade) das farinhas, de maneira mais significativa, a partir de teores superiores a 1%;

b) a adição de enxofre na forma sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) conferiu às farinhas um bom desempenho nos ensaios de queimabilidade, observando-se uma tendência de diminuição do teor de cal livre em relação ao clínquer de referência, em função do aumento do teor de adição;

c) o estrôncio promoveu influência negativa sobre a queimabilidade das farinhas, resultando em maior teor de cal livre, diminuição do teor de alita e aumento do teor de belita, devido à maior capacidade de seus cristais em absorver os íons de SrO.

2.2.3 Hidratação do cimento Portland

Pela quantidade de constituintes e por causa da grande complexidade química dos cimentos, o processo de hidratação e suas reações têm sido intensivamente estudados (MATSCHEI *et al.*, 2007; BISHNOI e SCRIVENER, 2009; JUILLAND *et al.*, 2010; BULLARD *et al.*, 2011; SCHERER *et al.*, 2012; NICOLEAU *et al.*, 2014; DURDZIŃSKI *et al.*, 2017; NABER *et al.*, 2019). Para melhor entendimento dos fenômenos envolvidos, vários pesquisadores têm se dedicado a pesquisar as fases de forma isolada ou pura (KIRCHHEIM *et al.*, 2010; QUENNOZ e SCRIVENER, 2012; SCRIVENER *et al.*, 2015; JOHN *et al.*, 2018; OUZIA e SCRIVENER, 2019).

Em termos gerais, o mecanismo básico de hidratação é o processo pelo qual o cimento anidro em pó e a água se transformam de uma suspensão fluida em um sólido poroso após algumas horas, sendo que a resistência mecânica se desenvolve ao longo de dias e meses (JUILLAND *et al.*, 2010).

Imediatamente após o contato do cimento anidro com a água, inicia-se uma troca de espécies iônicas entre os sólidos e o líquido. Entretanto, as reações dos compostos do cimento anidro com a água não acontecem na mesma velocidade, ou seja, os compostos não se hidratam de maneira uniforme. A hidratação depende de diversos fatores, como a constituição mineralógica do clínquer, as adições do cimento, a relação água/cimento, os procedimentos de cura, além de fatores físicos, tais como a finura do cimento (KIHARA e CENTURIONE, 2005). Em complementação, Ramachandran (2001) afirma que a taxa de hidratação dos compostos depende do tamanho do cristal, de imperfeições, do tamanho e da distribuição do tamanho das partículas, da taxa de resfriamento do clínquer, da área superficial, da presença de adições e da temperatura.

Por ser um produto multifásico, o cimento Portland apresenta distintos tempos de hidratação para cada uma de suas fases, isto é, as diferentes fases do clínquer reagem a diferentes taxas (SCRIVENER e NONAT, 2011). Como regra geral, a taxa de hidratação dos compostos de cimento durante os primeiros dias obedece a seguinte ordem: $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$ (RAMACHANDRAN, 2001).

Os fenômenos químicos e desenvolvimento da microestrutura que caracterizam a hidratação do cimento são bastante complexos e interdependentes, dificultando o entendimento dos mecanismos individuais ou dos parâmetros que determinam suas taxas de hidratação (BULLARD *et al.*, 2011). Por meio da liberação de calor em função do tempo durante a hidratação do cimento Portland é possível traçar uma curva que contempla os principais estágios dos fenômenos envolvidos (Figura 18). Observa-se que o gráfico está dividido em cinco etapas, indicando diferentes períodos da hidratação do cimento (BISHNOI e SCRIVENER, 2009).

I) *Estágio inicial (período de dissolução)*: elevado fluxo inicial de liberação de calor devido à dissolução das partículas do cimento e rápida hidratação da fase

aluminato. Nos momentos iniciais, observa-se alta atividade atribuída à rápida dissolução de alita na água;

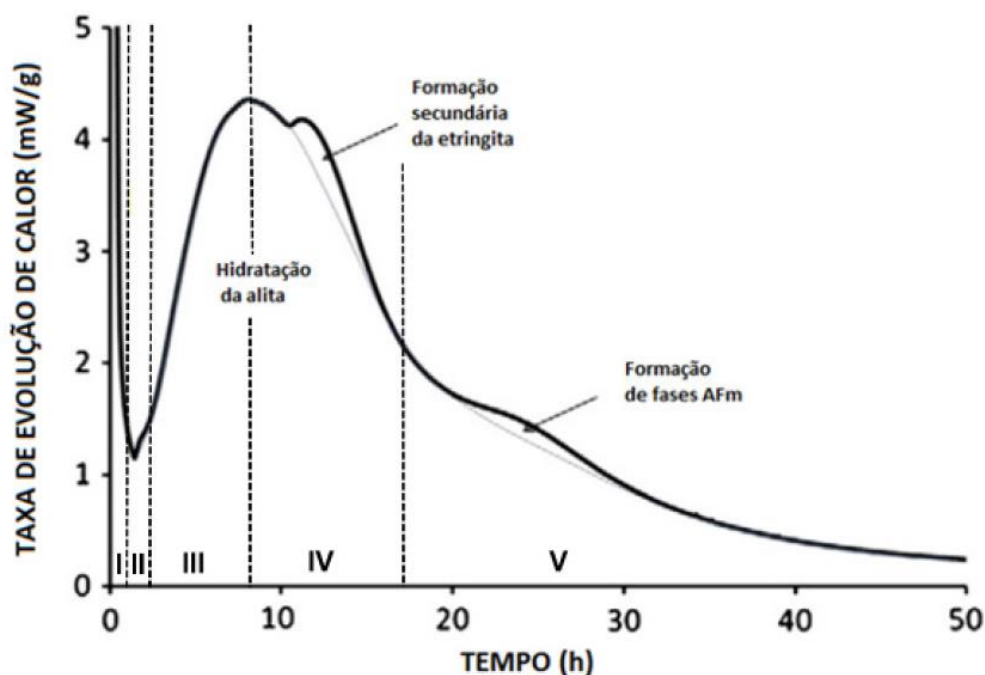
II) *Período de indução (período de dormência)*: baixa liberação de calor devido à existência de barreiras para continuidade das reações;

III) *Período de aceleração*: aumento do fluxo de calor com o desenvolvimento das reações de hidratação, acelerando por algumas horas (a taxa de hidratação aumenta drasticamente);

IV) *Período de desaceleração*: continuidade da hidratação com decréscimo no fluxo de calor e um pico na curva de desaceleração, indicando a hidratação do aluminato (a taxa de hidratação se reduz a níveis muito mais baixos);

V) *Estágio final (período de hidratação lenta)*: após o período de desaceleração, as taxas de hidratação se ajustam a valores muito baixos e que diminuem lentamente.

Figura 18 – Taxa de liberação de calor em função do tempo durante a hidratação do cimento Portland e indicação das etapas de hidratação: I) Estágio inicial; II) Período de indução; III) Período de aceleração; IV) Período de desaceleração; V) Estágio final.



Fonte: adaptada de Bullard *et al.* (2011).

O modelo de hidratação representado na Figura 18 corresponde a um esquema típico de um cimento Portland, entretanto, o comportamento da hidratação dos cimentos é bastante variado, dependente de uma série de fatores relacionados à constituição do clínquer e do cimento. Porém, independente das características do cimento, os principais produtos resultantes da hidratação são silicato de cálcio hidratado (C-S-H), constituído por proporções variáveis dos componentes CaO, SiO₂ e H₂O, hidróxido de cálcio (CH ou portlandita), etringita (AFt) e monossulfato de alumínio (AFm) (CHOUDHARY *et al.*, 2015). A formação destes compostos ocorre com a dissolução dos silicatos de cálcio, aluminatos, ferroaluminatos e sulfatos alcalinos quando o cimento entra em contato com água.

Outra reação importante que ocorre durante a hidratação é a interação do hidróxido de cálcio (portlandita) com o dióxido de carbono atmosférico para formar carbonato de cálcio. O processo de absorção de CO₂ é denominado carbonatação do cimento (CHOUDHARY *et al.*, 2015).

A alita é a fase de maior contribuição para as propriedades da pasta de cimento endurecido. Embora outras fases, como os aluminatos, também tenham um papel importante no desenvolvimento das propriedades da pasta de cimento endurecido, como resistência e durabilidade, a hidratação simultânea de várias fases no cimento dificulta a interpretação dos resultados experimentais e torna os estudos quantitativos da cinética difíceis para o cimento como um todo (BISHNOI e SCRIVENER, 2009). O conhecimento do comportamento da hidratação de uma fase pura e a interação das fases forma a base para o entendimento e interpretação das reações que ocorrem quando o cimento Portland é hidratado sob variadas condições (RAMACHANDRAN, 2001).

Por esse motivo, os itens seguintes concentram-se no estudo da hidratação das fases clínqueres em um sistema monofásico.

2.2.3.1 Hidratação da alita

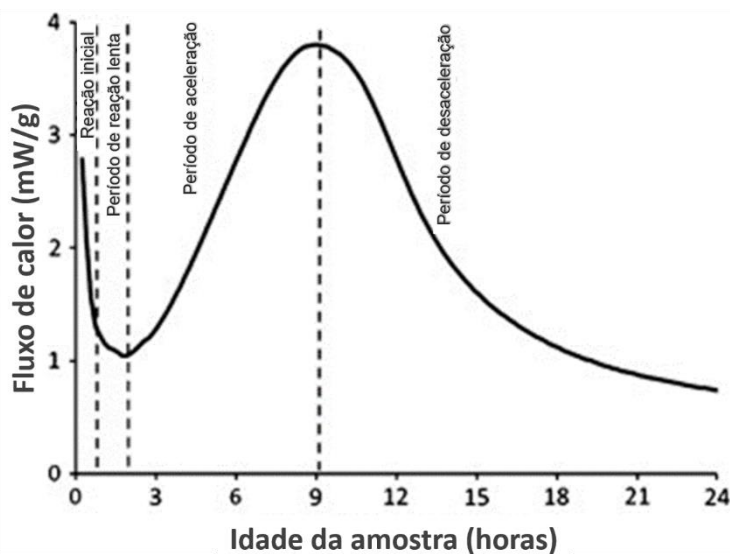
Sendo a alita uma forma impura de silicato tricálcico (3CaO.SiO₂) e a principal fase dos cimentos Portland, sua hidratação é o principal contribuinte para as propriedades mais importantes da pasta de cimento endurecido, como

resistência e durabilidade. Isso é especialmente verdadeiro nos primeiros dias de hidratação, durante os quais uma grande quantidade de C-S-H (silicato de cálcio hidratado), o produto de hidratação mais importante, se forma pela hidratação da alita (BISHNOI e SCRIVENER, 2009).

A cinética de hidratação da alita é semelhante à do cimento Portland. Os principais estágios de hidratação exibidos pela alita, utilizando medidas de calorimetria isotérmica, são identificados na Figura 19 (BULLARD *et al.*, 2011).

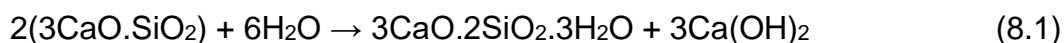
Com propósito em discutir os mecanismos cinéticos, Bullard *et al.* (2011) consideraram quatro períodos indicados no gráfico de calorimetria da taxa de hidratação em função do tempo: (1) reação inicial; (2) período de reação lenta; (3) período de aceleração; e (4) período de desaceleração. Ainda assim, os autores afirmam que é difícil identificar com precisão o início e o término desses estágios, mas, essa representação fornece um esquema do entendimento da hidratação da alita.

Figura 19 - Taxa de hidratação da alita em função do tempo, fornecida por medidas de calorimetria isotérmica, representando quatro estágios: (1) reação inicial; (2) período de reação lenta; (3) período de aceleração e; (4) período de desaceleração.



Fonte: adaptada de Bullard *et al.* (2011).

O período inicial é caracterizado por reações rápidas entre C_3S e a água, que começam imediatamente após o umedecimento, caracterizadas por um grande sinal exotérmico nos ensaios de calorimetria isotérmica (BULLARD *et al.*, 2011). Na reação do cimento com a água, ocorre a formação da fase silicato de cálcio hidratado (C-S-H), de composição variável, e da fase hidróxido de cálcio cristalino, conhecida como portlandita (CH). Essa reação de dissolução da alita está representada na equação 8.1 (ou 8.2), que mostra o produto de hidratação do C_3S com formação de C-S-H e CH (TAYLOR, 1997).



A Figura 20 ilustra o esquema de hidratação nos primeiros momentos da reação da alita com a água (JUILLAND *et al.*, 2010): a) Um grão de alita é representado na seção transversal, com deslocamentos e contornos do grão sendo representados por linhas sólidas e tracejadas; b) Quando o grão de alita é colocado em contato com a água, surgem alguns hidratos primários de C-S-H (cinza escuro) e ocorre a dissolução pontual nos defeitos, provocando vales de desgastes; c) Hidratos de CH e C-S-H começam a crescer, marcando o final do período de indução e o início do período de aceleração.

Os mecanismos que governam o período de indução durante a hidratação da alita, nos quais a taxa de hidratação inicial diminui rapidamente nos primeiros minutos para permanecer em uma taxa baixa, são resumidos a seguir (SCRIVENER *et al.*, 2015).

a) Hidratação da superfície das partículas de cimento: ocorrência de uma pré-hidratação, alterando sua superfície, provavelmente, devido à inevitável exposição dos grãos de cimento à umidade do ambiente, mesmo antes da adição da água de mistura. A estrutura cristalina é essencialmente uma modificação do material anidro, ao invés de uma fase hidratada, como o C-S-H. Essa hidratação da superfície explica porque as energias superficiais das partículas de cimento são inferiores ao valor teórico de materiais anidros obtidos pela teoria geoquímica;

b) A camada permanece alterada durante todo o processo de hidratação: a cinética de hidratação no período de indução vai ser dependente da área

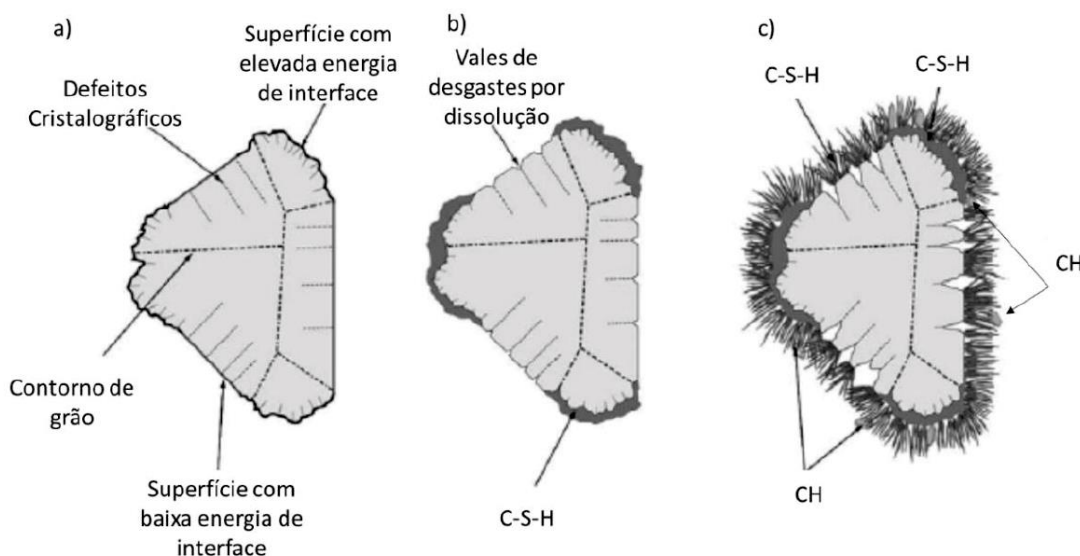
superficial da alita e da saturação causada por essa camada pré-hidratada, que vai estar presente durante toda hidratação da alita;

c) O principal mecanismo que controla a cinética até o final do período de indução é a sub-saturação em relação a essa camada superficial;

d) O C-S-H reage rapidamente: a saturação inicial permite a formação dos primeiros hidratos de C-S-H, o que ocasiona uma maior concentração de Ca^{2+} , diminuindo drasticamente a concentração de silicatos e reduzindo, assim, a dissolução do C_3S , bem como promovendo a supersaturação do meio por CH;

e) Os primeiros hidratos de C-S-H vão sendo formados em regiões preferenciais da superfície (Figura 20b), com crescimento lento e desorganizado, encerrando o período de indução (Figura 20c).

Figura 20 – Esquema de hidratação da fase alita, por meio da teoria da dissolução para o período de indução.



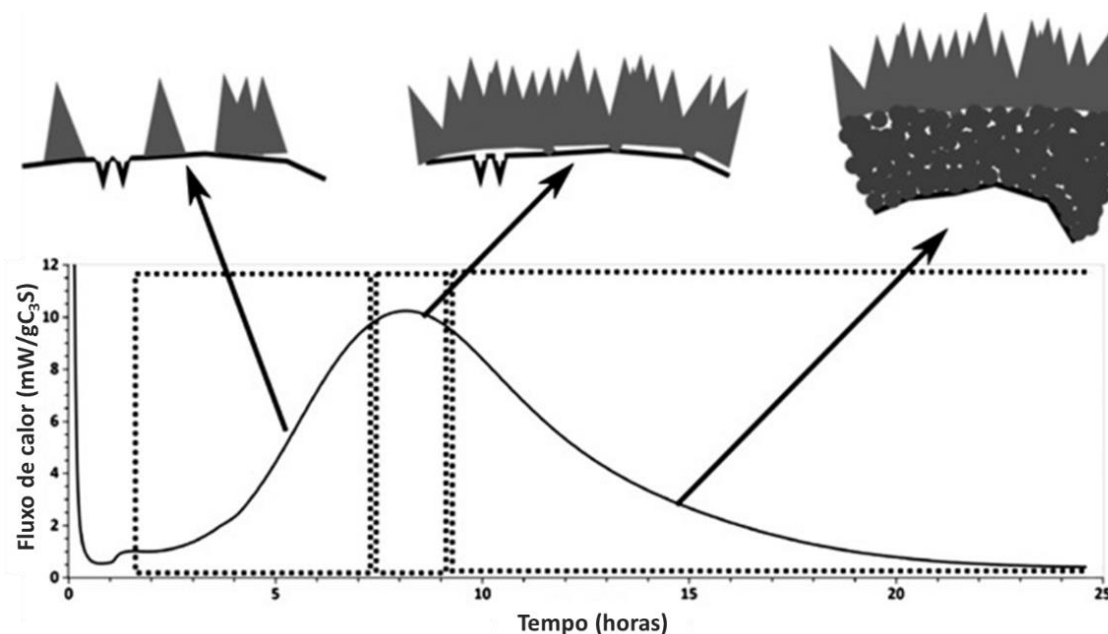
Fonte: adaptada de Juilland *et. al.* (2010).

Juilland *et al.* (2010) indicaram que a hidratação no período de indução ocorre por meio de reações geoquímicas, com o processo de dissolução sendo dependente do contorno dos grãos de C_3S , da quantidade de defeitos e da presença de cavidades e picos. Assim, os pontos preferenciais para a formação

do C-S-H são os locais da superfície que apresentam maior quantidade de defeitos, os quais apresentam, também, maior energia de interface. Entretanto, a formação da membrana não ocorre sobre o grão como um todo. Nas superfícies de menor energia de interface, a dissolução ocorre preferencialmente nos defeitos, formando cavidades de corrosão por dissolução. Por fim, o término do período de indução é destacado pela nucleação estável e crescente do CH e C-S-H (SCRIVENER *et al.*, 2015).

O mecanismo de crescimento do C-S-H é ilustrado esquematicamente na Figura 21. Os estudos de Bazzoni (2014) indicaram que a cinética durante o principal pico de evolução de calor é controlada pelo crescimento de agulhas de C-S-H. As agulhas nucleadas na superfície dos grãos e aquelas corretamente orientadas crescem para fora. Num certo período, o C-S-H cresce rapidamente e, posteriormente, seu crescimento é muito lento. Quando a superfície está completamente coberta com agulhas, não é mais possível que o C-S-H cresça dessa maneira e, ao invés disso, um produto interno denso começa a se formar.

Figura 21 - Esquema da relação entre o principal pico de evolução de calor e o crescimento de agulhas de C-S-H.



Fonte: adaptada de Bazzoni (2014).

Scrivener *et al.* (2015) verificaram, também, que o crescimento do C-S-H é o principal fator que controla o principal pico de evolução de calor. Resultados de microscopia eletrônica indicam que as agulhas de C-S-H crescem da superfície dos grãos, sendo que no pico da liberação de calor a superfície é coberta pelo C-S-H. Ao final do processo, em uma pasta de cimento totalmente hidratada, de 60 a 70% do volume dos sólidos é C-S-H (RAMACHANDRAN, 2001).

É amplamente aceito que o estágio inicial da hidratação, incluindo o tempo de endurecimento inicial e final de uma pasta, envolve um mecanismo de nucleação e crescimento do produto de hidratação (SCHERER *et al.*, 2012).

Por fim, o modelo de hidratação da alita durante o primeiro dia, com base na tese de Bazzoni (2014), foi investigado por Ouzia e Scrivener (2019), os quais concordaram com o modelo de nucleação e crescimento baseado no pressuposto de que o C-S-H nucleia e cresce como agulhas ou aglomerados de agulhas durante o primeiro dia. As principais conclusões são:

a) A nucleação e o crescimento das agulhas são suficientes para explicar a transição da aceleração para a desaceleração quando a superfície está completamente coberta com agulhas, enquanto ao mesmo tempo as agulhas terminam seu crescimento;

b) Um aumento no comprimento da agulha é suficiente para explicar o aumento no fluxo de calor e no grau de hidratação;

c) A contribuição do C-S-H interno é insignificante, pelo menos durante a primeira parte do período de desaceleração. No entanto, a partir das 20 horas de hidratação deve ser responsável por parte do calor liberado.

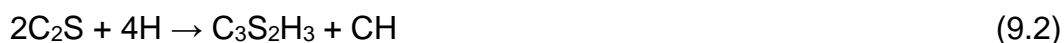
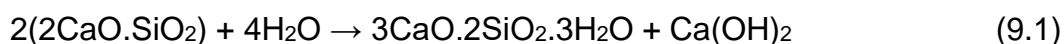
2.2.3.2 Hidratação da belita

Sabe-se que a belita e a alita são as principais fases responsáveis pelo desenvolvimento da resistência mecânica do cimento durante o processo de hidratação. A alita proporciona o desenvolvimento de resistência a curto prazo, enquanto a belita contribui para um melhor desenvolvimento de resistência a longo prazo. A busca por um tempo de endurecimento cada vez mais curto e pelo ganho

de resistência inicial fez a relação C_3S/C_2S aumentar nos cimentos Portland comerciais (YLMÉN *et al.*, 2009).

Nos cimentos Portland, a reação da belita com a água é lenta e sua contribuição no desenvolvimento de resistência mecânica cresce nas idades mais avançadas. Apresenta pouca reação (menos de 20%) até 7 a 10 dias, provavelmente porque as concentrações da solução produzida pela hidratação de alita inibem a dissolução da belita (SCRIVENER e NONAT, 2011). O C_2S não pode se dissolver enquanto o C_3S estiver hidratando, porque as concentrações da solução mantidas durante a hidratação de C_3S são maiores que a solubilidade de C_2S (BARRET e BERTRANDIE, 1986). Esses efeitos são destacados por Kocaba *et al.* (2012), que mostra o grau de reação da belita em misturas com escória, concluindo que a baixa reação da belita é prolongada por até 100 dias nesses sistemas, provavelmente devido às condições da solução produzidas pela escória. Estes resultados indicam o interesse de minimizar o teor de belita em cimentos a serem usados como material cimentício suplementar.

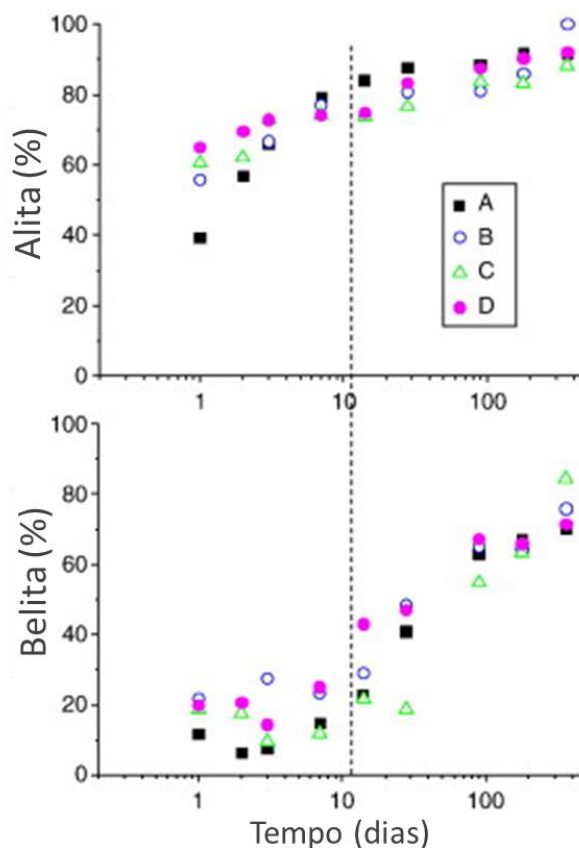
A reação de dissolução da belita está representada na equação 9.1 (ou 9.2), que mostra o produto de hidratação do C_2S com formação de C-S-H e CH.



A Figura 22 apresenta resultados do estudo da hidratação em quatro cimentos Portland diferentes, analisando as reações das principais fases do clínquer. Como esperado, a fase belita reagiu lentamente em comparação à fase alita, ocorrendo um atraso na hidratação da belita em até cerca de 14 dias para todos os sistemas estudados (KOCABA, 2009).

Ao analisar o efeito da escória na hidratação das fases do clínquer, Kocaba (2009) verificou que esse material retardou significativamente a hidratação da belita e, conseqüentemente, o grau de reação do cimento. Nas primeiras idades, para todas as amostras estudadas, houve apenas uma pequena reação da belita. Ou seja, a substituição do cimento pelas escórias analisadas resultou em um atraso na hidratação da belita nos primeiros dias.

Figura 22 - Grau de reação das principais fases do clínquer (alita e belita), para quatro cimentos Portland diferentes.



Fonte: adaptada de Kocaba (2009).

2.2.3.3 Hidratação das outras fases do clínquer (C_3A , C_4AF)

Nos cimentos Portland, depois da alita, a fase que mais afeta a cinética de hidratação nos primeiros dias de hidratação é a fase C_3A . A reação de C_3A na ausência de sulfato de cálcio é muito rápida. Ao contrário do que acontece com a alita, não há período de reação lenta e a reação é quase instantânea (BULLARD *et al.*, 2011), assim, o C_3A é a fase mais reativa e tem maior influência na trabalhabilidade da matriz cimentícia, por causa do alto consumo de água durante a hidratação.

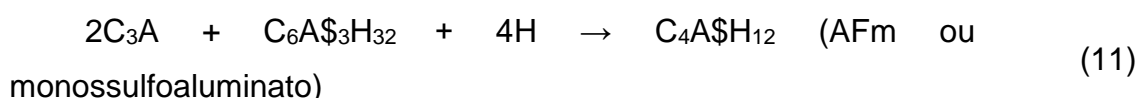
Para analisar as diferenças no comportamento da hidratação de cada tipo de aluminato, Kirchheim *et al.* (2010) pesquisaram as fases puras de C_3A cúbico e ortorrômbico, sintetizadas em laboratório. Na ausência de gipsita, a formação dos aluminatos hidratados, tanto no sistema cristalino cúbico quanto ortorrômbico,

ocorre imediatamente após a mistura com água, entretanto, o C₃A cúbico se apresenta mais reativo e com maior liberação de calor. Na presença de gipsita, o C₃A ortorrômbico se mostra mais reativo nas primeiras idades, formando, inicialmente, a etringita. O C₃A cúbico é mais sensível quanto ao retardo que a gipsita proporciona durante a hidratação. Isto é, a gipsita aparentemente imobiliza a dissolução dos aluminatos para a reação de hidratação.

Dessa forma, com uma grande geração de calor e para evitar que ocorra uma pega instantânea, é adicionado sulfato de cálcio (gipsita) para retardar a reação de hidratação do C₃A (RAMACHANDRAN, 2001; CHOUDHARY *et al.*, 2015). O fenômeno de retardo é explicado pela existência de uma camada de cristais de etringita e de íons SO₄²⁻ e Ca²⁺ que formam uma barreira na superfície dos cristais de C₃A, dificultando o transporte da água e, conseqüentemente, de íons. Outra teoria explica que a solubilidade do C₃A diminui na presença de íons hidroxila, álcalis e sulfato, uma vez que a gipsita e os álcalis entram em solução rapidamente.

Entretanto, Bullard *et al.* (2011) concluíram que a inibição precoce da reação de C₃A na presença de sulfato de cálcio não pode ser atribuída diretamente à presença de um revestimento superficial de etringita. Minard *et al.* (2007) acreditam que a justificativa mais provável para a desaceleração da reação do C₃A é a absorção de íons sulfato nos locais de dissolução reativa.

Nos momentos iniciais de contato do cimento anidro com a água, as fases C₃A e C₄AF reagem com os íons sulfatos (SO₄²⁻ e Ca²⁺) disponíveis e iniciam a formação da etringita e, posteriormente, do monossulfoaluminato de cálcio hidratado. Essas reações do C₃A com o sulfato de cálcio resultam nos produtos de hidratação representados pelas equações 10 e 11 (KOCABA *et al.*, 2012).



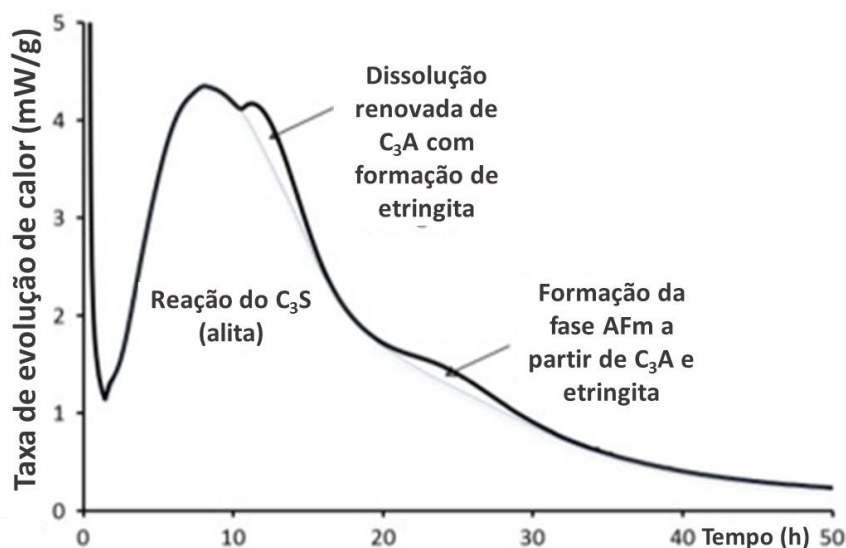
É geralmente reconhecido que o C₃A é mais reativo que a solução sólida da fase C₄AF (SCRIVENER *et al.*, 2015), embora os produtos de hidratação sejam semelhantes. Os hidratos possíveis dependem da disponibilidade de sulfato de

cálcio e a estrutura é semelhante ao monossulfato e à etringita. As reações de hidratação do C_4AF são mais lentas e envolvem menos calor, sendo representada na equação 12 (KOCABA *et al.*, 2012).



Scrivener *et al.* (2015) afirmam que a reação principal da fase aluminato deve ocorrer após o pico principal da reação da alita em um cimento Portland adequadamente sulfatado, devido ao retardo da reação C_3A por sulfato. Nas relações sulfato/ C_3A normalmente usadas em cimentos Portland, a concentração de sulfato na solução é esgotada em torno de 15 a 18 horas e a reação do C_3A acelera. A formação de etringita continua após o esgotamento do sulfato em solução, conforme Bullard *et al.* (2011) indicam na Figura 23.

Figura 23 – Evolução da taxa de liberação de calor do cimento Portland, mostrando pico típico do ombro que representa a formação de etringita secundária e posterior pico correspondente à formação da fase AFm.



Fonte: adaptada de Bullard *et al.* (2011).

O monossulfoaluminato de cálcio (fase AFm) geralmente se forma após 24 horas, em um pico baixo e largo, como ilustrado na curva de calorimetria de um típico cimento na Figura 23 (BULLARD *et al.*, 2011). Gallucci *et al.* (2010) e

Quennoz e Scrivener (2012) defendem que o sulfato necessário para a continuação da formação de etringita tem origem no C-S-H. Enquanto o sulfato de cálcio estiver presente e a concentração de sulfato na solução for alta, o sulfato é absorvido para o crescimento do C-S-H. Por outro lado, quando a concentração de íons sulfato na solução diminui, o sulfato é desprendido do C-S-H e fica disponível para formar etringita (SCRIVENER *et al.*, 2015).

A fase AFm compõe as fases monocarboaluminato (Mc), hemicarboaluminato (Hc), esträtlingita (Str), hidroxí-AFm (OH-AFm) e monossulfoaluminato (Ms). Os diferentes estados de hidratação dessas fases foram investigados e estão disponíveis no trabalho de Baquerizo *et al.* (2015). Um fato importante observado nesta pesquisa é que todas as fases AFm estudadas perdem água quando expostas a uma umidade relativa muito baixa (perto de 0%) e com o aumento da temperatura, resultando em implicações na estabilidade de volume da pasta de cimento.

Por fim, sobre o término do processo de hidratação, a quantidade de espaço disponível é um fator crítico. Após dias de hidratação, o espaço disponível se torna o principal fator de controle da evolução da hidratação (SCRIVENER *et al.*, 2015).

2.2.4 Impactos Ambientais da Produção de Clínquer

São grandes as consequências e impactos socioambientais causados pelo processo de produção de cimento Portland. Os impactos relacionados à presença de fábricas no entorno de comunidades, em alguns casos, provocam insatisfação a esses habitantes, tanto por gerarem problemas no meio natural como questões voltadas à saúde humana, por meio de contaminações no ar, na água e no solo.

Silva (2018), ao pesquisar sobre a poluição do ar e conflitos socioambientais, relata casos de poluição ambiental gerado por empresas produtoras de cimento no Brasil, com destaque em: i) caso ocorrido numa fábrica em Contagem, Minas Gerais, com episódio crítico de poluição do ar no Brasil, que gerou graves danos à saúde da comunidade local e motivou protestos durante as décadas de 1970 e 1980; ii) caso ocorrido em São Paulo, onde, em 1970, calculava-se que a fábrica despejava por mês 80 toneladas de pó de cimento sobre a cidade, cujos telhados das casas eram cobertos por uma camada de pó branco-cinzento, que também

revestia a vegetação, além de partículas de óleo cru que eram expelidas pela fábrica, manchando roupas no varal dos habitantes da cidade; iii) caso ocorrido em Sergipe, com conflitos relacionados à poluição e à degradação do ambiente entre as décadas de 1970 e 1980, no qual a população se queixava de problemas respiratórios e dermatológicos, além de incômodos com a presença do pó de cimento que cobria as habitações e a vegetação local.

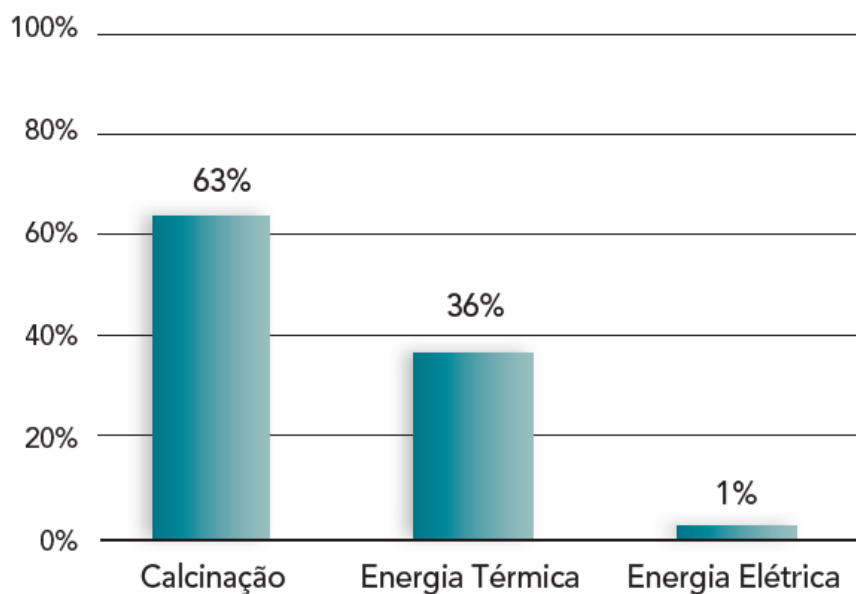
Com a modernização das fábricas e maior rigor em relação aos limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas, por meio da Resolução nº 382 do CONAMA (2006), esses problemas foram minimizados com determinação de limites de emissão para poluentes atmosféricos provenientes da indústria do cimento Portland. Ademais, de modo geral, o processo de produção do cimento impacta o meio ambiente em quase todas as suas etapas produtivas. Inicialmente, o processo extrativo de calcário e de outros materiais para uso na produção do cimento gera impactos ambientais como minas abandonadas, deposição de materiais inertes e rejeitos do processo extrativo do cimento, contaminando o solo.

Além disso, como dito anteriormente, o setor cimenteiro é responsável por cerca de 7% das emissões globais de CO₂ (CSI, 2016; ROADMAP, 2019), sendo, assim, um dos maiores emissores de gases de efeito estufa, possuindo parcela de responsabilidade no aquecimento global, associada às principais reações químicas que ocorrem no forno de cimento, especialmente na fase de clínquerização, uma vez que nesse estágio do processo produtivo, além da descarbonatação do calcário, existe grande utilização de combustíveis, a saber, coque de petróleo, carvão mineral ou vegetal e óleo pesado, para aquecer o material cru. A Figura 24 indica que o processo de calcinação representa a maior fonte de geração de CO₂ durante a produção de cimento, contribuindo com 63% das emissões totais, ou seja, são emissões inerentes ao processo.

A Figura 25 apresenta dados da geração de CO₂ durante a produção de cimento em todo mundo, entre 1990 e 2014. Observa-se que a emissão vem tendo uma diminuição em função de ações que vêm sendo implementadas ao longo das décadas pelas pressões em busca da sustentabilidade. O Brasil tem ocupado posição de vanguarda com as menores emissões por tonelada de cimento produzida no mundo. Como pode ser visto na Figura 25, para cada tonelada de

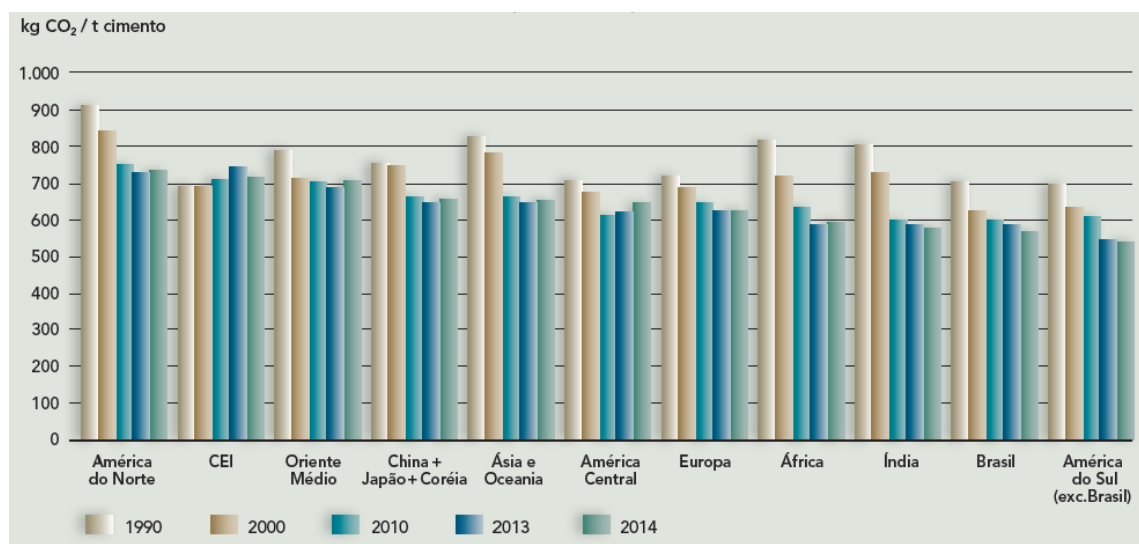
cimento produzido no Brasil, em 2014, foram liberadas cerca de 580 kg de CO₂ (CSI, 2016).

Figura 24 – Fonte das emissões de CO₂ na produção de cimento.



Fonte: adaptada de *Cement Sustainability Initiative* (CSI, 2016).

Figura 25 – Emissões de CO₂ na produção de cimento até 2014, em kg por tonelada de cimento produzido.



Fonte: adaptada de *Cement Sustainability Initiative* (2016).

Considerando que a produção mundial de cimento em 2018 foi de 4,1 Gt, houve um aumento direto na intensidade de CO₂, com aumentos de 0,5% ao ano entre 2014 e 2018 e registros de 540 kg de CO₂ por tonelada de cimento (IEA, 2020).

Em 2014 a emissão bruta mundial de CO₂, excluindo a quantidade do CO₂ para geração de energia local, foi de 558 milhões de toneladas na fabricação de cimento cinza, de acordo com os dados da Associação Global de Cimento e Concreto (GCCA, 2020). Em 2016 houve uma queda expressiva na geração, com emissão de 506 milhões de toneladas CO₂ no mundo. Entretanto, registra-se um aumento a partir de 2017, com emissão bruta mundial em 2018 de 543 milhões de toneladas (aumento de 5,4% em relação ao total gerado em 2017).

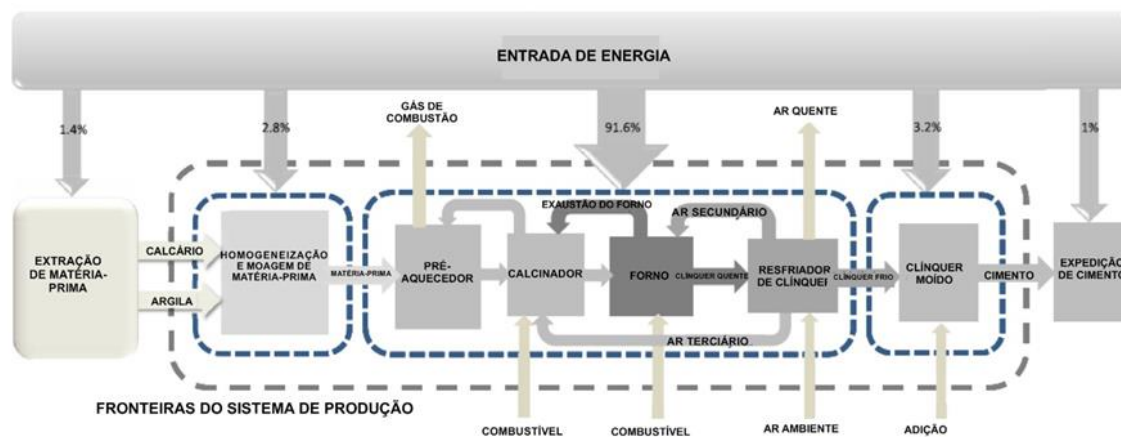
As consequências do aumento dos gases do efeito estufa, dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) são percebidas pela ocorrência das mudanças climáticas, do aquecimento global e aumento do nível do mar. Em relação aos impactos relacionados ao consumo de energia, o *World Energy Outlook* (2014) aponta que as indústrias produtoras de cimento estão na terceira colocação entre os maiores consumidores de energia do mundo. Em 2018, o consumo mundial de energia pela indústria cimenteira foi de cerca de 3,5 GJ por tonelada de clínquer (GCCA, 2018).

Ações de economia de energia em uma fábrica iraniana de produção de cimento foram estudadas por Afkhami *et al.* (2015), onde foram sugeridas várias práticas para melhorar o consumo de energia bem como foram avaliados o custo de implementação e a economia como resultado dessas ações. O processo de produção de cimento na fábrica abordada neste estudo é esquematizado na Figura 26, indicando que na segunda etapa do processo, a qual consiste em pré-aquecedor, calcinador, forno e resfriadores que produz o clínquer nodular, consome-se cerca de 90% da energia total.

A intensidade energética da produção de cimento pode ser reduzida melhorando a eficiência energética da produção de clínquer (através da adoção de tecnologias mais eficientes ou otimização de sistemas) ou modificando o processo de produção, substituindo o clínquer por outros materiais. No entanto, o uso de matérias-primas alternativas é limitado pela sua disponibilidade e preço,

uma percepção de alto risco e as especificações técnicas necessárias do produto final (WEO, 2014).

Figura 26 – Processo de produção de cimento em uma fábrica iraniana.



Fonte: adaptado de Afkhami *et al.* (2015).

Em nível mundial, ações institucionais foram estabelecidas em forma de acordo entre nações na 21ª Conferência das Partes (COP21) da *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNFCCC, 2016), em Paris, com o objetivo central de fortalecer a resposta global à ameaça da mudança do clima e de reforçar a capacidade dos países para lidar com os impactos decorrentes dessas mudanças. O chamado “Acordo de Paris” foi aprovado pelos 195 países-membros da UNFCCC, visando reduzir emissões de gases de efeito estufa (GEE) no contexto do desenvolvimento sustentável.

A busca por ações com capacidade de mitigar os impactos causados pela indústria cimenteira aponta para práticas ecológicas e socialmente mais sustentáveis como reaproveitamento, reuso e reciclagem como soluções adequadas e viáveis ao processo produtivo do cimento. Algumas opções a serem consideradas são reduzir a quantidade de clínquer no cimento, usando resíduos como matéria-prima e combustível, e melhorar a eficiência da tecnologia atual. A Agência Internacional de Energia (IEA, 2020), ainda, complementa defendendo que as principais estratégias para reduzir as emissões de carbono na produção de cimento estão relacionadas à melhoria da eficiência energética, utilizar

combustíveis com baixo teor de carbono, além de promover avanços em inovações de processo e de tecnologia.

Algumas iniciativas da indústria de cimento estão sendo realizadas, visando maior eficiência energética, utilização de combustíveis alternativos (como biomassas e resíduos) e adições (escória de alto forno, cinzas volantes, entre outras) e menores emissões de poluentes além da redução dos custos de produção. A aposta das empresas é que, com a implantação de novas tecnologias, a indústria de cimento se transforme em uma indústria ecologicamente sustentável (SNIC, 2013).

Globalmente, as intensidades de energia térmica e elétrica continuaram a diminuir gradualmente à medida que os fornos de processo seco substituem os fornos de processo úmido e à medida que equipamentos de moagem mais eficientes são implantados. Os combustíveis fósseis continuam a fornecer a maior parte da energia no setor de cimento, com combustíveis alternativos, como biomassa e resíduos, sendo responsáveis por porções muito pequenas (IEA, 2020).

Numa outra perspectiva, na busca por apoiar alternativas para minimização de impactos da construção civil, várias pesquisas têm focado na redução do consumo de matérias-primas e emissão de CO₂ para a atmosfera bem como a aplicabilidade de resíduos industriais para a produção de cimentos. A utilização de resíduos na composição da farinha também tem sido uma alternativa interessante. Durante a clínquerização, resíduos como o minério não-reagido (MNR), rico em dióxido de titânio (TiO₂), proporcionam redução da temperatura de formação das fases do clínquer, atuando como mineralizante, acelerando as reações de clínquerização. Ao reduzir a temperatura de formação da fase líquida e diminuir a viscosidade desta fase, o resíduo atua favorecendo a difusão de íons e acelerando as reações no forno. Então, o MNR atua reduzindo o consumo de energia, além de diminuir a emissão de CO₂. A redução na geração de CO₂ ocorre, também, devido à menor quantidade de calcário utilizado nas farinhas com a incorporação do MNR, uma vez que o resíduo possui sulfato de cálcio em sua composição, reduzindo a porcentagem de carbonato de cálcio na mistura para a produção do clínquer (MARIANI *et al.*, 2019).

A redução da emissão de CO₂ também pode acontecer ao utilizar resíduos como adição na produção de cimento, diminuindo, dessa forma, o fator clínquer (relação clínquer/cimento), tal como observado por Ay e Ünal (2000) que utilizaram resíduo de ladrilho cerâmico como material pozolânico e por Shah e Bishnoi (2015) e Ruiz-Sánchez *et al.* (2019), que utilizaram pó de mármore, com redução das emissões. Assim, além dos benefícios ambientais, a incorporação de resíduos na farinha pode influenciar nas reações de clínquerização e nas reações de hidratação do cimento. Kolovos *et al.* (2001) pesquisaram o efeito de elementos menores da farinha no sistema CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ e verificam que compostos contendo enxofre melhoram a reatividade da mistura e aceleram a combinação do CaO, especialmente durante o estágio final da clínquerização. Outro estudo desenvolvido por Raina e Janakiraman (1998) concluiu que a presença de SO₃ acelera a decomposição do CaCO₃ a uma temperatura mais baixa, reduzindo, assim, o consumo de energia, além de possibilitar o crescimento de cristais de C₃S, que é favorecido pela formação de fase líquida a uma temperatura mais baixa. Ao mesmo tempo, o SO₃ é capaz de estabilizar o C₃S (alita), impedindo-o de se transformar em C₂S (belita) e favorecendo o desenvolvimento da resistência nos cimentos nas primeiras idades.

Por fim, para entrar no caminho do cenário de desenvolvimento sustentável, análises da Agência Internacional de Energia apontam ser necessário um declínio anual de 0,8% na geração de CO₂ até 2030. Para isso, globalmente, os governos podem estimular o investimento e a inovação nas áreas de produção de clínquer e implantação de tecnologias inovadoras por meio do financiamento de pesquisa e desenvolvimento, além da adoção de políticas obrigatórias de redução de emissões de CO₂ (IEA, 2020).

2.3 RESÍDUOS DE CONSTRUÇÃO CIVIL (RCC)

2.3.1 Geração e Normatização Brasileira

A Resolução CONAMA nº 307 (CONAMA, 2002) define resíduos da construção civil como os provenientes de construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil e os resultantes da preparação e da escavação de terrenos, tais como: tijolos, blocos cerâmicos, concreto em geral, solos, rochas,

metais, resinas, colas, tintas, madeiras e compensados, forros, argamassa, gesso, telhas, pavimento asfáltico, vidros, plásticos, tubulações, fiação elétrica, etc., comumente chamados de entulhos de obras, caliça ou metralha.

Um panorama sobre a geração de resíduos de construção civil no Brasil pode ser visto a partir de dados da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2014). Foram coletados cerca de 44,6 milhões de toneladas de RCC, em 2014, pelos municípios brasileiros, o que implica no aumento de 4,1% em relação a 2013 (ABRELPE, 2014). Esta situação, também observada em anos anteriores, exige atenção especial quanto ao destino final dado ao RCC, visto que a quantidade total efetiva desses resíduos é ainda maior, uma vez que os municípios, em geral, coletam apenas os resíduos lançados nos logradouros públicos.

Com avaliações nos anos posteriores, pesquisas realizadas em 2016 indicam que os municípios coletaram cerca de 45,1 milhões de toneladas de RCC no Brasil, o que configura uma diminuição de 0,08% em relação a 2015. Os dados de 2017 indicam que não houve aumento no total de resíduos de construção civil coletados pelos municípios, inclusive registrando uma diminuição de 0,1% em relação à 2016 (ABRELPE, 2017). Em 2018, houve novamente um pequeno recuo em relação ao ano anterior, com registro de 44,5 milhões de toneladas de RCC coletados pelos municípios brasileiros (ABRELPE, 2020). A geração de RCC pode ser considerada ainda maior, pois, esses valores referem-se apenas aos RCC gerenciados pelos municípios, sem incluir resíduos de grandes geradores, como construtoras e empreiteiros.

Os resíduos de construção civil (RCC) compreendem perdas geradas na construção em geral. De acordo com algumas pesquisas realizadas na indústria da construção, os índices de perdas em edificações brasileiras são muito elevados, com altos índices de desperdício de materiais, gerando resíduos que, além de acarretarem prejuízos financeiros às empresas, muitas vezes não recebem o devido tratamento e disposição final, tendo um impacto negativo, também, no meio ambiente. Resultados de pesquisas referentes aos índices de perdas de alguns materiais mais utilizados na construção civil, indicam, por exemplo, que o índice médio de perdas da argamassa varia de 91 a 116% e de perdas de cimento varia de 56 a 84%, valores considerados bastante elevados (SOIBELMAN, 1993;

AGOPYAN *et al.*, 1998). Costa (2005) registrou perdas na utilização de argamasas que variaram de 66 a 99%, em média.

Mesmo com o desenvolvimento e adoção de inovações tecnológicas nas empresas construtoras do Brasil nos últimos anos, os índices de perdas ainda continuam elevados. Em pesquisa realizada em Recife, foram registrados índices de perdas de concreto de até 26,6%, de argamassa industrializada de até 429,3%, com valores médios de 114,1%, e de perdas de blocos e tijolos de até 15% (PINHO, 2013). Resultados de uma pesquisa na Bahia, sobre indicadores de produtividade e perdas em processos à base de cimento, registraram valores de perdas de concreto usinado de até 7% na execução de paredes de concreto (COSTA *et al.*, 2013) e de até 14,3% de perdas de concreto usinado na execução de estrutura convencional (COSTA *et al.*, 2015).

A gestão adequada de resíduos consiste na separação, quantificação, armazenamento e destinação dos resíduos do empreendimento, de acordo com as definições da Resolução CONAMA nº 307 (CONAMA, 2002), legislação específica sobre os resíduos sólidos da construção civil que está em vigor desde 2 de janeiro de 2003. De acordo com a esta Resolução, os resíduos são divididos em classes:

Classe A: são os resíduos reutilizáveis ou recicláveis na forma de agregados, como, por exemplo, solo proveniente de terraplanagem, tijolos, telhas, placas de revestimento, argamassa, concreto e meios-fios;

Classe B: são os resíduos recicláveis para outras destinações, tais como plásticos, papel, papelão, metais, vidros, madeiras, embalagens vazias de tintas imobiliárias e gesso;

Classe C: são resíduos não recicláveis e inertes, resíduos para os quais não foram desenvolvidas tecnologias ou aplicações economicamente viáveis que permitam a sua reciclagem/recuperação, como, por exemplo, a espuma;

Classe D: são os resíduos perigosos oriundos do processo de construção, tais como, tintas, solventes, óleos, aqueles contaminados oriundos de demolições, reformas e reparos de clínicas cardiológicas, instalações industriais e outros.

A Resolução CONAMA 307:2002 indica, ainda, a destinação correta dos resíduos de acordo com cada classe, o que pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5 - Destinação dos resíduos de construção civil.

Classe	Destinação
Classe A	Deverão ser reutilizados ou reciclados na forma de agregados ou encaminhados para áreas de aterro de resíduos da construção civil, sendo dispostos de modo a permitir a sua utilização ou reciclagem futura.
Classe B	Deverão ser reutilizados, reciclados ou encaminhados para áreas de armazenamento temporário, sendo dispostos de modo a permitir a sua utilização ou reciclagem futura.
Classe C	Deverão ser armazenados separados dos outros resíduos e enviados para aterros que forem licenciados para recebimento do resíduo.
Classe D	Deverão ser armazenados separados dos outros resíduos e enviados para aterros que forem licenciados para recebimento do resíduo.

Fonte: Resolução CONAMA 307 (CONAMA, 2002).

Os resíduos de construção civil são classificados como materiais inertes, de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), contudo, ressalta-se que sua composição química e o risco de contaminação estão relacionados com os materiais utilizados na obra que os originou, ou seja, pode haver casos em que a matéria-prima utilizada altere a classificação do RCC.

2.3.2 Composição e Reaproveitamento dos RCC

Os RCC são caracterizados por uma grande heterogeneidade, uma vez que são gerados durante as diversas fases de execução de uma edificação, tendo constituição variada a depender das fases e da solução construtiva adotada. Possíveis contaminantes, como SO_4 , Cl e Mg, podem fazer parte da constituição, além da presença de plásticos (EPS, PVC), madeira, embalagens, cerâmica, concreto, gesso, metais, tintas e vernizes, compostos químicos e mais uma infinidade de materiais.

Existem algumas limitações associadas ao uso do RCC como matéria-prima ou como adição às matrizes cimentícias, visto que a elevada heterogeneidade desse resíduo impõe a adoção de cuidados e procedimentos de beneficiamento e controle. Assim, a qualidade do RCC está relacionada a fatores externos e

internos às usinas de reciclagem, tais como o projeto das usinas de valorização e beneficiamento dos resíduos e o armazenamento e separação adequados do RCC nos canteiros de obra, além de sua uniformidade.

A construção civil é um dos setores industriais que apresenta maior potencial para absorver os resíduos sólidos. Resultados positivos têm sido relatados, indicando a viabilidade técnica do uso de resíduos de construção em variadas destinações, principalmente como material cimentício suplementar (KIM e CHOI, 2012; ASENSIO *et al.*, 2016; LETELIER *et al.*, 2017; CANTERO *et al.*, 2019) e como agregados na produção de concretos e argamassas (GUO *et al.*, 2018; BUI *et al.*, 2018; AMORIM JÚNIOR *et al.*, 2019; BOGAS *et al.*, 2019).

Ramos (2014), Silva (2017) e Amorim Júnior *et al.* (2018) avaliaram o comportamento de concretos produzidos com agregados reciclados de concreto, analisando sua durabilidade. Os resultados indicam que aumentos no teor de agregado reciclado reduzem as propriedades mecânicas e a durabilidade dos concretos. No entanto, para a ciclagem gelo-degelo, o emprego do agregado reciclado fez com que as misturas se tornassem mais duráveis que o concreto de referência (AMORIM JÚNIOR *et al.*, 2018).

Oliveira *et al.* (2020) utilizaram a fração fina de resíduos de concreto, a partir de corpos de prova de concretos, em substituição ao cimento Portland comum na produção de argamassas e concretos. Concluíram que as amostras dos resíduos beneficiados possuem composição química e mineralógica compatível com materiais cimentícios. Os resultados da caracterização dos resíduos e das propriedades mecânicas das argamassas e dos concretos produzidos com diferentes teores de substituição do cimento Portland pelo resíduo indicam o potencial de aproveitamento da fração fina em teores de até 25%. Ademais, resultados apontam que o resíduo como substituto do cimento não alterou a microestrutura do concreto.

Os resíduos de construção civil (RCC) representam cerca de 60% dos resíduos sólidos urbanos (RSU) gerados no Brasil (ABRELPE, 2020). Além da grande quantidade gerada, compatível com a produção de cimento, as características químicas e mineralógicas do RCC permitem vislumbrar a sua aplicação como matéria-prima para a produção do clínquer, por ser rico em cálcio, sílica, ferro e alumínio, além de outros elementos minoritários, tais como

magnésio, potássio, titânio e enxofre, que podem auxiliar na formação das principais fases do cimento Portland (GALBENIS e TSIMAS, 2006; PUERTAS *et al.*, 2006; SCHOON *et al.*, 2015).

Algumas pesquisas que substituíram parte da matéria-prima tradicional da produção de cimento por RCC objetivaram reaproveitá-los como fonte de cálcio (CaO) ou de sílica (SiO₂), como nos estudos de Galbenis e Tsimas (2006) que utilizaram amostras de resíduos de construção e demolição formadas a partir de agregados de concreto reciclado, cuja composição química apresentou 46% de CaO, e agregados de alvenaria reciclada, com 27% de CaO e 44% de SiO₂. Em outra pesquisa, desenvolvida por Puertas *et al.* (2008), foram utilizados resíduos de revestimentos de parede (cerâmica vermelha e cerâmica branca), os quais apresentaram em torno de 62% de SiO₂ e 6% de CaO, substituindo parcialmente o calcário e a argila na produção do clínquer Portland. Essa substituição proporciona uma redução na geração de CO₂, uma vez que esses resíduos são fonte de CaO dissociado do CO₂, dispensando a descarbonatação do calcário, durante o processo de queima das farinhas na produção de clínqueres.

Schoon *et al.* (2015) pesquisaram o uso de finos gerados na produção de agregados reciclados de concretos, enquanto Nobre *et al.* (2015) avaliaram a possibilidade de utilização de resíduos provenientes de corpos de prova de concreto produzidos em laboratório e submetidos à britagem e moagem. Estas pesquisas concluíram que os materiais reciclados adicionados melhoraram a capacidade de queima da farinha crua de cimento, sem afetar negativamente suas propriedades, detectando a presença das principais fases do clínquer (C₂S, C₃S, C₃A e C₄AF), além de emitir quantidade significativamente menor de CO₂ que a farinha de referência.

Resultados promissores também foram obtidos por Gomes *et al.* (2019) que utilizaram finos de rochas graníticas, resíduos gerados no processo de produção de agregados para construção civil, obtendo teores de alita superiores aos observados no clínquer de referência.

Diante desse contexto, alguns estudos foram desenvolvidos visando à produção de clínquer de cimento Portland com uso de RCC como matéria-prima alternativa. Observa-se que nos trabalhos destacados foram consideradas

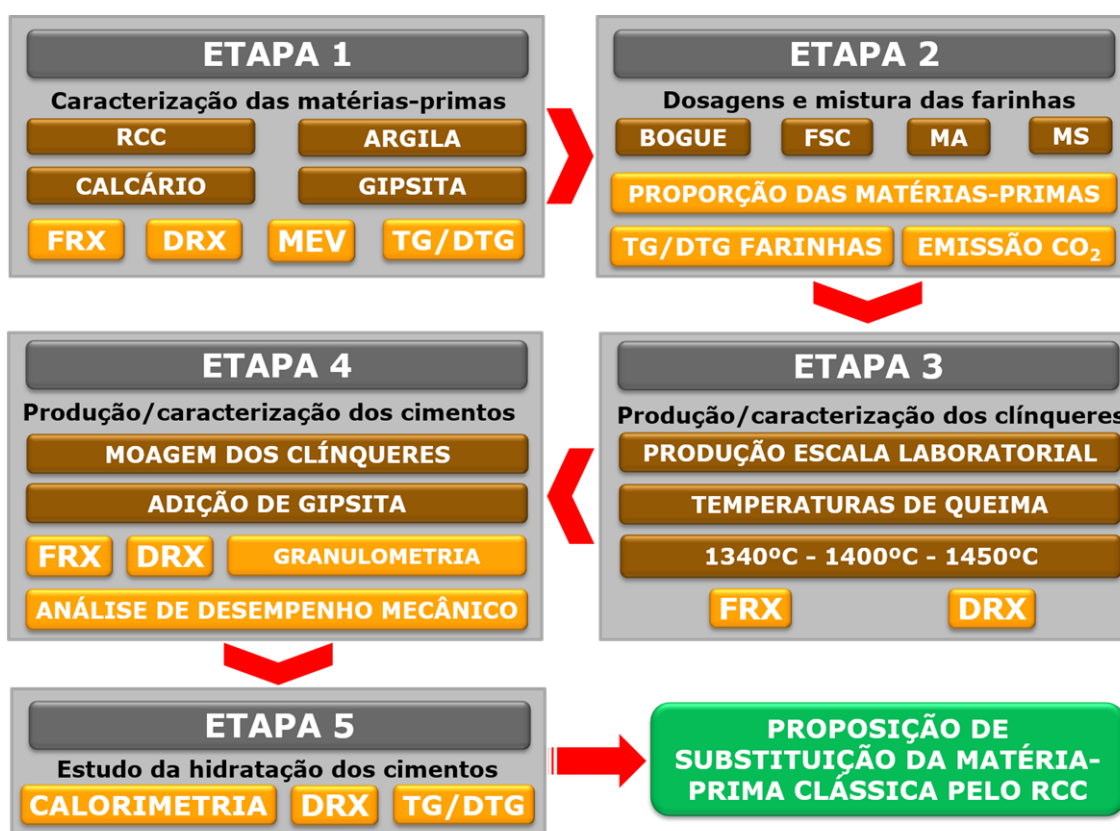
diferentes condições de composição do RCC, isto é, em alguns estudos usaram-se apenas resíduos de concreto reciclado (GALBENIS e TSIMAS, 2006; NOBRE *et al.*, 2015), de telhas cerâmicas (PUERTAS *et al.*, 2006) ou, ainda, resíduos de revestimentos cerâmicos (PUERTAS *et al.*, 2008). Ou seja, as pesquisas adotaram RCC selecionados de acordo com seus interesses.

O presente trabalho utiliza o RCC em uma condição diferente dos demais estudos apresentados, ao considerar todas as partes dos constituintes dos resíduos de construção civil classe A, de acordo com Resolução CONAMA nº 307 (CONAMA, 2002), por meio da utilização de sua fração mais fina.

3 METODOLOGIA

O desenvolvimento da presente pesquisa de doutorado seguiu as etapas ilustradas resumidamente na Figura 27. Inicialmente, o estudo começou pela definição do programa experimental, seguido do tratamento e seleção de amostras de resíduos de construção civil (RCC) que foram utilizadas. As amostras de RCC foram beneficiadas até que fosse atingida a granulometria desejada para os experimentos.

Figura 27 – Planejamento experimental da pesquisa de doutorado.



Fonte: A autora

As etapas de produção e avaliação dos clínques e cimentos experimentais seguiram o desenvolvimento explanado na Figura 27, de acordo com as etapas descritas a seguir.

Etapa 1 – Coleta e caracterização dos RCC e das matérias-primas: Nesta etapa foram realizados ensaios para caracterizar os materiais e os RCC selecionados. A verificação da composição química das matérias-primas foi

essencial para fornecer informações que serviram de premissas para a dosagem das farinhas de clínquer a serem produzidas;

Etapa 2 – Dosagens e mistura das farinhas: Para a determinação da dosagem das farinhas de clínquer a partir das matérias-primas foi estabelecido um dos módulos químicos (FSC), pois, se desejou produzir clínquer com maiores teores da fase alita e menor teor de cal livre (CaO). Também foi utilizado o Diagrama de Fases Ternário para a dosagem, buscando um ponto no triângulo de compatibilidade que resultasse numa maior quantidade da fase principal, alita. Essa etapa foi fundamental para definir a composição das farinhas com os teores máximos de substituição do sistema argila-calcário pelo RCC. Foi avaliada a perda de massa dessas farinhas ao longo da evolução da temperatura de queima, além da determinação da quantidade de CO₂ emitida na descarbonatação do CaCO₃;

Etapa 3 – Produção e caracterização dos clínqueres experimentais e de referência: Os clínqueres experimentais foram produzidos em escala laboratorial a partir da calcinação das farinhas produzidas na etapa 2. Depois, foi realizada a caracterização dos clínqueres produzidos e a avaliação da composição elementar das fases desses clínqueres, além de análises mineralógicas. Foi feita uma avaliação prévia quantitativa das fases formadas nos clínqueres, em comparação com o cálculo teórico adotado para as dosagens. Além disso, os clínqueres de referência, produzidos laboratorialmente e industrialmente, sem o RCC, foram caracterizados, a fim de serem comparados com os clínqueres experimentais;

Etapa 4 – Produção e caracterização dos cimentos experimentais e de referência: Após a produção dos clínqueres, os mesmos foram moídos, peneirados e homogeneizados com adição de gipsita (previamente moída) para obtenção dos cimentos experimentais. Depois de obtidos os produtos finais, os clínqueres e os cimentos Portland foram avaliados com investigação da composição química, em óxidos, do produto calcinado, identificando, também, as fases mineralógicas formadas. Os cimentos produzidos e os cimentos de referência foram avaliados em suas propriedades físico-químicas e mecânicas para comparação de desempenho bem como para compará-las aos parâmetros normativos;

Etapa 5 - Estudo da hidratação dos cimentos experimentais: Nessa etapa, foi avaliado o desempenho dos cimentos, com a determinação do calor de hidratação e do tempo de pega dos cimentos produzidos com RCC (CIM-RCC) em comparação aos cimentos Portland de referência (experimental e industrial). Também foi avaliada a formação dos produtos de hidratação do CIM-RCC ao longo do tempo para a identificação de alterações decorrentes da substituição das matérias-primas pelo resíduo.

A infraestrutura necessária para o desenvolvimento do trabalho foi contemplada em vários laboratórios, além do Laboratório de Ensaio em Durabilidade dos Materiais (LEDMa) e do Laboratório de Ensaio Mecânicos (LEM), da UFBA. Assim, a presente pesquisa teve apoio do Centro Tecnológico da Argamassa (CETA), do Laboratório de Estruturas (Timoshenko) e do Laboratório de Preparação de Amostras (LPA) da UFBA; Laboratório de Materiais de Construção da Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS); Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) e Laboratório de Metalografia do Instituto Federal da Bahia (IFBA/SSA).

3.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento da pesquisa, foram utilizados os materiais listados a seguir, para produção dos clínqueres e cimentos experimentais.

3.1.1 Água

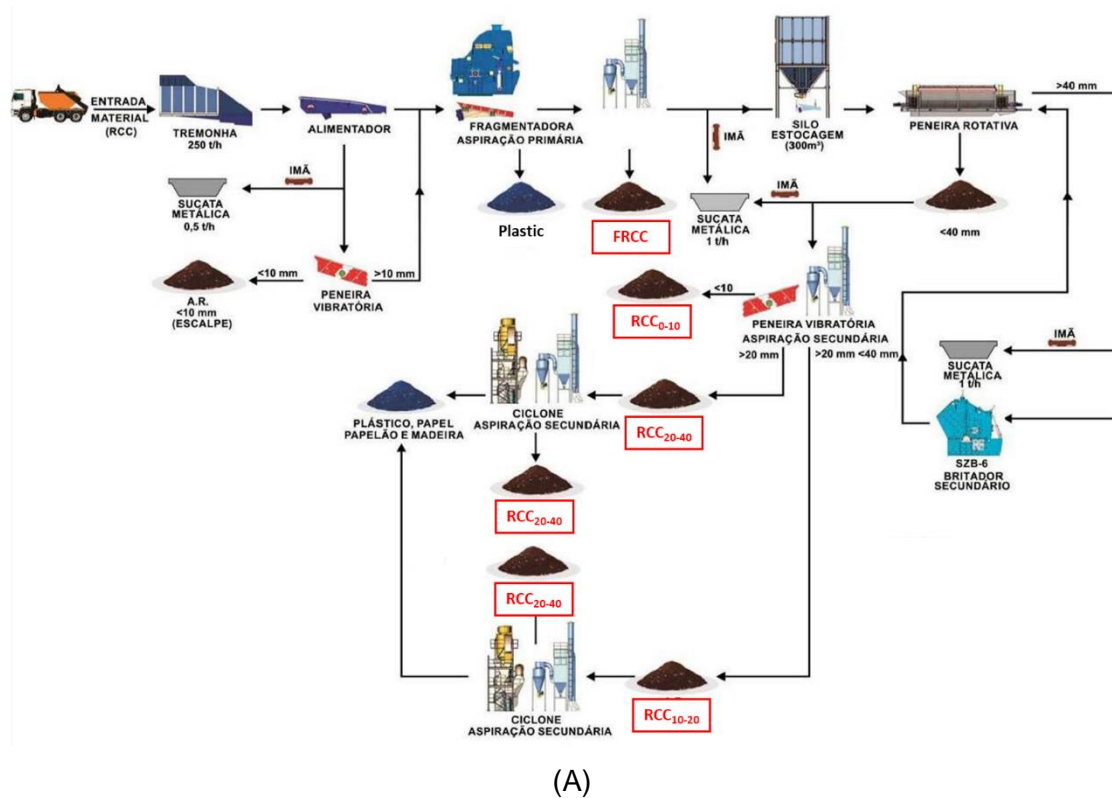
Foi utilizada água destilada para a produção das misturas dos clínqueres experimentais e das pastas para confecção dos corpos de prova nas diversas avaliações físico-mecânicas e para os ensaios de hidratação.

3.1.2 Resíduo de Construção Civil (RCC)

Foram utilizadas amostras de resíduos de construção provenientes da Unidade de Valorização de Resíduos de Construção Civil Grajau S.A. (UVR Grajau), localizada na cidade de São Paulo. A Figura 28 ilustra o esquema do

sistema de processamento de resíduos e uma vista parcial da UVR Grajau (UVRG).

Figura 28 – (A) Fluxograma do processo de beneficiamento do RCC e (B) ilustração da Unidade de Valorização de Resíduos de Construção Civil Grajau S.A. (UVR Grajau).



(B)

Fonte: A autora e Odebrecht Ambiental (2015)

O RCC utilizado na presente pesquisa é produzido a partir da britagem dos resíduos de construção civil, advindos do município de São Paulo, por meio de contratos de destinação firmados entre a prefeitura e empresas privadas de construção civil. Os agregados reciclados são produzidos em distintas granulometrias e são comercializados no mercado da construção civil.

Ao receber o RCC, a UVRG realiza uma pré-triagem, a fim de remover materiais indesejados, como metais, gesso, papel e outros materiais de dimensões próximas ou superiores ao limite de alimentação da tremonha. Nesta etapa, predominantemente madeira e materiais de grandes dimensões são removidos e subsequentemente armazenados em baldes Roll-on / Roll-off. Após a pré-triagem, o RCC vai para uma unidade de separação magnética e uma unidade de remoção de material de baixa densidade usando fluxo de ar e o material é, então, derramado em uma tremonha primária (AMORIM JÚNIOR *et al.*, 2019).

O início do processo de produção do RCC se dá em uma peneira vibratória, em que, por diferença granulométrica, o resíduo é separado em duas frações, sendo uma com tamanho de partículas superiores a 10 mm e outra com tamanho de partículas inferiores a 10 mm, denominada escalpe, contendo, predominantemente, solo em sua composição. As partículas com tamanho superior a 10 mm são depositadas diretamente no triturador primário para seu processamento. Nesse momento, é gerado um material pulverulento, conhecido como fino de resíduo de construção civil (FRCC), que é separado do restante do material por meio de um ciclone, levando-o até baias específicas de armazenamento.

O material restante passa por um novo peneiramento, com o objetivo de obter o RCC com dimensões inferiores a 40 mm. O material que ficar retido neste processo de peneiramento passa por um novo processo de britagem e peneiramento. Por fim, o material com tamanho inferior a 40 mm, ao cair na terceira peneira, é separado em três correntes de dimensões entre 0 e 10 mm, 10 e 20 mm e 20 e 40 mm (SILVA, 2017).

O RCC utilizado constitui-se em uma mistura com maior predominância de materiais cimentícios, cerâmica vermelha, solos, além de agregados miúdos e graúdos, de origem natural, encontrados fragmentados ou resultantes da britagem de rochas. As frações utilizadas do RCC e suas respectivas composições são:

- **RCC₀₋₁₀**: concreto (1%), argamassa (47%), rocha (2%), cerâmica (13%) e solo (37%);
- **RCC₁₀₋₂₀**: concreto (41%), argamassa (39%), rocha (13%) e cerâmica (7%); e
- **RCC₂₀₋₄₀**: concreto (57%), argamassa (34%), rocha (7%) e cerâmica (2%).

Nesta pesquisa, foram utilizadas as frações mais finas do RCC, a partir de duas fontes diferentes.

a) Quatro amostras de finos de resíduo de construção civil (FRCC), separados das demais frações durante o processo de moagem, por ação de um filtro ciclone, sendo identificados como RCC-1, RCC-2, RCC-3 e RCC-4;

b) Três amostras de finos de resíduo de construção civil, provenientes da britagem em laboratório de outras frações do RCC, identificados nessa pesquisa como RCC₀₋₁₀, RCC₁₀₋₂₀ e RCC₂₀₋₄₀, formadas a partir de grãos com diâmetro máximo entre 0 e 10 mm, entre 10 e 20 mm e entre 20 e 40 mm, respectivamente.

Foram recebidos quatro lotes diferentes de cada tipo de RCC, que passaram por um processo de homogeneização e quarteamento para a obtenção de uma amostra representativa, até obtenção de cerca de 50 kg. Depois, as amostras de RCC passaram por um beneficiamento, com tratamento e retirada de contaminantes, como restos de madeira, plásticos, pedaços de ferro, etc., sendo a segregação realizada manualmente. Essa ação foi necessária apesar do RCC ter passado por triagem na UVRG, pois, ainda existiam materiais indesejados nas amostras.

Para redução da granulometria, o RCC passou por um moinho de mandíbulas e, posteriormente, um moinho horizontal de bolas cerâmicas, até que fosse atingida a granulometria desejada, isto é, partículas com dimensões inferiores a 75 µm, tamanho semelhante ao utilizado em pesquisas anteriores

(PUERTAS *et al.*, 2008; MARIANI *et al.*, 2019) por facilitar as reações de clínquerização, aumentando a área superficial e, conseqüentemente, sua reatividade. A última etapa do beneficiamento do RCC foi o peneiramento dos materiais em peneira com abertura de malha igual a 75 µm.

3.1.3 Calcário e argila

O calcário e a argila utilizados como matérias-primas para a produção dos clínqueres experimentais foram fornecidos por uma cimenteira localizada na região Nordeste do Brasil. Optou-se pela utilização dessa argila e desse calcário por eles apresentarem composição química e mineralógica adequada para a produção do clínquer Portland.

3.1.4 Sulfato de cálcio

O sulfato de cálcio foi utilizado com o intuito de retardar o tempo de pega dos cimentos produzidos, sendo fornecido por uma cimenteira localizada na região Nordeste do Brasil.

3.1.5 Clínquer Industrial

Foram utilizados como referência para a avaliação dos clínqueres de RCC produzidos laboratorialmente nessa pesquisa, os clínqueres industriais disponibilizados por cimenteiras localizadas na região Nordeste do Brasil.

3.1.6 Cimento Industrial

Como cimento de referência foram utilizados cimentos industriais dos tipos CP II-F 32 e CP V ARI, além do CP I, produzido a partir da adição de 5% de sulfato de cálcio ao clínquer industrial, disponibilizados por cimenteiras localizadas na região Nordeste do Brasil.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização dos Materiais

3.2.1.1 Massa Específica

As massas específicas dos resíduos de construção civil (RCC), das matérias-primas (argila, calcário e sulfato de cálcio) e dos cimentos foram determinadas por meio de picnometria a gás hélio, utilizando um picnômetro Micromeritics AccuPyc II 1340, do LEDMa/UFBA.

3.2.1.2 Distribuição do Tamanho de Partículas

Para avaliação do tamanho das partículas dos resíduos de construção civil (RCC), das matérias-primas (argila, calcário e sulfato de cálcio) e dos cimentos foi utilizada a técnica de granulometria a *laser*, por meio de um analisador de distribuição do tamanho de partículas, modelo Mastersizer 2000 da Malvern Panalytical, disponível no Laboratório de Materiais de Construção da Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS). O princípio de funcionamento desse equipamento é a captação da fração de luz que atravessa a amostra em suspensão. Registra-se, assim, a porcentagem de massa acumulada em função do diâmetro equivalente das partículas.

3.2.1.3 Área Superficial Específica

Este é um importante parâmetro de controle para o processamento dos materiais. A área superficial específica representa a área superficial por unidade de massa do material, geralmente expressa em m^2/g . Analisadores de área superficial medem a área total da superfície exposta presente na amostra de pó, sendo que as partículas mais finas e/ou mais rugosas apresentam maior área de superfície. Portanto, a área superficial específica é um indicativo da finura e da reatividade do material, sendo que, quanto maior este valor, maior será a sua reatividade (DINGER, 2005).

A área superficial específica foi obtida por meio do Método de Braunauer, Emmet e Teller (BET). Foi utilizado um BET Gemini VII Micromeritics. Os

parâmetros de ensaio utilizados foram: i) Pressão de saturação de 770 mmHg; ii) taxa de vácuo de 76 mmHg/min; iii) Pressão relativa de ensaio de 0 a 0,3 (p/p⁰) e; iv) medidas tomadas a cada 0,05 de pressão relativa.

A partir da análise da distribuição granulométrica e da área superficial específica foram analisadas as características físicas do RCC e a avaliação da qualidade do processamento realizado para sua utilização.

3.2.1.4 Análise Morfológica

A morfologia dos resíduos de construção civil, do calcário e da argila foi analisada com por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um equipamento da Tescan, modelo Vega 3 LMU, do Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Federal da Bahia (IFBA).

As imagens de MEV foram obtidas utilizando-se detector de elétrons secundário (SE) e tensão de 15kV. A topografia e a composição química elementar das amostras foram visualizadas com auxílio dos detectores de elétrons retroespalhados (BSE) e energia dispersiva (EDS). As amostras foram metalizadas com sobreposição de camada de ouro.

3.2.1.5 Composição Química e Perda ao Fogo

Para determinação da composição química do RCC e das demais matérias-primas foi utilizada a técnica de espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX) por meio de um espectrofotômetro modelo S2 *Ranger* da Bruker, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) do Instituto Federal da Bahia (IFBA/SSA).

A partir da análise química foi possível confirmar a potencialidade da incorporação do RCC na produção do cimento, pois, foi detectada a presença de óxidos necessários para a farinha do clínquer, como óxido de cálcio (CaO), sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃). A partir da quantificação destes óxidos e com a manipulação das equações dos parâmetros químicos foram obtidas as dosagens das farinhas.

O ensaio de perda ao fogo (PF) foi realizado para identificar a perda de massa das matérias-primas (calcário, argila e resíduos de construção civil) após submissão às altas temperaturas.

Para o ensaio são seguidas as especificações da NBR NM 18:2012 (ABNT, 2012), colocando 1 g do material à calcinação até 1000°C em forno mufla da marca Quimis, modelo Q318M24, por 1 hora. A partir da verificação da massa resultante, calcula-se a perda ao fogo, correspondente à quantidade de materiais orgânicos, somados à umidade na amostra ensaiada e à liberação de gases como o CO₂.

A determinação de perda ao fogo das matérias-primas é importante para os cálculos da dosagem das farinhas de clínquer, de forma a obter a efetiva quantidade de elementos em óxidos que cada material contribuirá após a queima no forno, durante a calcinação.

3.2.1.6 Composição Mineralógica

Para a identificação da composição mineralógica dos resíduos de construção civil, da argila, do calcário e do sulfato de cálcio (matérias-primas) foi utilizada a técnica de Difração de Raios X (DRX).

A Difração de Raios X e a análise de seus resultados por meio do método de Rietveld possibilitam a análise qualitativa e quantitativa de fases cristalinas de forma direta. Foi utilizado um difratômetro D2 Phaser (Bruker) do LEDMa/UFBA, com tubo de alvo de cobre de 30 kV e 10 mA, com comprimento de onda (λ) igual a 0,15406 nm, sem sistema de filtragem com monocromador secundário. Os difratogramas foram obtidos na faixa 2θ de 5° a 90°, varredura com incrementos de 0,02° e tempo de coleta de 0,2 s/ passo (0,1°/s).

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada com auxílio do *software DIFFRAC plus - EVA*, com base de dados centrada no sistema COD (*Crystallography Open Database*) e a quantificação das fases foi realizada por meio do *software TOPAS Acadêmico* versão 4.2, que se baseia no método de *Rietveld* e sistema CIF (*Crystallography Information File*).

A qualidade dos resultados do refinamento foi verificada por meio dos indicadores estatísticos que fornecem parâmetros de diferenças entre os pontos experimentais e os calculados, que são o R_{WP} (*weighted profile R factor* ou fator de perfil ponderado) e o R_{exp} (*expected R fator* ou fator R esperado), obtidos diretamente no *software* TOPAS. O indicador R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} , sendo este considerado o valor ideal. Dessa forma, a relação R_{wp}/R_{exp} fornece o GOF (*goodness of fit* ou fator de qualidade de ajuste), sendo mais próximo do valor unitário à medida que se aproxima do ideal, conforme equação 13 (TOBY, 2006).

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (13)$$

A avaliação desses índices R's de monitoramento dos refinamentos é extremamente importante. O R_{wp} é utilizado para se acompanhar se está ocorrendo a convergência dos refinamentos, sendo que, ao final do refinamento, não deve variar, implicando que um mínimo foi atingido (PAIVA-SANTOS, 2005).

Na análise de Rietveld, ajusta-se um modelo aos dados obtidos no ensaio. Se o modelo estiver correto, ele irá prever quais devem ser os verdadeiros valores de intensidade. Se o modelo for o ideal, a relação do R_{wp} com o R_{exp} dará o valor “um”, ou seja, o melhor valor possível (YOUNG, 1993 *apud* TOBY, 2006), significando que o R_{wp} atingiu o valor estatisticamente esperado, isto é, o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos. Caso o resultado da relação tenha valor inferior ao unitário, significa que o modelo contém mais parâmetros refinados do que se pode justificar pela qualidade dos dados (PAIVA-SANTOS, 2005).

Quando um refinamento converge para valores de GOF significativamente maiores que a unidade, então, existem fatores experimentais que não estão sendo considerados pelo modelo, ou seja, erros sistemáticos significativos estão presentes. A fonte desses erros deve ser compreendida, para que se decida se os resultados são confiáveis (TOBY, 2006).

Entretanto, Toby (2006) defende que a maneira mais importante e eficaz de definir a qualidade de um ajuste Rietveld é analisar o perfil difratograma observado

e os padrões calculados graficamente, além de verificar se o modelo é quimicamente plausível.

A Tabela 6 mostra informações das fases cristalinas das matérias-primas utilizadas e suas respectivas fichas COD, as quais foram utilizadas na avaliação quantitativa com o Método de Rietveld.

Tabela 6 – Fichas cristalográficas usadas para quantificar fases usando o método Rietveld.

Fase	Ficha COD	Referência
Albita	9000702	Winter <i>et al.</i> (1979)
Anidrita	9012207	Bezou <i>et al.</i> (1995)
Annita	9002308	Redhammer <i>et al.</i> (2000)
Bassanita	9012210	Bezou <i>et al.</i> (1995)
Calcita	1010928	Elliott (1937)
Caulinita	9009230	Bish e Von Dreele (1989)
Dolomita	9001415	Ross e Reeder (1992)
Ferrosilite	9000449	Ohashi <i>et al.</i> (1975)
Gipsita	1010981	Wooster (1936)
Microclina	9000189	Bailey (1969)
Muscovita	9006328	Comodi e Zanazzi (1995)
Quartzo	9012600	Hazen <i>et al.</i> (1989)

Fonte: A autora

3.2.1.7 Análises Térmicas (TG/DTG)

A análise térmica é definida como uma série de técnicas, como por exemplo, Termogravimetria (TG)/Termogravimetria Diferencial (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), que medem as propriedades físicas dos materiais em função da temperatura, quando estes são submetidos a um ciclo térmico. Essas propriedades incluem massa, temperatura, entalpia, energia, entre outras.

Quando uma substância sólida é aquecida em uma atmosfera inerte, o resultante aumento na energia molecular, atômica ou iônica pode levar a mudanças na estrutura cristalina à sinterização, fusão ou sublimação do material. Se as forças intramoleculares forem mais fracas que as forças intermoleculares, a substância pode decompor, formando novos fragmentos de moléculas (CAMPONERO, TENÓRIO, s.d.).

O aumento, a diminuição ou constância de massa de amostras em cada temperatura na programação do aquecimento indica a presença ou ausência de reações e a natureza de cada reação que ocorre. Assim, a massa da amostra analisada é continuamente monitorada durante o ciclo de aquecimento em função do tempo e da temperatura de ensaio (DINGER, 2005).

Especificamente, as análises termogravimétricas (TG) compreendem o estudo de mudanças de massa de uma amostra em função da temperatura, sendo as balanças que medem a variação da massa altamente sensíveis e com resolução abaixo de 1 µg (SPEYER, 1994).

Assim, para analisar a quantidade de CO₂ liberado no processo de calcinação do clínquer, foram realizadas análises térmicas nas matérias-primas e nas farinhas separadamente, utilizando termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) do Instituto Federal da Bahia (IFBA/SSA), utilizando uma termobalança Shimadzu modelo TGA-51H, com temperatura variando entre 23°C e 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°/min, sob atmosfera de nitrogênio, fluxo contínuo de 50 ml/min, usando um cadinho de platina e uma termobalança com uma resolução de 0,01 mg. Foram utilizados cerca de 2,3 mg de material e foram realizados dois ensaios para cada tipo de clínquer.

O teor de substituição de parte do sistema argila-calcário pelo material alternativo proposto (RCC) foi usado para determinar os valores de redução de emissão de CO₂, especificamente, o potencial de mitigação, a partir das emissões de CO₂ das matérias-primas, desconsiderando a energia (térmica e elétrica) consumida durante a produção do cimento.

3.2.2 Dosagem e Produção dos Clínqueres

3.2.2.1 Preparação das amostras e dosagem da farinha de clínquer

Antes de seu uso nas misturas, a argila e o calcário foram moídos em moinho horizontal QUIMIS, modelo Q298, contendo bolas cerâmicas e, posteriormente, foi realizado o peneiramento repetindo o procedimento até que toda a amostra atingisse a granulometria desejada, isto é, as partículas apresentassem diâmetros equivalentes inferiores a 75 μm , como foi feito com os diferentes tipos de RCC (item 3.1.2).

A produção dos clínqueres experimentais foi realizada de acordo com os resultados obtidos por meio dos métodos de dosagem, utilizando os módulos químicos (Fator de Saturação de Cal-FSC, Módulo de Alumina-MA e Módulo de Sílica-MS) e o Diagrama Ternário do sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Foi adotado o valor de FSC igual a 98, conforme pesquisas recentes sobre o tema (RODRÍGUEZ *et al.*, 2013; BURUBERRI *et al.*, 2015; VILAPLANA *et al.*, 2015; MARIANI *et al.*, 2019), buscando-se a obtenção de clínqueres com maior teor de alita e menor teor de cal livre, a partir da incorporação do RCC, substituindo toda a argila e parte do calcário.

A partir das composições químicas das farinhas, foram estimadas as composições prováveis dos clínqueres, de acordo com as equações de Bogue (1929), e os teores máximos de RCC que poderiam ser incorporados.

3.2.2.2 Produção do clínquer Portland

Após a adequada dosagem das farinhas, foram adotados os mesmos procedimentos utilizados em pesquisas anteriores (ANDRADE *et al.*, 2003; COSTA *et al.*, 2016; MARIANI *et al.*, 2019), para confecção e calcinação dos clínqueres laboratoriais, de acordo com metodologia proposta pela Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP). Neste procedimento são simuladas as etapas do processo de produção industrial, que envolvem a moagem e homogeneização das matérias-primas, pré-calcinação da farinha, calcinação do clínquer e resfriamento brusco.

Portanto, inicialmente, na segunda etapa da pesquisa, as matérias-primas usadas para a produção do clínquer (argila, calcário e diferentes tipos de RCC) foram armazenadas em recipientes, sendo homogeneizadas em um agitador, a fim de manter um padrão de mistura, dando origem a farinhas cruas com doze diferentes composições, sendo dosadas com base nos módulos químicos (com fixação do FSC em 98) e mais seis com dosagem baseadas com Diagrama Ternário (referência e mais cinco clínqueres com os diferentes RCC).

As amostras foram moldadas em formato esférico (*pellets*), com aproximadamente 1 cm de diâmetro e com adição de 20% (em massa) de água, a fim de facilitar a moldagem destas esferas. Posteriormente, os *pellets* foram secos em estufa a $100 \pm 5^\circ\text{C}$ por um período de 12h, permanecendo na estufa até o momento da colocação no forno. Ilustrações da produção estão resumidas na Figura 29, que mostra a mistura da argila com o calcário, por meio de homogeneização com agitação em frascos de vidro por 5 minutos, e *pellets* prontos a serem levados à estufa.

Figura 29 – (A) Frascos utilizados na homogeneização das matérias-primas e (B) *Pellets* moldados manualmente.



(A)



(B)

Fonte: A autora

Posteriormente, os *pellets* secos foram colocados em cadinhos de alumina e levados ao forno para queima. A fim de avaliar a influência da temperatura e do método de resfriamento adotado durante a produção dos clínqueres, o programa de calcinação seguiu quatro diferentes configurações de queima, utilizando dois diferentes fornos laboratoriais durante o processo de clinquerização:

a) Forno modelo KK-220, da marca Link Elektro Therm, com temperatura máxima de 1340°C (Figura 30a);

b) Forno modelo LHT 02/17 LB, da marca Nabertherm, com três temperaturas de queima: 1340°C, 1400°C e 1450°C (Figura 30b).

Figura 30 – (A) Forno laboratorial utilizado, com temperatura máxima do equipamento de 1340°C; e (B) forno laboratorial utilizado, com temperatura máxima de 1650°C.



(A)



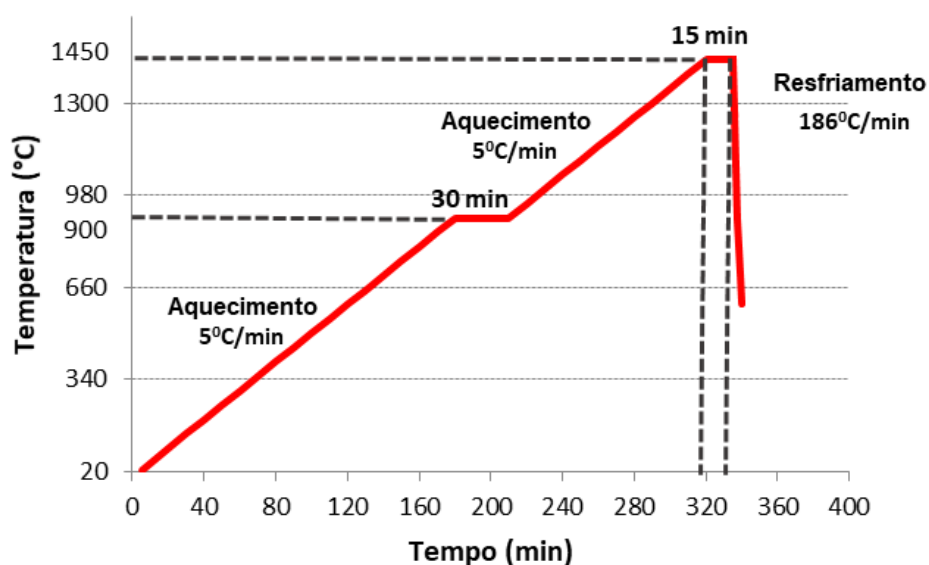
(B)

Fontes: A autora e Nabertherm (2019)

A adoção de temperaturas superiores às adequadas para a clinquerização possibilitam um aumento no teor de alita (C_3S), entretanto, levam à diminuição da resistência mecânica do cimento, uma vez que conferem aumento do tamanho dos cristais de C_3S (SANTOS, 1997). Por este motivo foram feitas calcinações a partir da temperatura de 1340°C, para avaliar a possibilidade de efetuar clinquerização em temperaturas inferiores às temperaturas usualmente praticadas pela indústria cimenteira (em torno de 1450°C).

As diferentes misturas foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, até atingir a temperatura de 900°C, permanecendo nesta temperatura durante 30 minutos para que ocorresse a descarbonatação ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) do calcário. Após segunda etapa de queima, com mesma taxa de aquecimento (5°C/min), as esferas continuaram no forno até atingir a temperatura final (1340°C, 1400°C e 1450°C), permanecendo nesse patamar durante 15 minutos antes de finalizar a queima. Uma das rotinas de clinquerização dos *pellets* está representada na Figura 31.

Figura 31 – Ciclo de clinquerização dos *pellets* e resfriamento brusco.



Fonte: A autora

Na sequência, finalizando o processo de queima, para evitar que as fases mineralógicas dos clínqueres se tornassem estáveis, realizou-se o resfriamento brusco do clínquer, após os 15 minutos na temperatura final. O resfriamento brusco é fundamental para manter as fases cristalinas formadas e evitar a formação de fases indesejadas no clínquer, tais como cal livre, além de influenciar nas texturas microscópicas (HONG *et al.*, 2001).

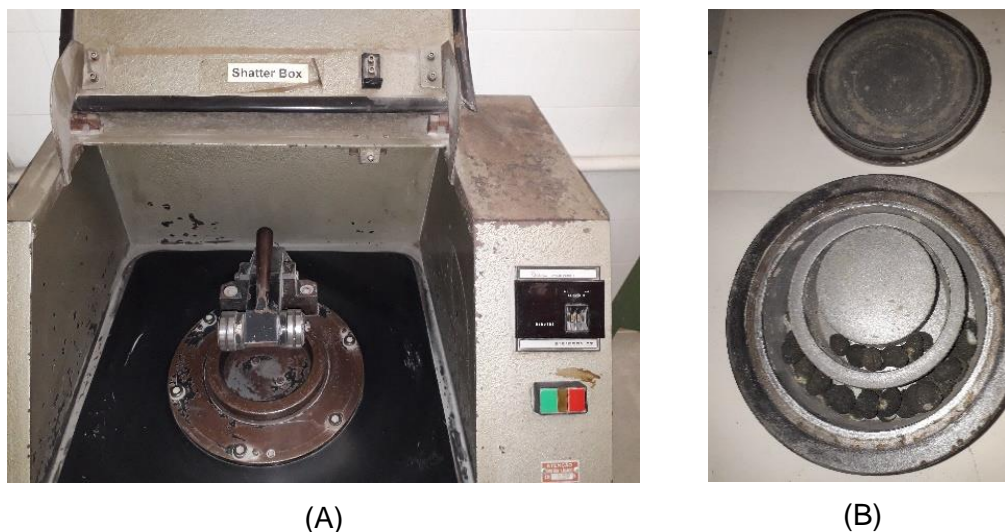
Para os processos de produção de clínqueres utilizando o forno com plataforma elevatória da marca Nabertherm, foi possível efetuar o resfriamento acelerado uma vez que a plataforma desce automaticamente após a rotina programada. Devido à presença de uma mesa de elevação motorizada, os

clínqueres são expostos automaticamente ao resfriamento brusco e forçado. Com esse método, a taxa de resfriamento dos clínqueres experimentais foi de $186^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (1450 a 330°C). Para a queima feita com o forno da marca Link Elektro Therm até 1340°C , em função das limitações do equipamento, o resfriamento foi feito bruscamente a partir da abertura da porta do equipamento e com auxílio de ventilação forçada externa, porém com a permanência dos clínqueres no interior do forno, mesmo procedimento adotado por Mariani (2018). Com esse método, a taxa de resfriamento dos clínqueres experimentais (1340 a 330°C), a partir de medidas obtidas no visor do termopar, foi de $53^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.2.2.3 Produção do cimento Portland

Após calcinação, os clínqueres foram moídos, utilizando um moinho do tipo *shatter-box*, com panela de carbeto de tungstênio (Figura 32) disponível no Laboratório de Preparação de Amostras (LPA), localizado no Instituto de Geociências da UFBA, até passarem em peneira com abertura de malha $75\ \mu\text{m}$. A seguir, foram adicionados 5%, em massa, de sulfato de cálcio (LAWRENCE, 1998; VILAPLANA *et al.*, 2015; GASTALDI *et al.*, 2015), misturados em um moinho rotativo vertical de bolas para homogeneização, durante 10 minutos obtendo-se, assim, os cimentos Portland.

Figura 32 – (A) Equipamento *shatter-box* e; (B) panela do moinho com clínquer.



Fonte: A autora

3.2.3 Caracterização dos Clínqueres e dos Cimentos

3.2.3.1 Composição Mineralógica dos Clínqueres

Além de auxiliar na caracterização dos materiais, a técnica de Difração de Raios X (DRX) foi utilizada para identificar e quantificar as fases cristalinas presentes nos diferentes clínqueres. Por meio desta técnica é possível identificar e quantificar as fases formadas no processo de clinquerização e as composições quantitativas de fases, detectar e quantificar os polimorfos, parâmetros de rede/volumes de célula unitária e tamanhos de cristalitos.

Nesta etapa da pesquisa também foi utilizado o difratômetro D2 Phaser Bruker, com mesma configuração e com difratogramas obtidos na faixa de 5° a 90° (2θ), varredura com incrementos de $0,02^\circ$ e tempo de coleta de 0,2 segundos por passo ($0,1^\circ/s$). As fases presentes nas amostras foram identificadas com auxílio do programa computacional *DIFFRAC plus-EVA*, com base de dados no sistema COD (*Crystallography Open Database*) e quantificadas com o *software TOPAS Acadêmico versão 4.2*, baseado no método de Rietveld, e sistema CIF (*Crystallography Information File*).

Para a análise de Rietveld na avaliação quantitativa dos clínqueres, foi adotado um protocolo de refinamento, buscando padronizar a forma de avaliação através do *software TOPAS*. Inicialmente, foram fornecidas ao *TOPAS* as informações instrumentais, como as medidas dos raios primário e secundário do difratômetro, fendas de divergência, fendas *Soller* primária e secundária, comprimentos de onda, faixa angular do detector e comprimento da amostra no porta-amostra. A estratégia do refinamento foi baseada nos seguintes parâmetros (PAIVA-SANTOS, 2005; SCHEPPER *et al.*, 2013).

- a) Ajuste de *background*, adotando 12 termos polinomiais para a função de Chebyshev;
- b) Zero erro específico ou global;
- c) Correção do deslocamento de pico;
- d) Ajuste do fator de escala em cada fase;
- e) Refinamento dos parâmetros de rede;

- f) Escolha da forma do pico usando parâmetro fundamental;
- g) Adoção de orientação preferencial apenas para a fase alita (LE SAOÛT *et al.*, 2011; GARCÍA-MATÉ *et al.*, 2019).

A Tabela 7 mostra de forma resumida as principais informações referentes às fases dos clínqueres e suas respectivas fichas ICSD, as quais foram utilizadas na avaliação quantitativa com o Método de Rietveld.

Tabela 7 – Fichas cristalográficas usadas para quantificar fases do clínquer, usando o método Rietveld.

Fase	Abreviatura	Sistema Cristalino	Código ICSD	Referência
Alita	C ₃ S	M1	-	Noirfontaine <i>et al.</i> (2012)
		M3	64759	Nishi <i>et al.</i> (1985)
Belita beta	β-C ₂ S	Monoclínico	963	Jost <i>et al.</i> (1977)
Belita gama	γ-C ₂ S	Ortorrômbico	9014595 *	Udagawa <i>et al.</i> (1980)
Aluminato	C ₃ A cúbico	Cúbico	1841	Mondal e Jeffrery (1975)
	C ₃ A ortorrômbico	Ortorrômbico	1880	Nishi e Takeuchi (1975)
Ferrita	C ₄ AF	Ortorrômbico	9197	Couville e Geller (1971)
Cal livre	CaO	Cúbico	28905	Primak <i>et al.</i> (1948)
Periclásio	MgO	Cúbico	64928	Broch (1927)

* Ficha COD

Fonte: A autora

Com os resultados obtidos foi possível confirmar a formação das fases durante o processo de clínquerização, com identificação e quantificação das mesmas. Desta forma, pode-se avaliar a influência da incorporação do RCC na formação de fases mineralógicas do clínquer, que controlam as propriedades dos cimentos produzidos.

3.2.3.2 Caracterização Física dos Cimentos

Foram realizados ensaios de massa específica, com a técnica de Pícnometria a gás hélio (conforme item 3.2.1.1), área superficial específica, por meio dos Método de Blaine (NBR NM 76:1998) e Braunauer, Emmet e Teller (BET), utilizando um permeabilímetro de Blaine automático (Acmel Labo, modelo BSA1) e um BET Gemini VII Micromeritics (conforme item 3.2.1.3), e distribuição do tamanho de partículas, por granulometria a *laser* (conforme item 3.2.1.2), nos cimentos produzidos experimentalmente e de referência.

3.2.3.3 Caracterização Química dos Cimentos

Foram realizados ensaios para caracterizar quimicamente os cimentos experimentais bem como os cimentos industriais, utilizados como referência, com a técnica de espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX) por meio de um espectrofotômetro modelo S2 *Ranger* da Bruker, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) do Instituto Federal da Bahia (IFBA/SSA).

3.2.3.4 Resistência Mecânica dos Cimentos

As resistências mecânicas das pastas produzidas com os cimentos experimentais e os cimentos industriais usados como referência e adição de água destilada ($a/c = 0,45$), foram determinadas por meio de adaptação do procedimento proposto por Mehta e Gjørsv (1974), adotado por Costa *et al.* (2016) e Andrade Neto *et al.* (2019). Foram utilizados quatro corpos de prova cúbicos em tamanho reduzido (15 mm de aresta) para cada idade avaliada (1, 3, 7, 28, 63 e 91 dias), utilizando uma fôrma desmontável (Figura 33).

Após a desmoldagem, os corpos de provas permaneceram em cura, submersos em água, até as datas dos ensaios. O uso de corpos de prova cúbicos em tamanho reduzido foi adotado uma vez que a pequena quantidade de material produzido em escala laboratorial inviabiliza a confecção de corpos de prova preconizados pela NBR 7215 (ABNT, 2019), a qual determina que sejam confeccionados corpos de prova cilíndricos de argamassa, com 50 mm de

diâmetro e 100 mm de comprimento, demandando uma quantidade maior de cimento.

Figura 33 – (A) Fôrma em aço inox, para confecção de corpos de prova cúbicos; e (B) corpo de prova cúbico com aresta aproximada de 15 mm.



Fonte: A autora

O uso de técnicas experimentais com amostras em miniatura é sugerido por Beaudoin (2001), que cita uma série de vantagens da adoção de ensaios em escala reduzida, como: economia de material, principalmente quando há indisponibilidade de material, redução de custo com equipamentos e suprimentos, economia de espaço e de tempo necessários para se obterem os resultados, além de menor geração de resíduos com os ensaios.

Os ensaios utilizados para a determinação da resistência à compressão axial foram utilizados para comparar o desempenho entre os cimentos produzidos laboratorialmente e os cimentos industriais, utilizados como referência. Para tal, foi utilizada uma máquina de ensaios universal de marca INSTRON, modelo 23-10, com controle de deslocamento e célula de carga de 10 kN, com taxa de carregamento de 0,2 MPa/s, conforme utilizado nos estudos de Costa *et al.* (2016) e Mariani (2018).

3.2.3.5 Expansibilidade dos cimentos

É essencial que a pasta de cimento não sofra uma grande expansão após a pega, já que esta pode resultar em efeitos deletérios tais como a desagregação da pasta de cimento endurecida. Expansões da pasta de cimento podem ter como origem a hidratação da cal livre ou do periclásio e, também, a formação de sulfoaluminato de cálcio (etringita) devido às reações com o sulfato de cálcio excedente, que não reagiu com o C_3A , durante a pega (NEVILLE, 1997). Assim, para que um cimento seja estável quando endurecido, nenhum de seus compostos pode sofrer expansão prejudicial.

Desta forma, a NBR 11582 (ABNT, 2016) determina que sejam realizados ensaios de avaliação da expansibilidade a quente nos cimentos, por meio do método de Le Chatelier, para verificar a expansão do CaO . De maneira complementar e facultativa, a norma sugere a avaliação da expansibilidade a frio, para verificação da expansão decorrente da presença do MgO . Entretanto, devido à limitação na quantidade dos cimentos experimentais produzidos em escala laboratorial, optou-se por fazer apenas os ensaios de expansibilidade a quente, com moldagem de três corpos de prova.

Para estes ensaios, não foram moldadas pastas de consistência normal, de acordo com a NBR 16606:2017, uma vez que o procedimento normalizado exige 500 gramas de cimento para a sua realização. Assim, foi preparada uma pasta com relação a/c de 0,45, que foi a mesma adotada na confecção dos corpos de prova para avaliação da resistência à compressão e dos estudos de hidratação.

3.2.3.6 Hidratação dos Cimentos

a) Estudos de Calorimetria

As evoluções da geração do calor de hidratação dos cimentos produzidos em laboratório e do cimento produzido industrialmente foram acompanhadas utilizando um calorímetro isotérmico de quatro canais, da marca Calmetrix, modelo I-Cal 4000 HPC, do LEDMa/UFBA, conforme ilustrado na Figura 34. A temperatura ambiente ao redor das amostras é controlada por computador com uso de *software* da Calmetrix, com sensores de precisão que medem o fluxo de calor gerado pela reação de hidratação do cimento durante todo o tempo do ensaio.

As pastas foram preparadas externamente ao calorímetro, utilizando um misturador elétrico de pequeno porte da marca Mallory, seguindo o mesmo procedimento para todas as amostras analisadas. Foram confeccionadas pastas, utilizando 30 gramas de cada tipo de cimento estudado, adotando uma relação água/cimento igual a 0,45, em massa. A aquisição de dados foi iniciada em até 4 minutos após a adição de água ao pó, em procedimento semelhante ao utilizado por Maciel *et al.* (2019). A temperatura foi mantida em 20°C durante o ensaio.

Figura 34 – Calorímetro da Calmetrix, modelo I-Cal 4000 HPC.



Fonte: A autora

b) Análise de formação de fases

De forma complementar ao ensaio de calorimetria, o processo de hidratação, também foi acompanhado em função da formação e transformação de fases, por meio da técnica de Difratomia de Raios X (DRX), sendo analisadas pastas nas idades de 6 horas; 1, 3, 7, 14, 28, 63, 91, 150 e 280 dias. O objetivo desta análise é verificar as fases formadas em cada momento da hidratação, nas idades iniciais bem como nas idades mais avançadas.

Devido à disponibilidade do equipamento de DRX no LEDMa, não foi preciso utilizar técnicas para interromper a hidratação dos cimentos. As pastas passaram por secagem direta em estufa, na temperatura máxima de 40°C, para apenas eliminar a água livre, de maneira a evitar a decomposição dos produtos de

hidratação (DWECK *et al.*, 2009). Após secagem, as amostras foram moídas, em almofariz e pistilo de ágata, peneiradas até obtenção de partículas menores que 75 µm e submetidas ao ensaio de DRX para a identificação dos hidratos formados.

c) Análises Térmicas (TG/DTG)

A Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Diferencial (DTG) são importantes para avaliar a hidratação dos cimentos, por meio da estimativa das fases hidratadas que foram formadas. Com as análises térmicas são verificadas as faixas de temperatura em que os principais compostos do cimento são decompostos e, conseqüentemente, é possível avaliar o efeito do RCC na temperatura de formação destes compostos.

Esses ensaios foram realizados nas pastas com idade de 91 dias, no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) do Instituto Federal da Bahia (IFBA/SSA), por meio de uma termobalança Shimadzu modelo TGA-51H, com temperatura variando entre 23°C e 1000°C, taxa de aquecimento de 10°/min, sob atmosfera de nitrogênio, fluxo contínuo de 50 ml/min, usando um cadinho de platina e uma termobalança com uma resolução de 0,01 mg. Foram utilizados cerca de 7 mg de material, buscando padronizar essa quantidade de pó para cada tipo de cimento avaliado.

d) Tempo de Pega

Os valores dos tempos de início e fim de pega são importantes para fornecer condições favoráveis para a aplicação dos produtos à base de cimentos Portland em obras. Do ponto de vista construtivo, o tempo para o início da pega não pode ser muito curto, já que as operações de lançamento, compactação e acabamento do concreto se tornam difíceis depois deste estágio. Já o fim de pega não pode ser muito longo, para evitar atrasos nas demais etapas do processo de construção (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A determinação dos tempos de pega de cimentos deve seguir as indicações da NBR 16607:2017. Entretanto, a determinação desses parâmetros não foi

realizada seguindo essa normativa devido às limitações de produção a nível laboratorial, sendo adotado o mesmo procedimento utilizado por Costa (2016).

Os tempos correspondentes ao início e fim de pega foram obtidos a partir dos resultados do ensaio de calorimetria, com informações subtraídas das curvas de fluxo de calor. Os tempos são determinados por meio da intersecção de retas tangentes à curva em três pontos específicos: a) ponto de inflexão após o primeiro pico; b) ponto mínimo subsequente (reta tangente horizontal) e; c) ponto de inflexão antes do segundo pico. Utilizando como referência os pontos de intersecção, retas perpendiculares ao eixo das abscissas são traçadas, para leitura dos tempos no gráfico (COSTA, 2016).

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 Caracterização Física

Com as amostras moídas e após passarem na peneira com abertura de malha igual a 75 μm , foi realizada a caracterização física dos materiais usados como matérias-primas na produção dos clínqueres. Os valores de massa específica e área superficial BET dos resíduos de construção civil (RCC) estão apresentados na Tabela 8. Percebe-se que há uma grande variabilidade nessas características físicas das amostras de RCC estudadas, principalmente no que se refere à área superficial BET, com valores entre 11,0113 e 20,3902 m^2/g .

Tabela 8 – Massa específica e área superficial BET dos finos de resíduos de construção civil (RCC).

Material	Massa Específica (kg/dm^3)	Área Superficial BET (m^2/g)
RCC-1	2,4691 \pm 0,0041	16,7010
RCC-2	2,3823 \pm 0,0029	20,3902
RCC-3	2,4556 \pm 0,0034	18,2231
RCC-4	2,5806 \pm 0,0027	15,9237
RCC ₀₋₁₀	2,6238 \pm 0,0027	15,9205
RCC ₁₀₋₂₀	2,7329 \pm 0,0023	11,0113
RCC ₂₀₋₄₀	2,6342 \pm 0,0040	13,6570

Fonte: A autora

Entre os tipos de RCC analisados, o RCC-2 foi o que apresentou maior área superficial BET. Observa-se, também, que o RCC₀₋₁₀ apresentou maior área superficial BET entre os tipos de resíduos beneficiados, indicando que esse tipo de resíduo pode ser o mais reativo no momento da clinquerização.

Essa variabilidade observada nos resultados de massa específica e área superficial é bastante comum em resíduos beneficiados e, também, foi percebida na pesquisa de Faure *et al.* (2019), com a utilização de sedimentos de barragem

como matéria-prima para produzir clínquer, substituindo parcial ou totalmente as argilas nas formulações das farinhas. Os resíduos foram triturados e peneirados, resultando em áreas superficiais BET variando de 5,2 a 17,9 m²/g e massa específica com valores entre 2,55 e 2,81 kg/dm³.

Schepper *et al.* (2013), ao produzirem clínquer utilizando como matéria-prima um concreto reciclado produzido em laboratório, trituraram e moeram o resíduo até obtenção de um pó fino com área superficial Blaine de, no mínimo, 4500 cm²/g. Nesse trabalho de doutorado, foi utilizado como critério para finalização do processo de moagem a passagem total dos materiais na peneira de malha 75 µm (estratégia adotada também por MARIANI *et al.*, 2019), o que resultou em sete amostras de RCC com áreas superficiais e massas específicas distintas.

Na Tabela 9 encontram-se os resultados de massa específica e área superficial BET da argila, do calcário e do sulfato de cálcio. Observa-se que a área superficial BET da argila é superior à das amostras de RCC, entretanto, todos os RCC apresentam área superficial BET superior à do sulfato de cálcio e do calcário. Esse parâmetro é um indicativo da finura ou de uma maior rugosidade superficial do material, sendo diretamente proporcional à reatividade.

Tabela 9 – Massa específica e área superficial BET da argila, do calcário e do sulfato de cálcio.

Material	Massa Específica (kg/dm³)	Área Superficial BET (m²/g)
Argila	2,6985 ± 0,0020	30,1725
Calcário	2,7255 ± 0,0014	5,8454
Sulfato de cálcio	2,8108 ± 0,0112	3,5099

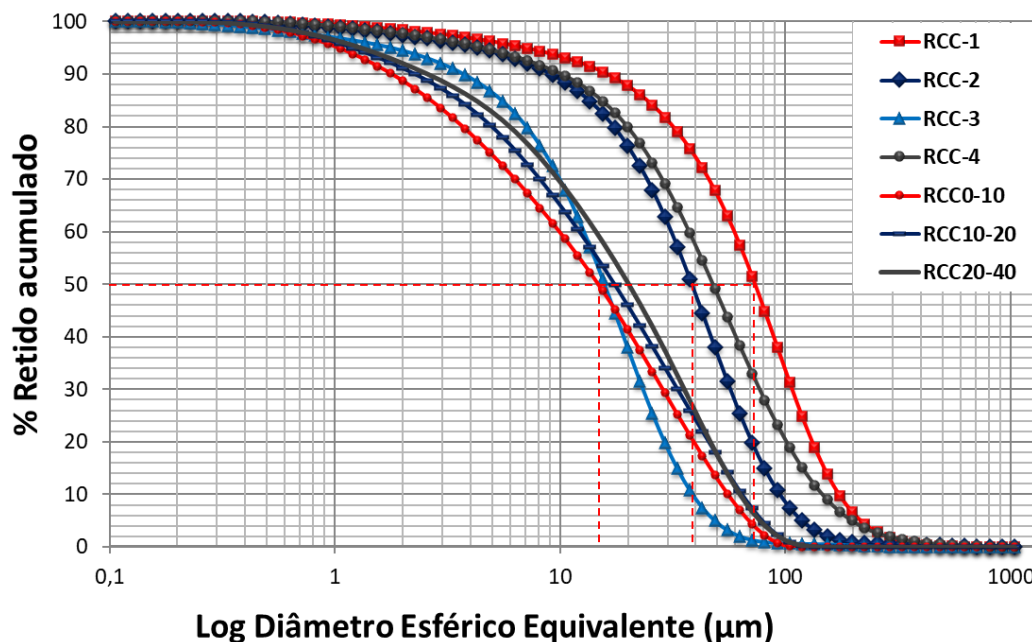
Fonte: A autora

Os resultados das características físicas das amostras de argila e calcário foram semelhantes aos obtidos na pesquisa de Faure *et al.* (2019), que obtiveram valores de massa específica de 2,66 e 2,74 kg/dm³ para a argila e o calcário, respectivamente.

As distribuições dos tamanhos das partículas das amostras de RCC, da argila e do calcário, obtidas por meio de granulometria a *laser*, são apresentadas nas Figuras 35 e 36. Observa-se que os grãos das matérias-primas beneficiadas (RCC, calcário e argila) possuem tamanho médio D_{50} inferior à $75 \mu\text{m}$, conforme esperado, o que é importante para facilitar a adequada reação destes materiais durante o processo de clínquerização (PUERTAS et al., 2008). Assim, a análise da distribuição granulométrica indica que o processo de moagem e o peneiramento foram satisfatórios, estando os materiais apropriados a serem misturados e homogeneizados para confecção das farinhas cruas.

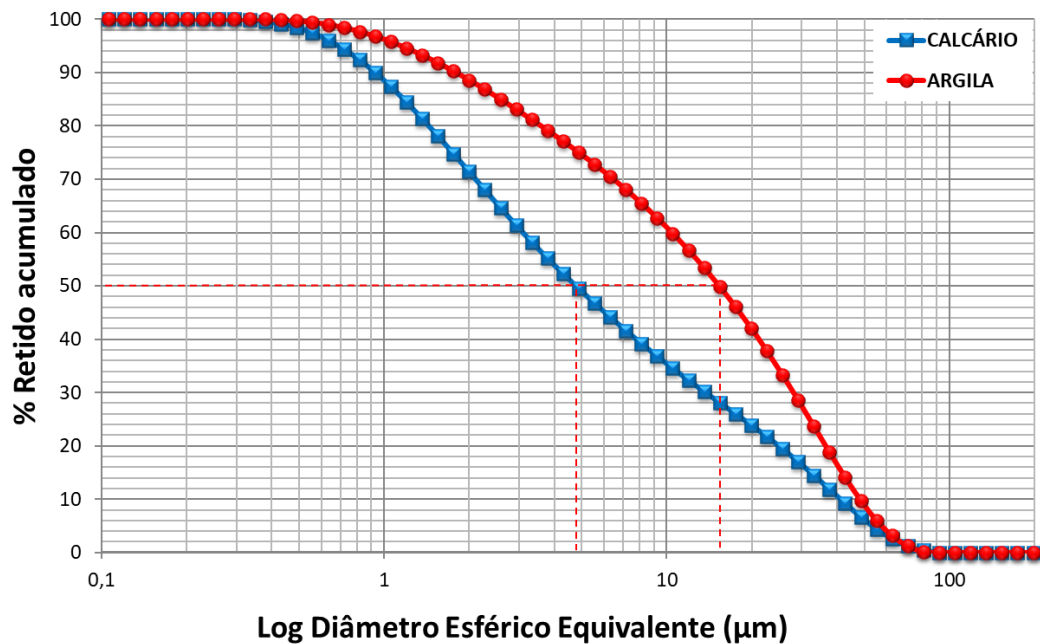
A análise da distribuição granulométrica dos materiais utilizados na produção do clínquer é importante uma vez que esse parâmetro está associado ao melhor empacotamento de partículas na mistura, influenciando na velocidade das reações de clínquerização.

Figura 35 – Distribuição do tamanho de partículas do RCC-1 ao RCC-4 e RCC₀₋₁₀, RCC₁₀₋₂₀ e RCC₂₀₋₄₀, obtidas por granulometria a *laser*.



Fonte: A autora

Figura 36 – Distribuição do tamanho de partículas da argila e do calcário, obtidas por granulometria a *laser*.

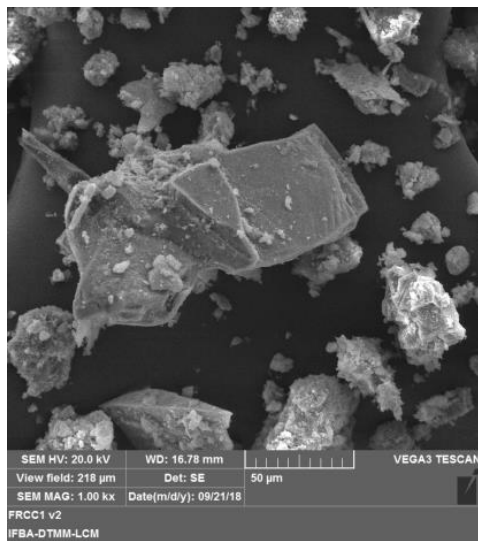


Fonte: A autora

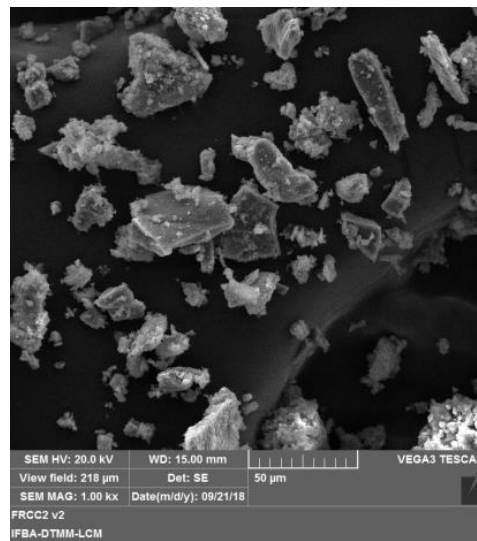
4.1.2 Caracterização morfológica

As Figuras 37 e 38 mostram o formato de partículas de sete diferentes amostras de RCC avaliadas, sendo possível verificar a existência de partículas com diversos formatos, indicativos de materiais com composição variada, com elevada heterogeneidade entre as amostras. Nota-se a existência de grãos de formatos diversos, como circulares, lamelares, em forma de bastões bem como formatos irregulares, mas, com dimensões inferiores a 75 µm.

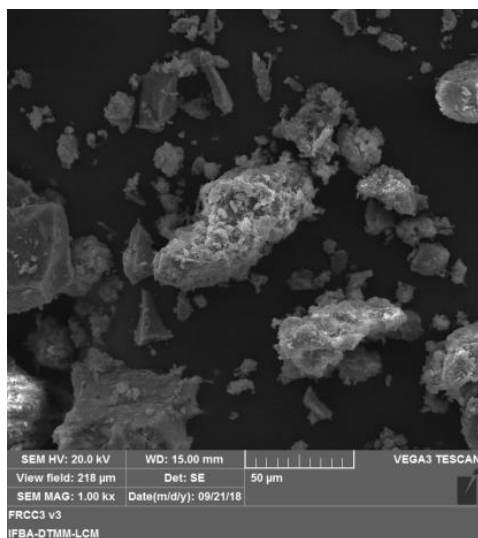
Figura 37 – Micrografias de amostras de RCC, obtidas por MEV: (A) RCC-1, (B) RCC-2, (C) RCC-3 e (D) RCC-4.



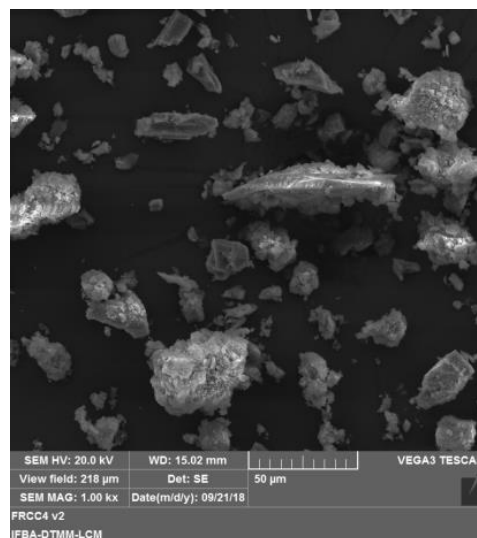
(A)



(B)



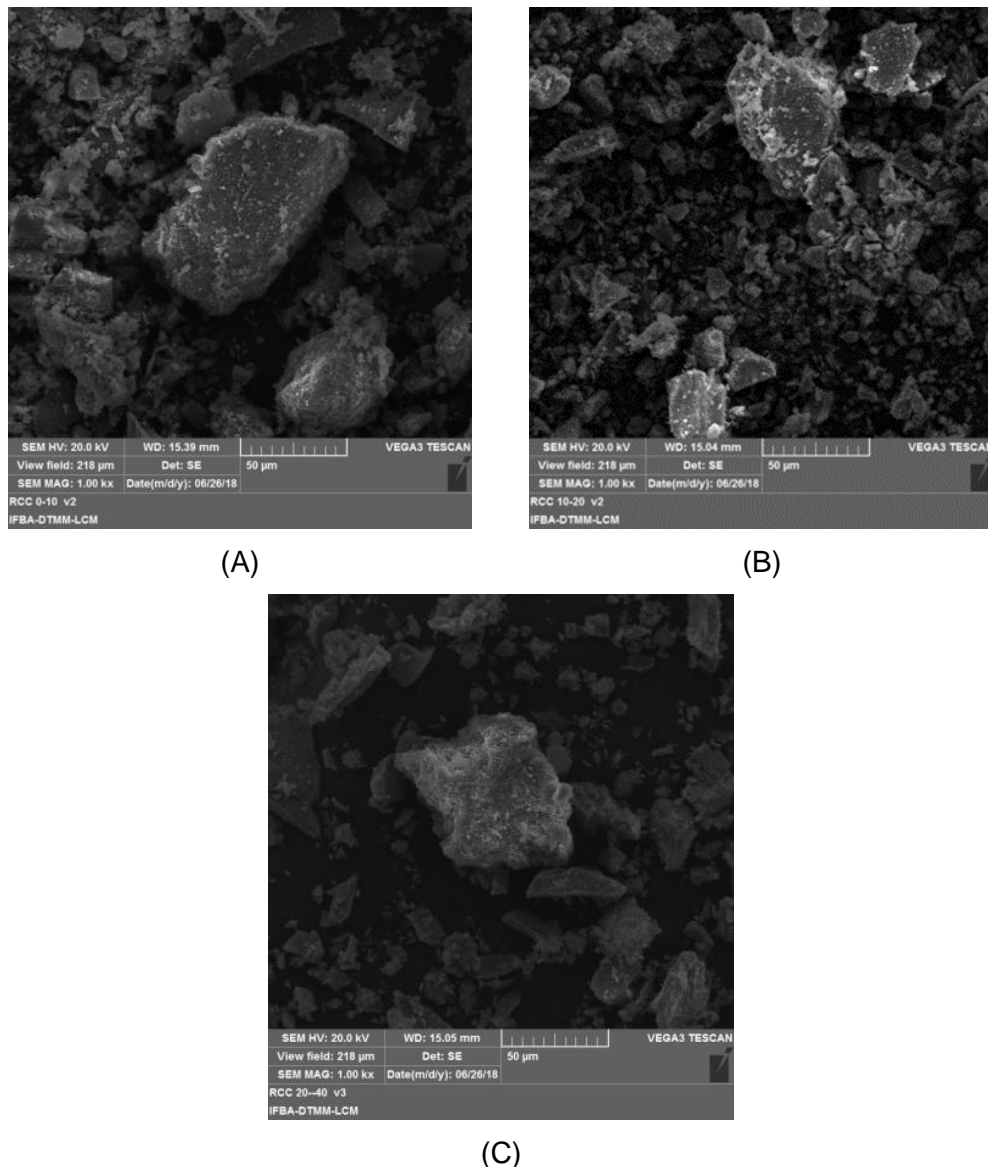
(C)



(D)

Fonte: A autora

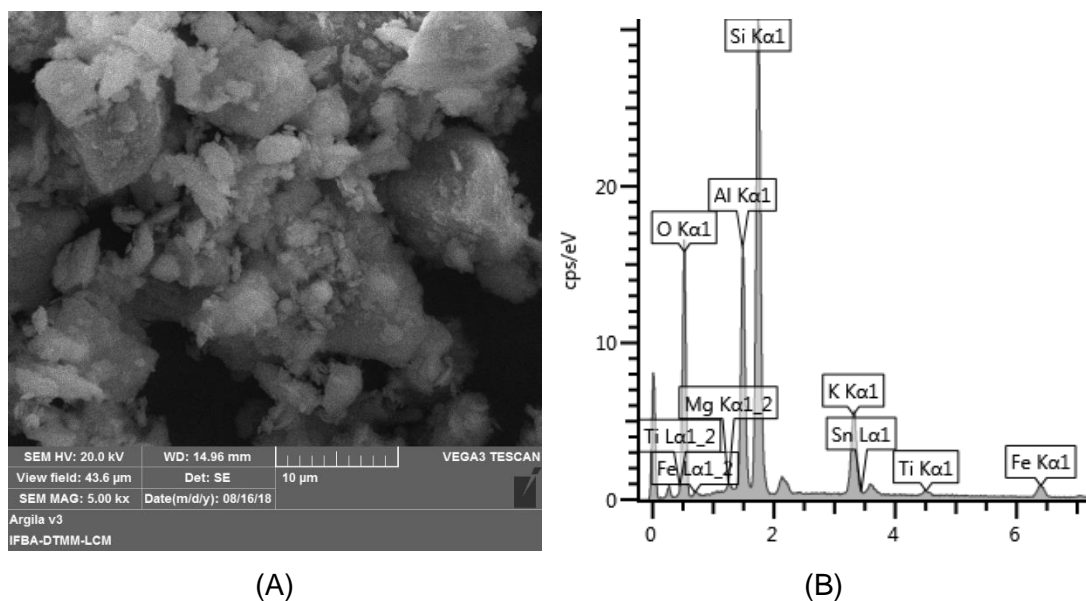
Figura 38 – Micrografias de amostras de RCC, obtidas por meio de MEV: (A) RCC₀₋₁₀, (B) RCC₁₀₋₂₀ e (C) RCC₂₀₋₄₀.



Fonte: A autora

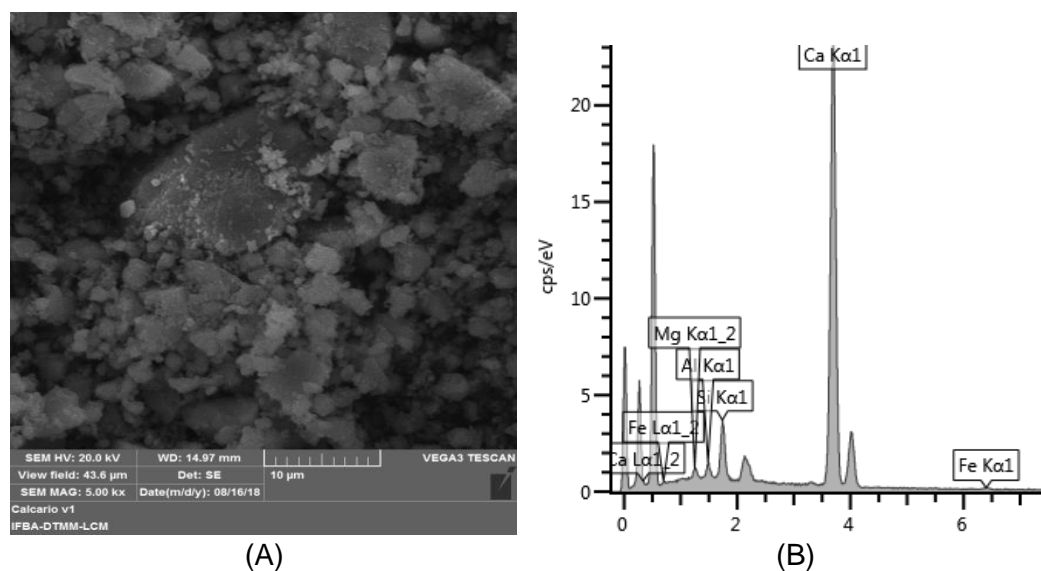
As morfologias da argila e do calcário também foram avaliadas por meio de MEV, respectivamente, conforme Figuras 39 e 40. Observa-se que os grãos de argila e de calcário apresentam formatos diferentes dos observados no RCC, o que pode gerar diferenças na velocidade das reações de clínquerização com a substituição desses materiais tradicionais pelo resíduo.

Figura 39 – (A) Micrografia eletrônica de varredura da argila, obtida com auxílio de detector SE e (B) composição química elemental (mapeamento), obtida por EDS.



Fonte: A autora

Figura 40 – (A) Micrografia eletrônica de varredura do calcário, obtida com auxílio de detector SE e (B) composição química elemental (mapeamento), obtida por EDS.



Fonte: A autora

Observa-se no mapeamento elemental (EDS) a presença dos principais elementos da argila (silício, alumínio e ferro) e do calcário (cálcio, silício, alumínio e ferro), além de outros elementos em menores proporções, como magnésio,

titânio, potássio e enxofre, também identificados na análise química obtida por FRX.

4.1.3 Caracterização química (FRX)

As composições químicas da argila, do calcário, do sulfato de cálcio e dos diferentes tipos de RCC são apresentadas nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 10 – Caracterização química, em óxidos, obtida por meio de FRX, para amostras de argila, calcário e sulfato de cálcio.

Material	Teores (%)									
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	Outros	PF
Argila	58,42	0,26	23,55	4,79	1,18	1,39	1,10	0,12	0,35	8,85
Calcário	10,92	44,04	3,20	1,28	2,13	0,58	0,18	0,10	0,08	37,50
Sulfato de cálcio	2,07	32,14	1,00	0,25	0,00	0,18	0,05	41,89	0,42	22,00

Fonte: A autora

Tabela 11 – Caracterização química, em óxidos, obtida por meio de FRX, para amostras de RCC.

Material	Teores (%)										
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Outros	PF
RCC-1	28,82	26,73	7,50	3,21	3,38	1,74	1,65	1,40	0,55	0,22	24,80
RCC-2	33,27	21,87	9,80	3,20	2,58	1,59	0,68	1,78	0,55	0,57	24,10
RCC-3	33,66	22,42	8,74	5,09	2,39	1,41	0,00	1,80	0,77	0,92	22,80
RCC-4	38,41	20,23	10,68	4,12	2,81	1,42	1,57	2,13	0,72	0,61	17,30
RCC ₀₋₁₀	39,02	17,22	13,76	4,49	2,81	1,00	0,83	2,23	0,79	0,60	17,25
RCC ₁₀₋₂₀	45,12	16,46	11,83	4,19	3,45	3,21	2,04	0,81	0,65	0,74	11,50
RCC ₂₀₋₄₀	42,45	17,50	11,67	4,03	3,44	2,82	1,98	0,86	0,60	0,75	13,90

Fonte: A autora

Entre os materiais utilizados na farinha, o calcário apresenta-se como a maior fonte de óxido de cálcio (44,04%). Por outro lado, as diversas amostras de RCC apresentam-se como uma fonte alternativa de cálcio, com teores de CaO entre 16,46 e 26,73%. O óxido de cálcio presente no RCC se constitui em uma fonte ambientalmente adequada, por não necessitar do processo de descarbonatação, com conseqüente geração de CO₂, tal como ocorre com o calcário, que apresenta uma perda ao fogo (PF) de cerca de 37,5%.

A maior fonte de sílica dentre as matérias-primas tradicionais é a argila (58,42%). Entretanto, os RCC também são uma fonte alternativa de sílica, contendo de 28,82 a 45,12%. Dessa forma, percebe-se que as amostras de RCC são fontes alternativas de cálcio e silício, podendo quimicamente substituir parte do sistema argila-calcário, matérias-primas tradicionalmente usadas na produção do cimento Portland.

A análise da caracterização química dos diferentes tipos de RCC (Tabela 11) mostra que os resíduos contêm, em maiores proporções, SiO₂, CaO, Al₂O₃ e Fe₂O₃, assim como observado em pesquisas anteriores que utilizaram resíduos de construção na produção de clínquer Portland (GALBENIS e TSIMAS, 2006; PUERTAS *et al.*, 2006; PUERTAS *et al.*, 2010; SCHOON *et al.*, 2015).

Entretanto, Galbenis e Tsimas (2006) utilizaram resíduos selecionados de concreto, contendo 46,19% de CaO, e resíduos de agregados e alvenarias, com 44,59% de SiO₂. Por outro lado, Puertas *et al.* (2006), que também tiveram os resíduos selecionados para uso na pesquisa, utilizaram resíduo cerâmico contendo 66% de SiO₂.

Observa-se, ainda, que os resíduos contêm de 0,55 a 0,79% de TiO₂, provavelmente proveniente dos agregados de rochas naturais misturados aos resíduos. Ma *et al.* (2009) verificaram que a presença de até 1% de dióxido de titânio na farinha acelera a velocidade das reações, resultando num efeito positivo sobre a formação de alita, proporcionando um aumento no tamanho de seus cristais. Além disso, a incorporação do TiO₂ contribui para o consumo da cal livre. Em outra pesquisa, Potgieter *et al.* (2002) concluíram que a incorporação de TiO₂

na mistura crua de clínquer não causou efeitos deletérios e confirmou sua atuação como mineralizante.

A presença de TiO_2 , nos teores de 1,2 a 1,8%, em RCC também foi constatada por Oliveira *et al.* (2020), que utilizaram a fração fina do resíduo de concreto como substituto ao cimento Portland na produção de argamassas e concretos. Os resíduos cerâmicos tratados por Puertas *et al.* (2010), para uso na produção de clínquer Portland, continham 0,57% de TiO_2 . Esses dados confirmam que é comum a presença de dióxido de titânio em baixas concentrações no RCC.

De acordo com a composição química apresentada na Tabela 11, destaca-se que os resíduos contêm até 2,04% de Na_2O , que pode ser considerado um elemento secundário na farinha uma vez que esse elemento não está presente nas matérias-primas tradicionais (Tabela 10). Além disso, os resíduos possuem teor de MgO variando entre 2,39 e 3,45%, diferentemente da argila e do calcário, que possuem 1,18 e 2,13%, respectivamente. Esses elementos menores afetam as reações químicas durante a clínquerização, a composição das fases e a microestrutura do clínquer, além de causarem efeitos no processo de hidratação do cimento (FAURE *et al.*, 2019). LI *et al.* (2014) observaram que MgO e SO_3 afetam a composição mineral do clínquer. O MgO aumentou a formação de C_3S ao diminuir sua temperatura de formação e ao acelerar as reações de clínquerização. Já o SO_3 dificultou a formação do C_3S , cuja temperatura de formação aumentou cerca de 100°C .

A presença de elementos menores em resíduos também foi percebida na pesquisa de Faure *et al.* (2019), que utilizaram sedimentos de barragem como matéria-prima para produzir clínquer. Ao utilizar sete tipos de resíduos finos de diferentes barragens, observaram a presença de teores de Na_2O variando de 0,27 a 0,94%.

Tem-se, ainda, que os resíduos com maior perda ao fogo são os que possuem as menores massas específicas (Tabela 8), provavelmente pela maior presença de matéria orgânica e de carbonatos.

O sulfato de cálcio é constituído predominantemente por CaO (32,14%) e SO_3 (41,89%) que, juntos, compõem aproximadamente 74% do material, além de elementos secundários, tais como sílica e alumina, em quantidade inferior. O

sulfato de cálcio foi acrescentado ao clínquer após moagem, não sendo calcinado ao final do processo de produção laboratorial de cimento Portland.

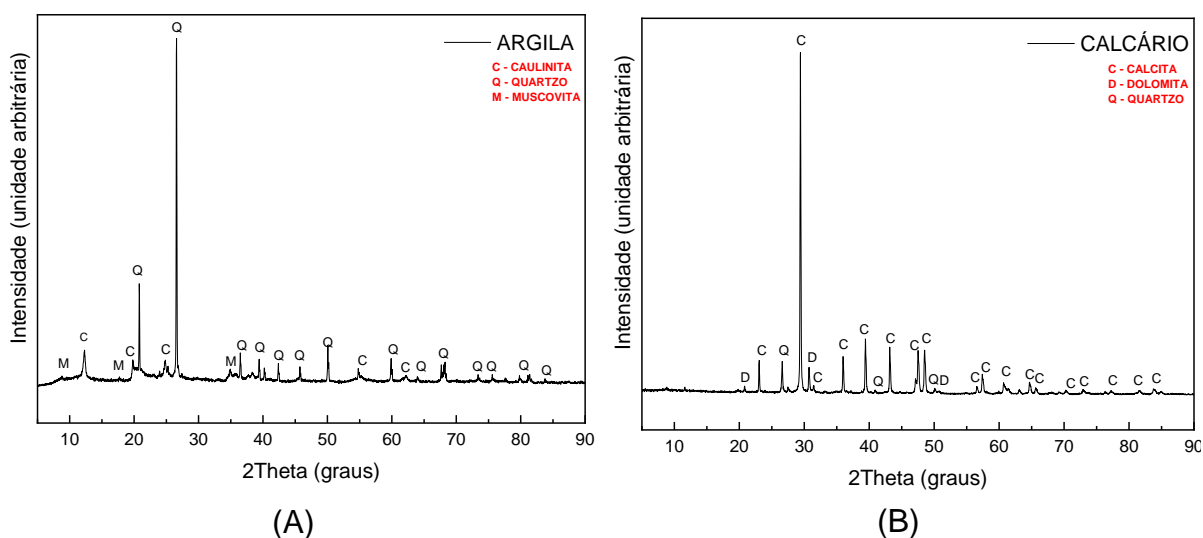
Os resultados da composição química do calcário, da argila e dos RCC via FRX possibilitaram a dosagem das farinhas, conforme explicitado anteriormente no capítulo 3, com uso das informações da composição, em óxidos, de cada matéria-prima participante das diferentes dosagens.

Assim, observa-se que os materiais utilizados como matéria-prima apresentaram composição química compatível à produção de cimento, contendo os principais componentes do clínquer (óxido de cálcio, sílica, alumina e óxido de ferro), fazendo com que a inserção de corretivos químicos (areia e minério de ferro) na composição da farinha não fosse necessária.

4.1.4 Caracterização mineralógica (DRX)

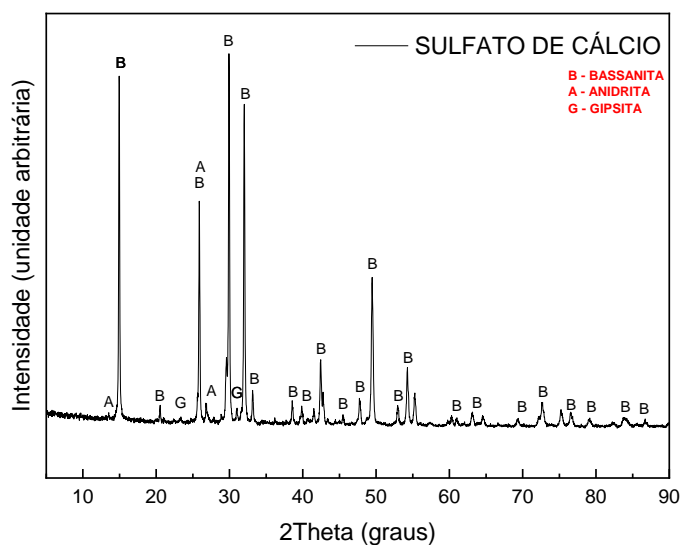
Tem-se nas Figuras 41 e 42 os difratogramas da argila, do calcário e do sulfato de cálcio, com as respectivas identificações de suas fases. Os resultados da avaliação quantitativa das fases cristalinas estão dispostos na Tabela 12.

Figura 41 – Difratogramas (A) da argila e (B) do calcário.



Fonte: A autora

Figura 42 – Difratoograma do sulfato de cálcio.



Fonte: A autora

Tabela 12 – Teores de fases cristalinas na argila, no calcário e no sulfato de cálcio, obtidos por difratometria, a partir do método de Rietveld.

Fases	Teores das fases cristalinas nas amostras (%)		
	Argila	Calcário	Sulfato de Cálcio
Caulinita	46,00	-	-
Muscovita	11,52	-	-
Quartzo	42,48	4,19	-
Calcita	-	92,33	-
Dolomita	-	3,48	-
Anidrita	-	-	6,36
Bassanita	-	-	87,34
Gipsita	-	-	6,30

Fonte: A autora

Observa-se que a argila é composta por caulinita $[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, quartzo (SiO_2) e muscovita ($\text{Al}_3\text{KSi}_3\text{O}_{12}$), nos teores de 46,0, 42,5 e 11,5%, respectivamente, e o calcário é fonte de calcita (CaCO_3), quartzo (SiO_2) e dolomita $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$, nos teores 92,3, 4,2 e 3,5%, respectivamente. A avaliação quantitativa das fases indicou que a maior fonte de sílica é a argila e que o calcário contribui com apenas 4,2% de sílica. Já o calcário aparece como a principal fonte

de cálcio, compondo o mineral calcita, conforme esperado e de acordo com os resultados da composição química por FRX.

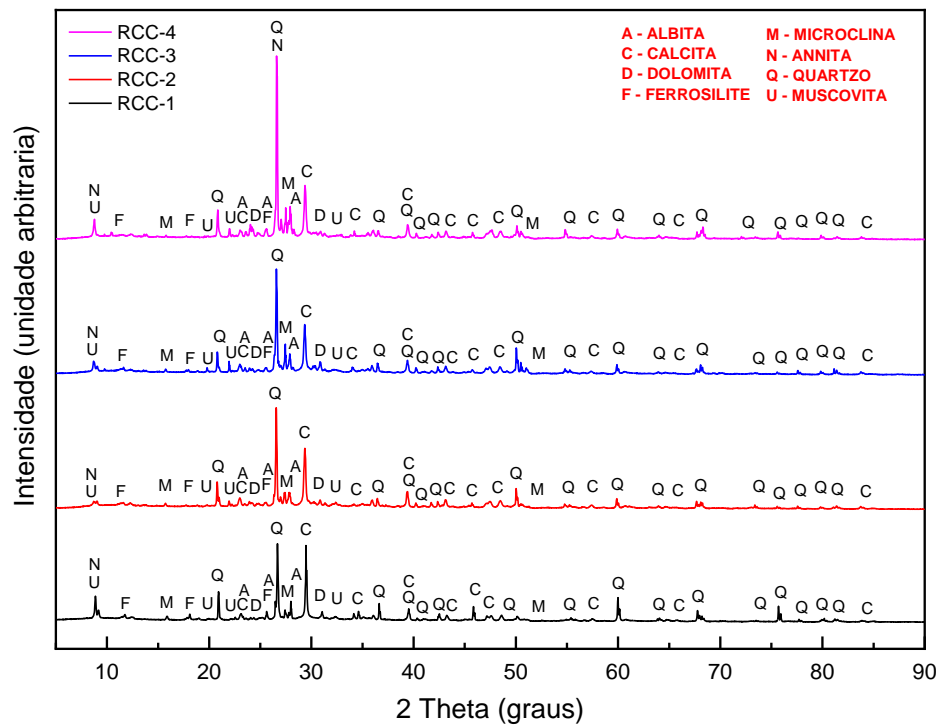
O sulfato de cálcio é constituído pelas fases cristalinas hemi-hidratada, bassanita $[\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$, no sistema monoclinico, desidratada, anidrita $[\text{Ca}(\text{SO}_4)]$ e di-hidratada com o cristal gipsita $[\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. A bassanita (sulfato de cálcio hemidratado) provavelmente foi originada pela desidratação da gipsita (sulfato de cálcio di-hidratado), na etapa de secagem em estufa a 105°C no laboratório. O sulfato de cálcio moído e passante na peneira de malha $75 \mu\text{m}$ foi adicionado aos cimentos experimentais no teor de 5% (GASTALDI *et al.*, 2015).

Os difratogramas das amostras de RCC investigadas estão apresentados nas Figuras 43 e 44, em que se observa que os resíduos contêm variadas fases cristalinas, compostas por cálcio, silício, alumínio e ferro, elementos importantes para a produção do clínquer Portland.

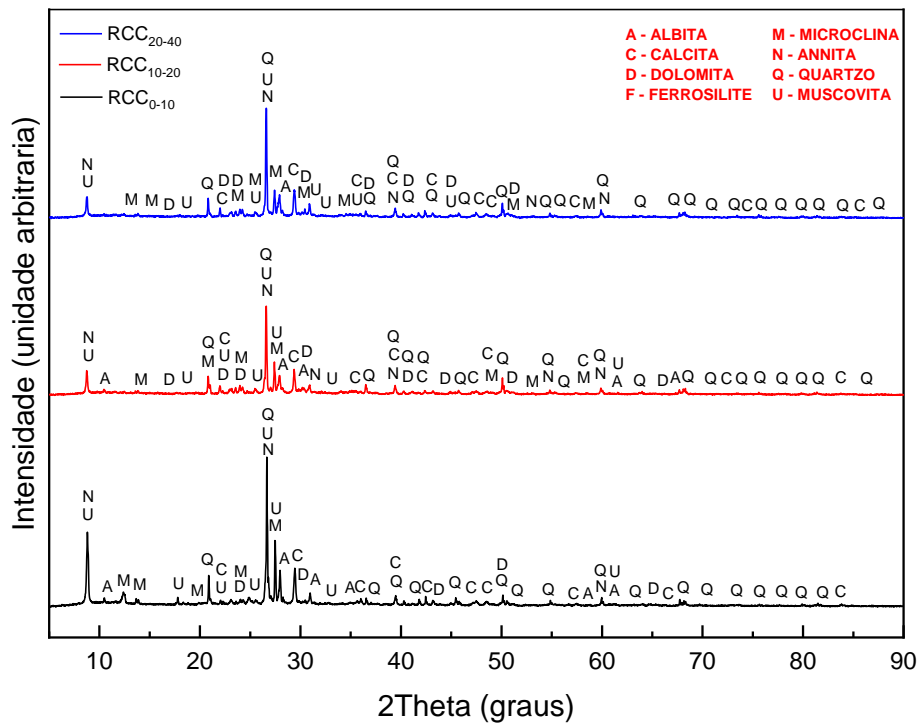
Os resultados da avaliação quantitativa das fases cristalinas de cada um dos tipos de RCC estão dispostos na Tabela 13. As diversas fases cristalinas existentes evidenciam o caráter heterogêneo dos RCC, compostos por materiais cimentícios hidratados (argamassas e concretos), blocos cerâmicos e de concreto, placas e telhas cerâmicas, argilominerais provenientes de solos, rochas ornamentais (granitos e mármore), agregados, além de pasta de cimento endurecida que fica aderida aos agregados, entre outros materiais.

Embora heterogêneos, os tipos de RCC-1 ao RCC-4 possuem fases cristalinas semelhantes, com variações nos teores. Entre estas fases destacam-se, principalmente, quartzo (SiO_2), calcita (CaCO_3), microclina (KAlSi_3O_8) e albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), em maiores proporções, além da presença minoritária das fases, annita $[\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, dolomita $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$, ferrosilite (FeSiO_3) e muscovita ($\text{Al}_3\text{KSi}_3\text{O}_{12}$). As fases cristalinas identificadas nas amostras de RCC₀₋₁₀, RCC₁₀₋₂₀ e RCC₂₀₋₄₀ são semelhantes aos demais RCC, entretanto, observa-se que para as diferentes frações estudadas os minerais encontram-se em diferentes quantidades, com maiores teores de muscovita, provavelmente de argilominerais.

Figura 43 – Difratomogramas dos RCC-1, RCC-2, RCC-3 e RCC-4.



Fonte: A autora

Figura 44 – Difratomogramas do RCC₀₋₁₀, RCC₁₀₋₂₀ e RCC₂₀₋₄₀.

Fonte: A autora

De forma comum, todos os tipos de RCC apresentaram predominância das fases cristalinas quartzo e calcita, mesma conclusão obtida nos estudos de Diliberto *et al.* (2017). O quartzo é um mineral abundante na natureza e presente nas rochas naturais. A calcita encontra-se nos RCC devido à presença de materiais cimentícios e, possivelmente, da cal.

Destaca-se a presença do feldspato albita em todos os RCC, provavelmente a partir de rochas, granitos e mármore da constituição dos resíduos, que fornecerá sódio à farinha, com consequentes efeitos na clínquerização. De acordo com a composição química apresentada na Tabela 11, os resíduos contêm de 0,68 a 2,04% de Na₂O

Tabela 13 – Teores de fases cristalinas e teor de amorfo nos diferentes RCC, obtidos por difratometria, a partir do método de Rietveld.

Fases	Teores das fases cristalinas nas amostras de RCC (%)						
	RCC-1	RCC-2	RCC-3	RCC-4	RCC ₀₋₁₀	RCC ₁₀₋₂₀	RCC ₂₀₋₄₀
Calcita	32,10	24,06	25,71	23,34	14,45	8,71	13,06
Quartzo	14,12	17,61	18,50	18,70	16,39	17,51	16,44
Microclina	5,88	8,90	10,33	8,49	8,30	12,85	13,00
Albita	5,95	5,57	9,15	9,26	10,22	13,31	10,97
Annita	5,83	2,90	1,68	2,98	4,02	4,78	4,61
Dolomita	3,85	5,08	2,24	2,45	3,67	7,79	6,54
Ferrosilite	1,96	1,29	0,60	0,74	0,29	0,50	0,55
Muscovita	1,22	1,59	2,50	2,14	9,07	7,44	7,23
Amorfo	29,10	33,00	29,30	31,90	33,60	27,10	27,60

Fonte: A autora

Vale ressaltar que a composição mineralógica do RCC é complexa, devido à grande variação de materiais e fases minerais componentes, além do teor de amorfo. Assim, a porcentagem de cada fase foi consequência da origem do RCC, ou seja, se os resíduos foram gerados a partir de material cimentício e de concreto tem-se uma maior composição de cálcio. Se os resíduos forem produzidos a partir de resíduo misto de alvenaria e agregados tem-se uma maior quantidade de quartzo (GALBENIS e TSIMAS, 2006).

4.1.5 Considerações acerca da caracterização dos resíduos de construção civil e seleção dos resíduos

No intuito de determinar as condições de composição limítrofes quanto à sua utilização na produção de clínquer, foram avaliados diferentes resíduos de construção civil, coletados e pertencentes a variados lotes produzidos pela UVR Grajau. Após a caracterização física, química, mineralógica e morfológica dos sete tipos de RCC, conforme atividades desenvolvidas na primeira etapa do programa experimental, os materiais selecionados para a produção das farinhas dos clínqueres foram os resíduos de construção civil denominados de RCC-1 e RCC-4 (por serem materiais com maior e menor teores dos principais compostos químicos, CaO e SiO₂, em relação aos RCC-2 e RCC-3) e, também, os resíduos denominados RCC₀₋₁₀, RCC₁₀₋₂₀ e RCC₂₀₋₄₀, totalizando, assim, cinco tipos de RCC a serem utilizados na produção dos clínqueres.

Os RCC analisados apresentaram potencial para uso como matéria-prima alternativa e sustentável para produção de clínquer de cimento Portland, por conter os principais elementos químicos necessários para sua produção, podendo substituir parte das matérias-primas convencionais.

A presença das fases cristalinas constatadas nos resíduos é mais um indicativo de que é possível, do ponto de vista químico-mineralógico, a substituição da argila pelos diferentes RCC, principalmente pela presença do quartzo e da muscovita, fases presentes na argila. A concentração de calcita, principal fase cristalina do calcário, mostra que o RCC também tem características que possibilitam a substituição de parte do calcário nas dosagens. Assim, essas fases encontradas nos diferentes RCC, contribuem de forma benéfica na constituição das farinhas para produção do clínquer.

Existem, na literatura, diversos trabalhos que tratam do reaproveitamento de RCC. No entanto, estes trabalhos costumam focar no reaproveitamento destes resíduos como agregados, substituindo areia e brita, ou estudos com resíduos selecionados, com uma composição específica para produção de clínquer ou adição para cimento, o que é quase impossível em uma situação real.

Nesta pesquisa os resíduos foram separados em diferentes granulometrias e sem qualquer distinção em relação à sua composição, isto é, são materiais oriundos de uma usina de tratamento de resíduos, da forma como o RCC é comercializado.

4.2 DOSAGEM, PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CLÍNQUERES PORTLAND CONTENDO RCC

4.2.1 Dosagem das farinhas de clínquer

De posse dos dados de caracterização das matérias-primas, foram realizadas as dosagens dos clínqueres experimentais, por meio de cálculos teóricos, utilizando os dados da composição química, expressa na forma de óxidos, obtidos via FRX, utilizando duas metodologias: i) uso de parâmetros químicos (FSC, MA, MS) que relacionam os óxidos dos quatro componentes principais (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) e ii) uso do Diagrama Ternário de Fases do sistema CaO - SiO₂ - Al₂O₃.

O FSC foi fixado em 98%, como já dito, tomando como base pesquisas anteriores (PUERTAS *et al.*, 2008; SCHOON *et al.*, 2012; MARIANI *et al.*, 2019), pois, se busca a produção dos clínqueres com maiores teores da fase alita, uma vez que, fixando-se o teor de cal livre (CaO) e com o incremento do FSC, tem-se um aumento da concentração desta fase, com diminuição do teor de belita. Com adoção de FSC fixo, os valores de MA e MS foram calculados em cada uma das dosagens.

A Tabela 14 contém as proporções entre as matérias-primas nas seis dosagens utilizadas, com diferentes teores de incorporação do RCC, que variaram de acordo com as características químicas de cada amostra do resíduo. Observa-se que foi possível a substituição total da argila por RCC, incorporando à mistura os teores de 9,1 a 14,3% do resíduo na farinha crua.

Assim, como o RCC estudado contém maior concentração dos elementos químicos Ca, Si, Al e Fe, que são importantes para a formação das fases cristalinas do clínquer Portland, sendo uma rica e importante fonte de CaO, em quantidades que variam de 17 a 27% na sua composição química (Tabela 11),

com a incorporação de RCC ao processo de produção do clínquer, é possível reduzir ou dispensar a necessidade de extração de argila, reincorporando estes resíduos à cadeia produtiva, oferecendo uma solução de destino adequado e sustentável. Além disso, observa-se que a incorporação do resíduo possibilitou a diminuição de até 8,1% de calcário na farinha, o que implica na redução do impacto ambiental por meio da diminuição na emissão CO₂.

Tabela 14 – Proporções das matérias-primas secas, em massa, utilizadas na composição das farinhas (F) precursoras para produção dos clínqueres experimentais, com FSC fixado em 98% e seus módulos químicos.

Identificação da Farinha	Matérias-Primas Secas (%)			Módulos Químicos		
	Calcário	Argila	RCC	FSC (%)	MS	MA
F-REF	93,20	6,80	-	98	2,35	2,88
F-RCC-1	85,71	-	14,29	98	2,36	2,63
F-RCC-4	89,53	-	10,47	98	2,52	2,56
F-RCC ₀₋₁₀	90,14	-	9,86	98	2,50	2,58
F-RCC ₁₀₋₂₀	90,90	-	9,10	98	2,50	2,45
F-RCC ₂₀₋₄₀	90,50	-	9,50	98	2,47	2,52

Fonte: A autora

Na decomposição do calcário, há uma perda de cerca de 44% de sua massa na forma de CO₂, sendo responsável por 60% das emissões na indústria cimenteira (SCRIVENER *et al.*, 2018). Assim, uma redução de 8,1% de calcário corresponde a uma redução de cerca de 4,9% nas emissões totais de CO₂ na produção do clínquer, além de reduzir a extração de argila virgem e de calcário.

A partir da análise da composição química e mineralógica dos RCC e das matérias-primas tradicionais (argila e calcário), foram estimadas as composições mineralógicas potenciais dos clínqueres que pudessem utilizar os diferentes tipos de RCC como matérias-primas, com base em suas fases principais (C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF), calculadas pelo método de Bogue (1929), e que estão apresentadas na Tabela 15. É possível verificar que, teoricamente, todos os clínqueres formariam a fase alita em teores superiores a 65%, teor suficiente para classificá-los como clínquer Portland (50 a 80% de alita) (SCRIVENER *et al.*, 2015). Assim,

os resultados indicam que os resíduos poderão cumprir de forma satisfatória a função de substituição de parte da mistura calcário-argila.

Tabela 15 – Composição mineralógica potencial dos clínqueres dosados por módulos químicos (FSC 98%), obtidas segundo método de Bogue.

Clínquer	Teores de Fases Estimadas (%)			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
CL-FSC-REF	66,88	11,72	14,15	7,25
CL-FSC-RCC-1	69,29	10,65	12,05	8,01
CL-FSC-RCC-4	68,95	10,86	12,57	7,62
CL-FSC-RCC ₀₋₁₀	67,57	11,31	13,48	7,56
CL-FSC-RCC ₁₀₋₂₀	69,16	10,89	12,49	7,49
CL-FSC-RCC ₂₀₋₄₀	68,95	10,91	12,61	7,53

Fonte: A autora

Ao analisar as proporções de fases estimadas, observa-se que todos os clínqueres experimentais com RCC apresentaram teor de alita superior ao observado no clínquer de referência. Teoricamente, os clínqueres com a maior quantidade de alita são o CL-FSC-RCC-1 e o CL-FSC-RCC₀₋₁₀. Do ponto de vista químico, esses dois tipos são os resíduos com maior percentual da fase calcita, disponibilizando assim, maior quantidade de cálcio para a formação das fases clínqueres.

Schoon *et al.* (2015) também utilizaram o método de Bogue para avaliar a composição potencial de clínqueres experimentais produzidos em laboratório, utilizando finos extraídos de concreto reciclado, incorporando de 2,11 a 14,88% do resíduo à farinha, obtendo de 61,79 a 66,97% de alita. A análise mineralógica dos clínqueres finais por DRX, com base no método de Rietveld, resultou nos teores de alita variando de 55,91 a 66,56%, sendo comparáveis aos teores calculados pelas equações de Bogue. Entretanto, os teores de belita calculados pelo método de Bogue (13,49 a 19,03%) apresentaram diferenças significativas em relação aos obtidos por DRX (15,81 a 26,25%).

Chotoli (2006) destaca que, apesar do cálculo de Bogue ser utilizado vastamente, devido à sua praticidade, rapidez de aplicação e por permitir uma estimativa dos teores de C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF potenciais de uma determinada farinha, este apresenta limitações quando aplicado em clínqueres comerciais. Isso se deve ao fato do cálculo de Bogue considerar um clínquer "ideal", ou seja, cuja composição foi obtida a partir de uma calcinação e resfriamento que possibilite uma perfeita combinação dos óxidos, com conseqüente equilíbrio entre o C_3S , o C_2S e a fase líquida, a fim de se obter compostos C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF na forma pura, e desprezando os elementos menores presentes (P_2O_5 , TiO_2 , MgO , Mn_2O_3 , K_2O , Na_2O e outros) (CHOTOLI, 2006).

As proporções dos materiais utilizados para a produção de clínqueres experimentais com a dosagem por meio do uso do Diagrama Ternário (DT) são apresentadas na Tabela 16. Foram feitas várias simulações em pontos diferentes do DT dentro da área do triângulo de composição ou de compatibilidade do cimento Portland, conforme Figura 45. Nessas simulações, buscou-se a possibilidade de maior incorporação dos resíduos e eliminação da necessidade de uso da argila. Da mesma forma que na dosagem via fixação do FSC em 98%, foi possível a completa substituição da argila pelos resíduos de construção civil, incorporando de 9,64 a 12,46% de RCC. Além disso, os cálculos permitiram a redução de até 5% de calcário, em relação ao clínquer de referência, para o grupo de dosagens via DT.

Tabela 16 – Proporções das matérias-primas secas, em massa, utilizadas na composição das farinhas (F) precursoras para produção dos clínqueres experimentais, com DT.

Identificação da Farinha	Matérias-Primas Secas (%)		
	Calcário	Argila	RCC
F-DT-REF	92,13	7,87	-
F-DT-RCC-1	87,54	-	12,46
F-DT-RCC-4	90,08	-	9,92
F-DT-RCC ₀₋₁₀	89,84	-	10,16
F-DT-RCC ₁₀₋₂₀	90,36	-	9,64
F-DT-RCC ₂₀₋₄₀	90,14	-	9,86

Fonte: A autora

Figura 45 – Área do triângulo de composição ou de compatibilidade do cimento Portland no Diagrama Ternário de Fases, visando a dosagem de clínqueres Portland contendo RCC em sua composição.



Fonte: A autora

O ponto D na Figura 45 indica o local dentro do triângulo de compatibilidade na qual as dosagens foram realizadas, tendo aproximadamente 69% de CaO, 22% de SiO₂ e 9% de Al₂O₃ somado ao Fe₂O₃. Esses percentuais sofreram variações de acordo com as composições químicas dos diferentes insumos. Para facilitar, foi utilizada uma planilha eletrônica para realização dos cálculos do método geométrico e matemático para formulação das farinhas considerando a contribuição de cada matéria-prima.

Dessa forma, concluiu-se a etapa de seleção dos RCC e dosagem dos clíngueres, que foi fundamental para definir a composição das farinhas com os teores máximos de substituição do sistema argila-calcário, mostrando o potencial de uso destes resíduos. Após a dosagem, as composições foram calcinadas, conforme metodologia apresentada no capítulo 3. Ao final, os cálculos com FSC 98 e com Diagrama de Fases Ternário do sistema CaO - SiO₂ - Al₂O₃ resultaram em doze dosagens de clíngueres experimentais.

Utilizando-se as doze diferentes proporções das matérias-primas, as farinhas dos clínqueres experimentais foram produzidas, seguindo o método descrito no capítulo 3. Para todas as farinhas, buscou-se seguir uma padronização de mistura, já que a homogeneidade bem como a finura dos materiais, além do MS, também, exerce um papel importante na queimabilidade, de forma a garantir uma maior superfície de contato e melhor distribuição entre as partículas e permitir que os constituintes das matérias-primas da farinha possam reagir adequadamente (CHOTOLI, 2006).

4.2.2 Análise Térmica (TG/DTG) das Matérias-Primas e das Farinhas

A análise térmica foi feita com as matérias-primas individualmente, bem como nas farinhas para produção dos clínqueres. Para a avaliação térmica das farinhas, optou-se por fazer a termogravimetria (TG/DTG) apenas com os clínqueres dosados pelo método dos módulos químicos (fixando-se o FSC), por ser essa a forma de dosagem mais usual na indústria cimenteira.

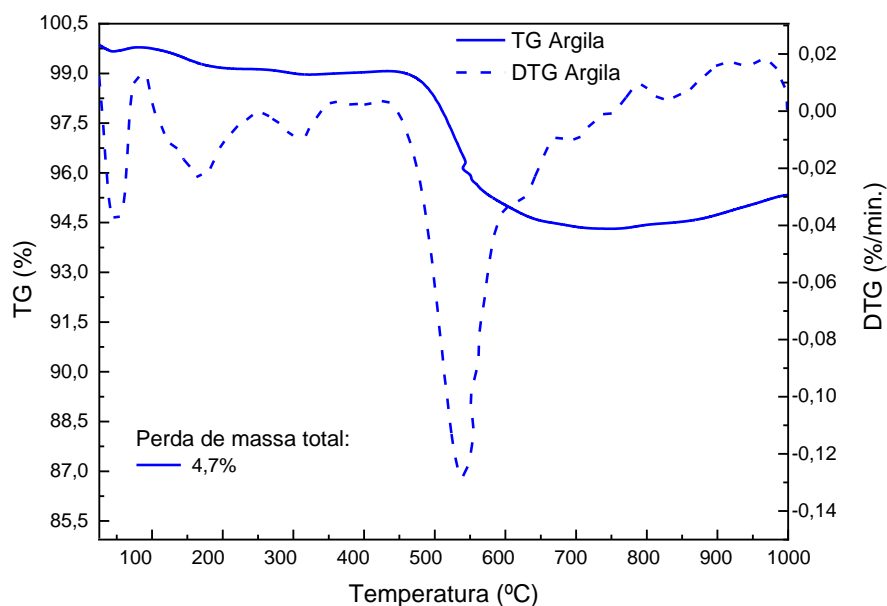
A caracterização termogravimétrica da argila está representada na Figura 46, onde é possível verificar uma perda de massa total igual 4,7%. Até a temperatura de 100°C, observa-se a existência de um pico no gráfico, representando uma pequena perda de água livre. O outro pico, com perda de massa até aproximadamente 250°C, é atribuído à água adsorvida na superfície e na região intercamadas de argilas expansivas (FERNANDEZ *et al.*, 2011).

A perda de massa na faixa de 250 a 350°C é devida à decomposição de oxi-hidróxidos de ferro (ALUJAS *et al.*, 2015), que são comumente precipitados ou adsorvidos na superfície de argilominerais. Os grupos de desidroxilação (remoção de OH⁻) podem ser observados na faixa de 350 a 900°C (ALUJAS *et al.*, 2015), faixa de temperatura onde há um maior pico, indicativo da quantidade de hidroxilos presentes na estrutura da amostra (FERNANDEZ *et al.*, 2011).

A partir dos resultados de termogravimetria-do calcário (Figura 47), percebe-se uma perda de massa total de 31,9%, com uma pequena perda de água livre até 100°C e outra perda de água até 250°C associada à água adsorvida, que juntas representam cerca de 0,7% de perda da massa da amostra. Uma maior

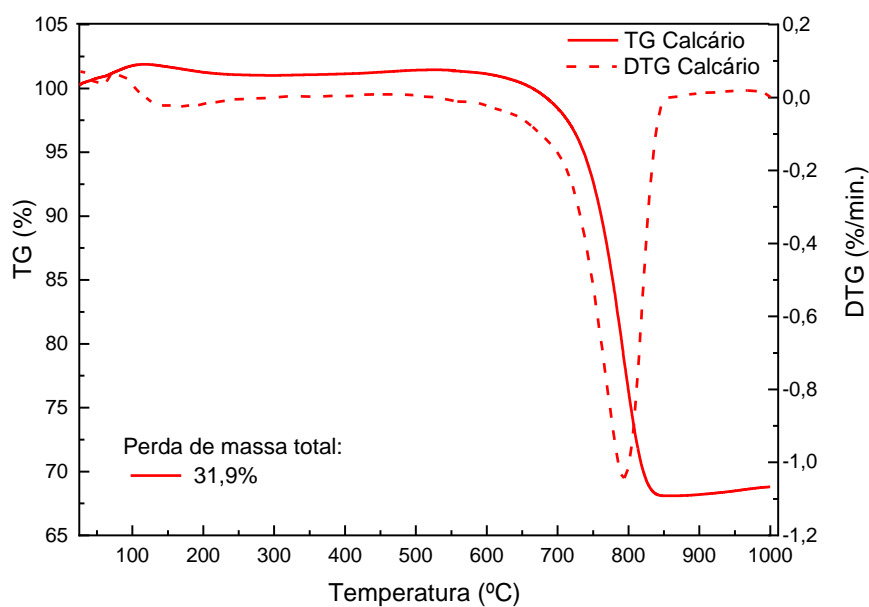
perda de massa entre 600 e 900°C, de 31,2%, na faixa de descarbonatação da calcita (CaCO_3), está associada à liberação de CO_2 (WINTER, 2012).

Figura 46 – Análise Termogravimétrica (TG/DTG) da argila.



Fonte: A autora

Figura 47 – Análise Termogravimétrica (TG/DTG) do calcário.



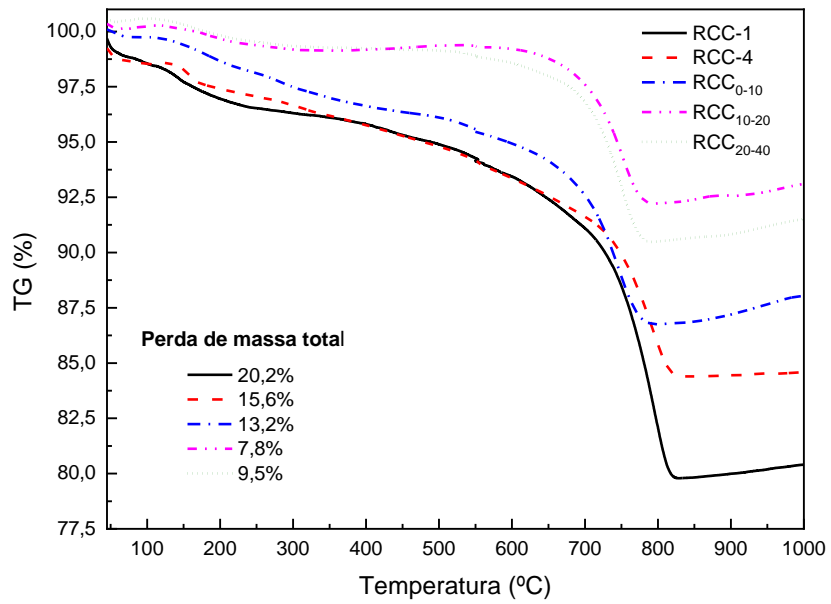
Fonte: A autora

Na Figura 48 apresentam-se as análises termogravimétricas dos RCC, sendo observados quatro fenômenos térmicos importantes: perda de umidade (água livre), perda de água proveniente dos produtos hidratados de materiais cimentícios presentes no RCC, perda associada à decomposição do hidróxido de cálcio e perda de massa relacionada ao processo de descarbonatação da calcita (BRANDŠTETR *et al.*, 1997; LOTHENBACH *et al.*, 2016; SCRIVENER *et al.*, 2018).

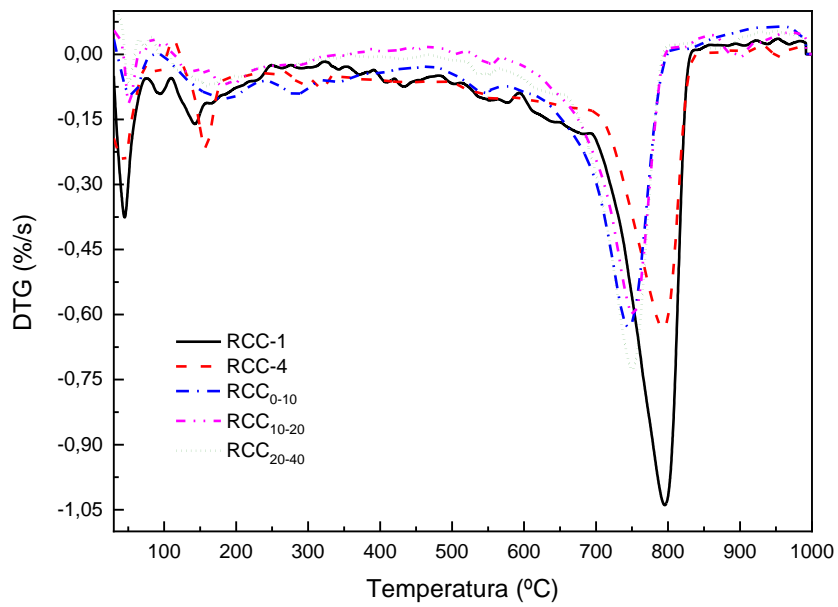
A Tabela 17 apresenta a quantificação das perdas de massa ocorridas nos principais eventos térmicos observados na Figura 48. Observa-se que a perda de massa devido à descarbonatação foi a mais representativa entre os diferentes fenômenos observados, com valores de 6,6 até 13,5%. Embora os diferentes RCC sejam fonte de CaO (de 16,5 a 28%), conforme apresentado na Tabela 11, uma parcela do material sofreu carbonatação durante o seu preparo com as atividades de britagem em moinho de mandíbulas.

O RCC-1 bem como o RCC-4 apresentaram a maior perda de massa total entre os resíduos, provavelmente por serem formados predominantemente de materiais residuais cimentícios e cerâmicos, contendo, assim, uma maior quantidade de produtos hidratados do cimento Portland, enquanto que os resíduos do tipo RCC₀₋₁₀, RCC₁₀₋₂₀ e RCC₂₀₋₄₀ possuem maior quantidade de agregados graúdos (brita) em sua composição. Resultados semelhantes foram encontrados em pesquisas utilizando finos extraídos de concreto reciclado como matéria-prima alternativa para a produção de clínquer de cimento Portland (SCHOON *et al.*, 2015). As análises mostram claramente que os resíduos apresentam perdas de massa devido à desidratação dos produtos de hidratação entre 100 e 600°C, bem como picos de descarbonatação em torno de 800°C. O comportamento térmico desses cinco tipos de resíduos via TG/DTG confirma os resultados obtidos nos ensaios de perda ao fogo, dispostos na Tabela 11.

Figura 48 – Análise Termogravimétrica (TG/DTG) do RCC-1, RCC-4, RCC₀₋₁₀, RCC₁₀₋₂₀ e RCC₂₀₋₄₀.



(A)



(B)

Fonte: A autora

Tabela 17 – Principais eventos identificados nos ensaios de termogravimetria nos RCC e suas respectivas perdas de massa.

Fenômeno	Eventos térmicos			
	Perda de umidade	Perda de água quimicamente combinada*	Decomposição do hidróxido de cálcio [Ca(OH) ₂]**	Descarbonatação (CaCO ₃)
Faixa de Temperatura	Até 100°C	100 - 350°C	400 - 600°C	600 - 900°C
Temperatura de pico	50°C	300°C	560°C	750°C
Identificação do resíduo	Perda de massa (%)			
RCC-1	1,47	2,43	2,32	13,48
RCC-4	1,48	2,34	2,35	8,95
RCC ₀₋₁₀	0,26	2,74	1,70	8,17
RCC ₁₀₋₂₀	0,24	0,62	0,20	6,62
RCC ₂₀₋₄₀	0,57	0,16	0,67	8,09

*Água dos produtos hidratados de materiais cimentícios presentes no RCC (C-S-H e etringita)

**Essa perda inclui uma pequena parcela de perda de massa decorrente do evento de desidroxilação de argilas contidas na parte fina do RCC

Fonte: A autora

Os resultados obtidos das perdas de massa relacionadas à portlandita e CaCO₃ foram utilizados para calcular suas quantidades reais nas amostras de RCC, bem como para calcular a quantidade real de CaO disponível para reações de clínquerização. A Tabela 18 mostra o teor de Ca(OH)₂ e CaCO₃ nas amostras RCC, com base nos resultados da TG.

A partir dos resultados apresentados na Figura 48 e na Tabela 18, é possível calcular o teor de CaO presente nas matérias-primas, a partir das fases Ca(OH)₂ e CaCO₃, comparando-os com os resultados obtidos por FRX (Tabela 11). O resíduo RCC-1, por exemplo, tem 24,35% de CaO, sendo 17,12% de CaCO₃ e 7,23% de portlandita. Da mesma forma, os resíduos RCC-4, RCC₀₋₁₀, RCC₁₀₋₂₀ e RCC₂₀₋₄₀ possuem teor de CaO igual a 18,71%, 15,69%, 9,05% e 12,38%, respectivamente. Os valores são comparáveis aos obtidos por FRX (Tabela 11).

Tabela 18 – Quantidade de Ca(OH)_2 e CaCO_3 disponíveis nas amostras RCC, obtidas de acordo com os resultados de TG/DTG.

Identificação do resíduo	Componentes (%)			
	Água livre	Água combinada*	Ca(OH)_2	CaCO_3
RCC-1	1,47	2,43	9,55	30,60
RCC-4	1,48	2,34	9,67	20,34
RCC ₀₋₁₀	0,26	2,74	7,00	18,57
RCC ₁₀₋₂₀	0,24	0,62	0,82	15,05
RCC ₂₀₋₄₀	0,57	0,16	2,76	18,39

* Água adsorvida do C-S-H e Etringita

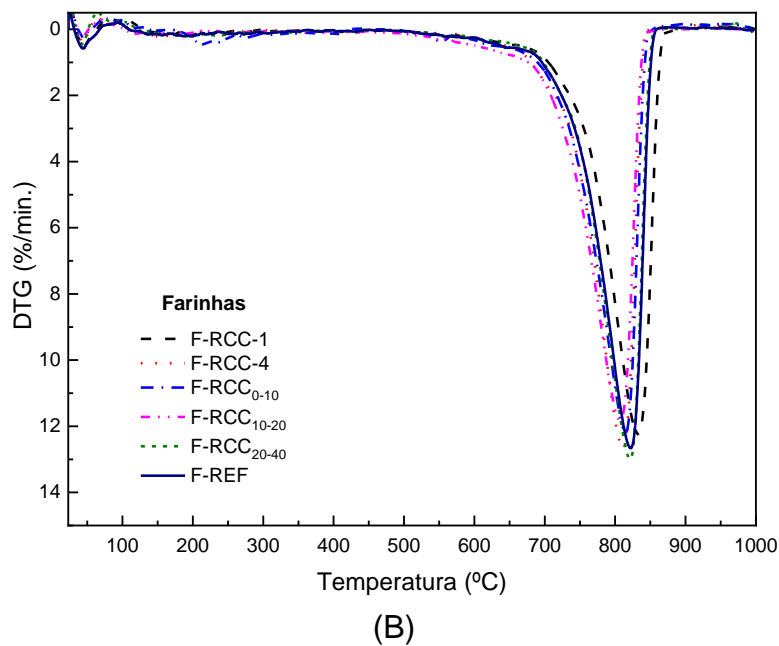
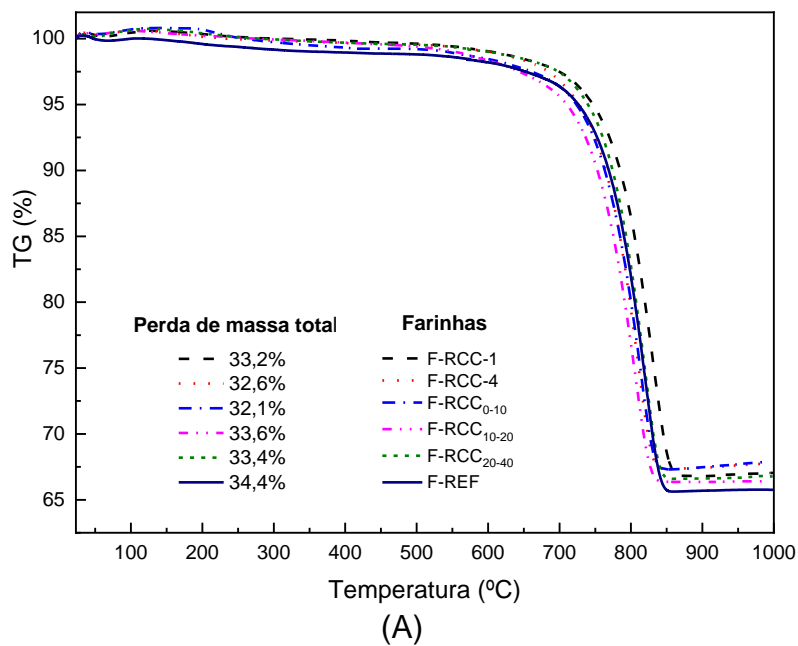
Fonte: A autora

As curvas termogravimétricas das farinhas cruas utilizadas para a produção dos diferentes clínqueres experimentais são apresentadas na Figura 49. A análise dessas curvas indica que nas seis farinhas experimentais aconteceram dois fenômenos térmicos importantes, com pequena perda de massa até 100°C, correspondente à perda de umidade, e uma perda de massa entre 600 e 900°C, faixa de temperatura em que ocorre o processo de descarbonatação do CaCO_3 , liberando CO_2 (BRANDŠTETR *et al.*, 1997).

Na Tabela 19 são quantificadas as perdas de massa ocorridas nos principais eventos termogravimétricos das farinhas observados na Figura 49. As maiores perdas de massa estão associadas às farinhas com maior quantidade de calcário, conforme Tabela 14. A maior perda de massa proveniente da descarbonatação, ou seja, a maior geração de CO_2 aconteceu na farinha de referência (F-REF), dosada com 93,2% de calcário e 6,8% de argila.

Dentre os clínqueres contendo RCC, a farinha que apresentou a menor incorporação de resíduo foi a F-RCC₁₀₋₂₀, com 9,1% de RCC (90,9% de calcário). Por outro lado, a farinha que apresentou a maior incorporação de RCC (14,3% de RCC com 85,7% de calcário) foi a F-RCC-1 que, conseqüentemente, liberou menor quantidade de CO_2 que a referência.

Figura 49 – Curvas Termogravimétricas (TG/DTG) nas farinhas dos clínqueres, dosados com base nos módulos químicos e FSC fixo em 98.



Fonte: A autora

Tabela 19 – Principais eventos identificados nos ensaios de termogravimetria nas farinhas e suas respectivas perdas de massa.

Fenômeno	Eventos térmicos			
	Perda de umidade	Perda de água combinada*	Decomposição do hidróxido de cálcio [Ca(OH) ₂]	Descarbonatação (CaCO ₃)
Faixa de Temperatura	Até 100°C	100 - 350°C	400 - 600°C	600 - 900°C
Temperatura de pico	50°C	300°C	560°C	850°C
Identificação da Farinha	Perda de massa nas farinhas (%)			
F-REF	0,16	1,44	0,00	32,80
F-RCC-1	0,47	0,00	0,13	32,60
F-RCC-4	0,57	0,11	0,12	31,80
F-RCC ₀₋₁₀	0,64	0,10	0,16	31,20
F-RCC ₁₀₋₂₀	0,57	0,12	0,51	32,40
F-RCC ₂₀₋₄₀	0,63	0,10	0,17	32,50

*Água dos produtos hidratados de materiais cimentícios presentes no RCC (C-S-H e etringita)

Fonte: A autora

Numa análise comparativa entre o comportamento térmico das diferentes farinhas, a menor perda de massa proveniente da descarbonatação ocorreu na mistura F-RCC₀₋₁₀, que perdeu cerca de 4,9% de massa em relação à farinha F-REF (31,2% versus 32,8%), sem considerar o gasto energético. Apesar de, teoricamente, a incorporação do RCC aumentar a presença de CaO dissociado do CO₂, dispensando a descarbonatação do calcário, destaca-se que a substituição completa da argila pelo resíduo adicionou à mistura um material carbonatado devido ao processo de britagem e moagem.

4.2.3 Avaliação da emissão de CO₂ durante a produção dos clínques

Utilizando as informações contidas na Tabela 19, é possível fazer uma estimativa da emissão de CO₂ por tonelada de clínquer produzido: para cada tonelada da farinha de referência produzida são gerados 328 kg de CO₂, sem considerar a geração decorrente do consumo energético, com produção de 656

kg de clínquer ao final do processo (considerando perda total de 34,4% durante a calcinação). Tem-se, assim, a relação de 1:2 (CO₂/clínquer), ou seja, 500 kg de CO₂ por tonelada de clínquer produzido.

De forma semelhante, tem-se uma geração de 312 Kg de CO₂ para cada 679 Kg de clínquer produzido na mistura CL-RCC₀₋₁₀, isto é, 459,5 Kg de CO₂ por tonelada de clínquer produzido. Um resumo dessa análise é apresentado na Tabela 20, a qual mostra que todos os clínqueres com incorporação de RCC emitem menos CO₂ que o clínquer de referência, produzido apenas com calcário e argila, com valores de redução variando de 2,4 a 8,1%.

Resultado semelhante foi obtido com a incorporação de 14,88% dos resíduos gerados a partir de finos extraídos de concreto reciclado, substituindo completamente a argila e reduzindo a quantidade de calcário na farinha (SCHOON *et al.*, 2015). O estudo apontou uma redução de aproximadamente 11% na geração de CO₂, em comparação com a referência. No entanto, nenhuma análise foi feita com relação à redução da geração de CO₂ por tonelada de clínquer produzido com os resíduos estudados.

Tabela 20 – Estimativa da quantidade de CO₂ gerado por tonelada de farinha e de clínquer produzido, para a referência e misturas contendo RCC.

Nomenclatura do clínquer	Perda por descarbonatação (%)	Emissão de CO ₂ /t de farinha (kg)	Emissão de CO ₂ /t de clínquer (kg)	Redução da emissão de CO ₂ /t de farinha (%)	Redução da emissão de CO ₂ /t de clínquer (%)
CL-FSC-REF	32,8	328	500,0	-	-
CL-FSC-RCC-1	32,6	326	488,0	0,6%	2,4%
CL-FSC-RCC-4	31,8	318	471,8	3,0%	5,6%
CL-FSC-RCC ₀₋₁₀	31,2	312	459,5	4,9%	8,1%
CL-FSC-RCC ₁₀₋₂₀	32,4	324	488,0	1,2%	2,4%
CL-FSC-RCC ₂₀₋₄₀	32,5	325	488,0	0,9%	2,4%

Fonte: A autora

Em outros estudos com uso de resíduo de construção na produção de clínquer os autores afirmam a diminuição na geração de CO₂, porém não apresentam dados sobre a redução. Galbenis e Tsimas (2006) utilizaram amostras

de resíduos de construção e demolições formadas a partir de agregados de concreto reciclado, cuja composição química continha 46% de CaO, e de agregados de alvenaria reciclados, com 27% de CaO e 44% de SiO₂. Os autores observaram que o uso de agregados reciclados melhorou a queimabilidade da farinha. Puertas et al. (2008) utilizaram resíduos de revestimento (cerâmica vermelha e cerâmica branca), que continham aproximadamente 62% de SiO₂ e 6% de CaO, substituindo parcialmente o calcário e a argila na produção do clínquer Portland. As farinhas com os resíduos exibiram maior queimabilidade que a mistura tradicional, quando o tamanho de partícula do resíduo cerâmico era inferior a 90 µm. Os autores afirmam que a substituição proporcionou redução na geração de CO₂, pois esses resíduos eram uma fonte de CO₂ dissociada do CaO, eliminando a descarbonatação do calcário durante o processo de calcinação na produção do clínquer.

O uso de rejeitos de minério de ferro como matéria-prima na produção de clínquer de cimento Portland também foi estudado (LUO *et al.*, 2016). O resíduo foi capaz de substituir completamente a argila. Como o resíduo possuía 12,41% de CaO, a substituição proporcionou uma redução na quantidade de calcário, no entanto, nenhuma análise da redução na geração de CO₂ foi feita.

Em estudos desenvolvidos por Ren *et al.* (2020), o cimento sulfoaluminato de cálcio foi produzido usando 100% de resíduos sólidos industriais (lama vermelha, resíduos de escória de cálcio-alumínio, gesso de dessulfuração de gases de combustão e cinzas de carvão) e concluíram que foram emitidas 340 kg de CO₂. Entretanto, esse tipo de cimento ainda não tem a utilização no setor da construção como o cimento Portland.

Mariani *et al.* (2019) incorporaram o resíduo de minério não reagido (MNR), um resíduo gerado durante a produção de dióxido de titânio (TiO₂), na farinha de clínquer. Para produzir o pigmento à base de TiO₂, uma mistura contendo escória de titânio sofre ataque químico com ácido sulfúrico (H₂SO₄). Nessa etapa conhecida como sulfatação, um percentual da mistura não reage, tornando-se um resíduo do processo. Com a incorporação de 0,5%, 1,0% e 2,0% de TiO₂, a quantidade de CO₂ liberada durante a calcinação é reduzida em cerca de 0,18%, 3,33% e 4,99% por tonelada de clínquer, respectivamente, em relação ao clínquer de referência. Essa redução ocorre devido à diminuição da quantidade de calcário

utilizado nas farinhas com MNR, uma vez que o resíduo possui sulfato de cálcio em sua composição, reduzindo, portanto, o teor de carbonato de cálcio na mistura.

Como o setor da construção precisa crescer para atender à demanda de países em desenvolvimento e de baixa renda, a geração de resíduos da construção (RCC) bem como a produção de cimento acompanharão esse crescimento. Assim, a incorporação de RCC em teores de até 14% na produção do clínquer Portland reduzirá o impacto da construção civil, uma vez que este resíduo poderá voltar à cadeia produtiva em uma finalidade técnica e ambientalmente adequada.

Cerca de 40% das emissões totais de CO₂ na produção de cimento estão associadas à combustão de combustíveis fósseis e 60% estão associadas à decomposição do calcário durante a calcinação (SCRIVENER *et al.*, 2018). Assim, uma redução de cerca de 8,1% na emissão de CO₂ provenientes das matérias-primas representa uma redução de cerca de 4,9% nas emissões totais de CO₂ na produção do cimento. Além disso, o uso do RCC como matéria-prima alternativa reduz a necessidade de extração de argila e calcário.

4.2.4 Caracterização dos clínqueres Portland

Para cada uma das doze diferentes proporções de matérias-primas utilizadas, ou seja, doze tipos diferentes de clínqueres, foi realizada a calcinação, seguindo quatro diferentes rotinas de queima, conforme metodologia descrita no Capítulo 3. Assim, foram produzidos quarenta e oito diferentes clínqueres experimentais, com diferentes temperaturas de queima, em dois tipos de forno.

Cada tipo de clínquer foi avaliado quanto à composição química e mineralógica a fim de se verificar a formação das fases. Ao final, os resultados foram comparados, para a seleção dos clínqueres que seriam utilizados para a produção dos cimentos Portland.

4.2.4.1 Caracterização química

Das doze farinhas produzidas (seis dosadas por módulos químicos e seis dosadas a partir do diagrama ternário) optou-se por realizar essa avaliação

apenas nos clínqueres cujas farinhas foram dosadas através dos módulos químicos (CL-FSC), as quais foram avaliadas quimicamente (FRX). Também, foram realizadas análises no clínquer industrial, utilizado como referência.

A Tabela 21 apresenta os resultados da composição química dos clínqueres experimentais, sendo possível verificar que todos apresentam teores de CaO superiores a 63%, para um FSC de 98%. Pode-se observar que óxidos típicos, como CaO, estão presentes em concentrações semelhantes às observadas no clínquer Portland industrial.

Tabela 21 – Composições químicas, em óxidos, dos clínqueres dosados por módulos químicos e do clínquer industrial, obtidas por FRX.

Nomenclatura do Clínquer	Teores (%)									
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Outros
CL-FSC-REF	67,01	19,46	5,24	2,24	3,50	1,20	0,00	0,80	0,31	0,24
CL-FSC-RCC-1	63,64	20,98	5,83	2,09	3,80	1,55	0,60	0,98	0,27	0,26
CL-FSC-RCC-4	65,39	19,66	5,29	2,10	3,50	1,45	1,00	0,99	0,32	0,30
CL-FSC-RCC ₀₋₁₀	64,84	20,70	5,72	2,15	3,70	1,16	0,40	0,72	0,34	0,27
CL-FSC-RCC ₁₀₋₂₀	66,16	19,46	5,20	2,16	3,50	1,27	0,80	0,89	0,29	0,27
CL-FSC-RCC ₂₀₋₄₀	64,74	20,44	5,51	2,07	3,80	1,28	0,70	0,90	0,29	0,27
CL-Industrial	65,90	18,06	3,89	3,26	4,20	2,09	0,00	1,88	0,20	0,52

Fonte: A autora

Observa-se, ainda, que os teores de SiO₂, Al₂O₃ e TiO₂ foram significativamente superiores nos clínqueres contendo RCC, em comparação ao observado no clínquer industrial, que não apresentou Na₂O, da mesma forma que o CL-FSC-REF. Assim, o Módulo de Alumina (MA), relação entre os materiais fundentes, está em torno de 1,19 no clínquer industrial e variando de 2,34 até 2,79 nos clínqueres experimentais. Segundo Winter (2012), valores mais baixos de MA proporcionam uma menor viscosidade da fase líquida, sendo que, para valores elevados de MA, observa-se um aumento na proporção da fase C₃A e na viscosidade da fase líquida, dificultando a cinética das reações químicas.

Por outro lado, a composição química do clínquer industrial indicou teores maiores de K₂O, SO₃, Fe₂O₃ e MgO em relação aos clínqueres com RCC. A

presença de óxido de ferro trivalente nos clínqueres industriais, em quantidades superiores às observados nos clínqueres experimentais já era esperada, uma vez que a cimenteira produtora do clínquer industrial utiliza minério de ferro como material mineralizante, auxiliando na formação da fase líquida (TAYLOR, 1997; KOLOVOS *et al.*, 2001).

Uma vez que a clinquerização termina com um resfriamento rápido, onde os íons estranhos se redistribuem entre as fases do clínquer, o que influencia a mineralogia e microestrutura dos clínqueres finais, bem como seu comportamento de hidratação (SEGATA *et al.*, 2019).

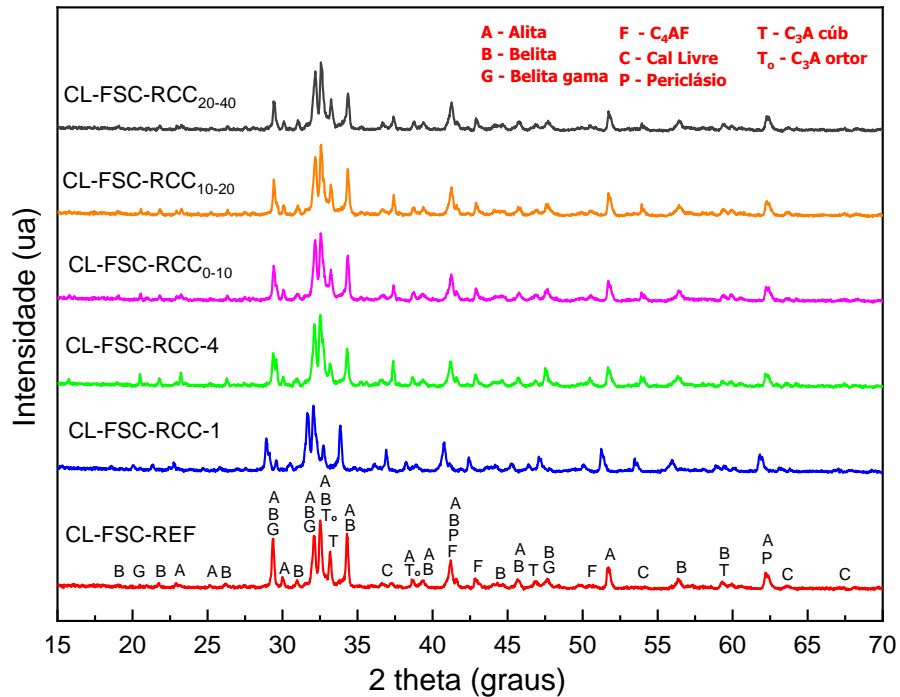
Elementos secundários são incorporados preferencialmente por fases menores, como periclásio. Por outro lado, a taxa de crescimento das fases alita e belita é significativamente afetada pela natureza e combinação de óxidos menores. A combinação de MgO e Na₂O fornecem uma taxa de formação de C₃S mais rápida em temperaturas acima de 1177°C, enquanto que a combinação de Na₂O e SO₃ aumentam o teor de C₂S (SEGATA *et al.*, 2019).

Os efeitos dos diferentes teores de elementos menores na composição química dos clínqueres experimentais com incorporação do RCC após a clinquerização foram avaliados por meio da formação das fases, através da avaliação quantitativa pelo método Rietveld.

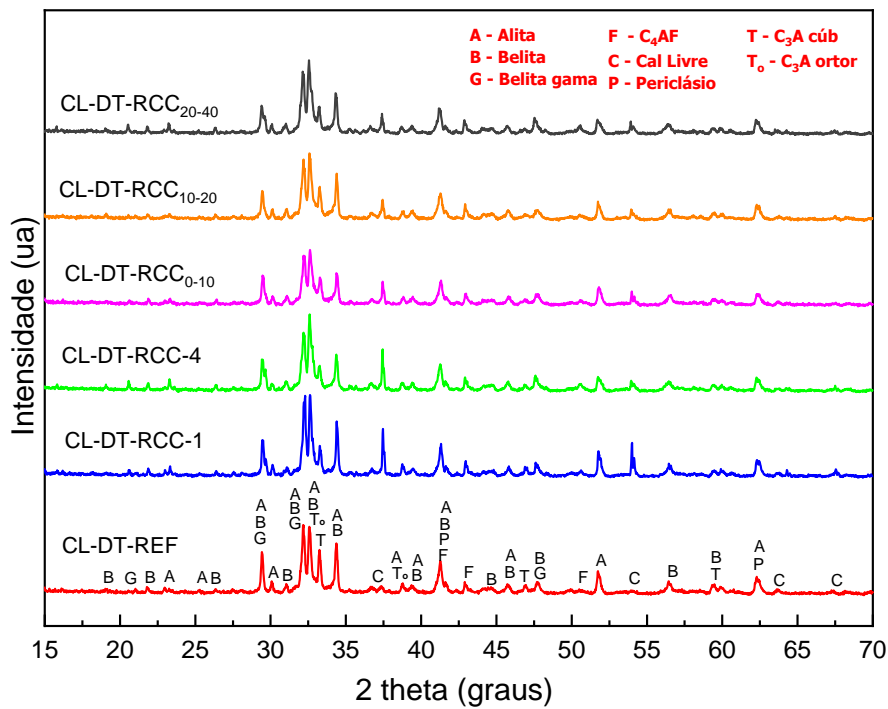
4.2.4.2 Análise mineralógica dos clínqueres experimentais produzidos a 1340°C com forno Link Elektro Therm, com taxa de resfriamento de 53°C/min.

Os clínqueres produzidos foram triturados em almofariz de ágata e passados na peneira de malha 75 µm, sendo submetidos aos ensaios de Difractometria de Raios X (DRX) para avaliação e quantificação (método de Rietveld) das fases mineralógicas cristalinas formadas. A Figura 50 apresenta os difratogramas dos clínqueres que foram calcinados a 1340°C utilizando o forno Link Elektro Therm, sendo essa a temperatura máxima de trabalho deste forno. Embora esta temperatura seja inferior à temperatura usual de calcinação dos clínqueres industriais, os resultados mostram que as principais fases do clínquer (C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF) foram formadas, a partir da adoção da dosagem com FSC 98 e com auxílio do Diagrama Ternário (DT).

Figura 50 – Difrátogramas dos clínqueres de referência e contendo diferentes tipos de RCC, dosados com base (A) nos módulos químicos e fixando o FSC em 98, e (B) no Diagrama Ternário de Fases, calcinados à 1340°C com taxa de resfriamento de 53°C/min.



(A)



(B)

Fonte: A autora

Outro aspecto a ser considerado foi a realização de resfriamento sem a retirada dos clínqueres experimentais do interior do forno, pela dificuldade operacional em fazer sua retirada, o que pode afetar diretamente na formação das fases dos clínqueres. Esse mesmo procedimento foi adotado por Gomes *et al.* (2019), que produziram clínquer Portland utilizando finos de rochas graníticas (FRG), adotando o FSC fixado em 98% e incorporação do FRG em substituição à argila nos teores de 25, 50, 75 e 100%, em peso, e por Mariani *et al.* (2019), que também adotaram FSC de 98% ao produzir clínqueres com o minério não-reagido (MNR), resíduo com elevado teor de dióxido de titânio (TiO_2). Em ambos os estudos, foram obtidos teores de alita superiores aos observados nos clínqueres de referência.

Além das fases desejadas, observa-se a formação da fase belita gama (γ - C_2S). Sabe-se que a belita possui seis polimorfos (γ , β , α_L , α_H , α e x), em ordem de estabilidade à temperatura crescente, sendo o polimorfo β - C_2S o predominante nos clínqueres industriais (TAYLOR, 1997; LINK *et al.*, 2015).

Quando ainda resfriando, β se transforma em γ , que é o polimorfo mais estável a temperaturas mais baixas e é indesejado no cimento, pois, possui menor reatividade com a água, tendo hidratação lenta e, conseqüentemente, proporcionando uma menor resistência em idades iniciais. Isso acontece porque a transformação polimórfica de β - C_2S em γ - C_2S leva a um aumento no volume molar do silicato, aumentando as dimensões (a, b e c) da célula unitária, o que pode causar um efeito conhecido como “*dusting*” (pulverização), de forma que o clínquer se transforme espontaneamente em pó enquanto está resfriando (KIHARA e UCHIKAWA, 1986), conforme Figura 51.

Além da identificação da fase γ - C_2S , a análise visual dos clínqueres após queima evidenciou a ocorrência do efeito “*dusting*”, conforme observado na Figura 51. Com essa característica, esses clínqueres estavam bastante frágeis, se desmanchando e com grande facilidade de moagem. Esse mesmo comportamento foi observado na pesquisa de Gastaldi *et al.* (2015), ao produzirem clínqueres com resíduos de cimento hidratado extraídos de finos de concreto reciclado, nos teores de 30 e 55% em massa na mistura bruta. Os pesquisadores

relataram que durante o resfriamento ocorreu a transição polimórfica $\beta \rightarrow \gamma$, podendo ser verificada até a olho nu. A mudança de volume que ocorre durante essa transição causa a ruptura dos grãos de clínquer e uma pulverização parcial rápida. Um resfriamento mais rápido, provavelmente, poderia evitar que a transição ocorresse e até aumentaria a quantidade de $C_2S-\beta$ (GASTALDI *et al.*, 2015).

Figura 51 – Efeito “*dusting*” nos clínqueres calcinados à 1340°C e resfriados a 53°C/min.



Fonte: A autora

Andrade *et al.* (2011) estudaram a influência da presença de enxofre na mineralogia do clínquer, com amostras de C_2S feitas a partir de reagentes de alta pureza com adição de enxofre (como $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), com teores de SO_3 de 0,23%; 1,39%; 2,77%; 4,60% e 9,71%, em massa. Concluíram que o enxofre estabiliza a fase $\beta-C_2S$ e evita a formação de $\gamma-C_2S$, pois, a liberação de SO_3 em temperaturas mais elevadas (acima de 1000°C) é condição que impede um elevado grau de incorporação nos silicatos de cálcio já cristalizados. Nos estudos destes pesquisadores, para teores de enxofre superiores a 2,77% não se observou a formação de $\gamma-C_2S$.

O maior teor de SO_3 identificado nas farinhas estudadas foi obtido na dosagem com incorporação do RCC_{10-20} , resíduo que contém 3,21% de SO_3 , de acordo com a composição química disposta na Tabela 11, resultando em um teor total de 0,38% de SO_3 , uma vez que a $F-FSC-RCC_{10-20}$ incorporou 9,1% desse resíduo.

Dessa forma, de acordo com a análise de Andrade *et al.* (2011), esse baixo teor de SO_3 não é capaz de evitar a formação de $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, justificando o fenômeno observado nos clínqueres ilustrados na Figura 51.

Os resultados da avaliação quantitativa nos clínqueres experimentais, pelo método de Rietveld, estão apresentados na Tabela 22. Percebe-se que a fase alita está presente em maior quantidade em todos os clínqueres produzidos. Essa fase deve ser o constituinte majoritário do clínquer, pois, é a partir de sua hidratação que são formados os silicatos hidratados, conferindo ao cimento Portland parcela significativa de sua resistência mecânica.

Tabela 22 – Teores de fases cristalinas nos clínqueres experimentais obtidos à 1340°C no forno Link Elektro Therm, com taxa de resfriamento de 53°C/min, por meio do método de Rietveld.

Nomenclatura do Clínquer	Teor de Fases (%)								Indicadores*		
	C_3S	C_2S	$\gamma\text{-C}_2\text{S}$	C_3A cúb	C_3A ort	C_4AF	CaO	MgO	GOF	R_{exp}	R_{wp}
CL-DT-REF	50,67	29,74	2,28	9,67	1,10	3,75	0,31	2,48	1,16	7,87	9,12
CL-DT-RCC-1	49,38	25,69	7,81	5,95	0,60	2,60	4,83	3,14	1,21	8,04	9,74
CL-DT-RCC-4	37,35	31,61	12,80	6,57	1,91	3,09	3,51	3,16	1,18	8,26	9,78
CL-DT-RCC ₀₋₁₀	40,75	32,46	6,66	8,22	1,85	3,80	3,06	3,20	1,17	8,24	9,61
CL-DT-RCC ₁₀₋₂₀	49,50	30,74	4,04	6,86	1,02	2,96	1,90	2,98	1,19	8,26	9,84
CL-DT-RCC ₂₀₋₄₀	46,72	26,31	12,08	5,21	0,93	3,77	2,02	2,96	1,17	8,22	9,60
CL-FSC-REF	45,99	31,05	9,80	6,50	0,86	2,69	0,17	2,94	1,18	8,05	9,51
CL-FSC-RCC-1	42,26	28,01	12,88	6,13	1,01	2,91	2,95	3,85	1,19	8,03	9,52
CL-FSC-RCC-4	44,05	25,11	16,03	5,64	0,25	3,09	2,77	3,06	1,16	8,23	9,57
CL-FSC-RCC ₀₋₁₀	50,09	26,11	8,20	6,67	0,93	3,41	1,61	2,98	1,18	8,17	9,61
CL-FSC-RCC ₁₀₋₂₀	50,60	27,78	6,96	7,31	0,73	2,76	0,99	2,87	1,22	8,15	9,98
CL-FSC-RCC ₂₀₋₄₀	52,48	29,24	3,21	6,38	0,89	3,70	1,36	2,74	1,19	8,30	9,87

* Indicador estatístico que fornece a relação entre os resíduos esperados e os calculados: $\text{GOF (goodnes of fit)} = R_{\text{WP}} \text{ (weighted profile R fator)} / R_{\text{exp}} \text{ (expected R fator)}$.

Fonte: A autora

Observa-se que entre os doze clínqueres produzidos em laboratório, o que continha o RCC₂₀₋₄₀, dosado com FSC98, apresentou o maior teor de formação de alita (52,48%), apresentando, inclusive, desempenho superior aos clínqueres de referência dosados com FSC98 (45,99%) e via Diagrama Ternário (50,67%). Tem-se, ainda, que a fase belita apresenta-se em grande quantidade, com valores variando de 25 a 32%, conforme Tabela 22. Sabe-se que as propriedades mecânicas do cimento Portland estão intrinsecamente relacionadas à composição química do clínquer, em especial à concentração de C₃S (3CaO.SiO₂).

No processo produtivo, o clínquer deve ser resfriado rapidamente, para evitar a decomposição do silicato tricálcico em silicato dicálcico e cal livre (LEA, 1970; TAYLOR, 1997), sendo o resfriamento rápido ideal para a produção de clínquer de melhor qualidade (HONG *et al.*, 2001). Como a clinquerização aconteceu a 1340°C e não houve resfriamento rápido efetivo, com taxas lentas de redução da temperatura nos clínqueres, a belita (2CaO.SiO₂) que é o primeiro complexo de cal e sílica formado no aquecimento e, como é mais estável que o C₃S, se converte no resfriamento.

Dessa forma, em misturas estequiométricas, toda a sílica combinada estará presente na forma de 2CaO.SiO₂ a 1200°C. A formação do C₃S começa a ocorrer a partir de 1400°C, seguindo lentamente até 1500°C. Entretanto, a presença de alumina e óxido de ferro nos constituintes das matérias-primas para a produção do clínquer acelera a formação do C₃S, antecipando a sua formação por volta de 1300°C em consequência da fase líquida existente com a fusão das fases C₃A e C₄AF (TAYLOR, 1997). Por isso, mesmo na temperatura de 1340°C ocorre a formação de alita.

As análises quantitativas mineralógicas, via DRX e refinamento com o método Rietveld, com o *software* TOPAS, também indicaram a presença da fase belita gama (γ -C₂S), como consequência do lento resfriamento, com teores dessa fase variando de 2 a 16%, sendo o valor mais alto obtido no clínquer CL-DT-RCC-4.

Assim, além das fases principais, verificou-se, também, nos dez clínqueres experimentais com a incorporação do RCC a formação de fases secundárias do clínquer, como a cal livre (CaO) e o periclásio (MgO). Em todos os clínqueres

dosados com a substituição total da argila pelos RCC, foram observados menores teores da fase alita e maiores teores de cal livre e periclásio formados, quando comparados com os clínqueres de referência. Ou seja, foi identificada uma maior quantidade de CaO que não foi combinada para formar as principais fases dos clínqueres (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF), o que pode ter acontecido em função da temperatura de queima insuficiente ou devido ao resfriamento lento.

A análise mineralógica nesses clínqueres produzidos à 1340°C, com resfriamento lento, indicou altos teores de cal livre, constatado com maior intensidade nos clínqueres com incorporação do RCC-1, nas dosagens tanto via FSC (2,95%) como pelo DT (4,83%). Tenório *et al.* (2003a) justificam esse fenômeno afirmando que toda a cal livre é necessariamente proveniente da decomposição do C_3S em C_2S e CaO, com a determinação da quantidade deste composto em cada condição de temperatura e velocidade de resfriamento sendo uma medida da transformação da alita em resfriamento contínuo (TENÓRIO *et al.*, 2003a).

Por outro lado, os clínqueres produzidos com as matérias-primas tradicionais, isto é, sem incorporar RCC foram os que apresentaram os menores teores de cal livre. Para os clínqueres de referência dosados com base no DT e no FSC, percebeu-se a formação reduzida de cal livre, em teores iguais a 0,31% e 0,17%, respectivamente.

A quantidade de cal livre em excesso (a partir de 2% no clínquer Portland) não é desejável, pois, quando o cimento for hidratado, o CaO que não foi combinado será transformado em $Ca(OH)_2$, o qual possui caráter expansivo, podendo gerar problemas relacionados à resistência mecânica e à durabilidade da matriz cimentícia (CENTURIONE, 1993; PECCHIO, 2013).

Observa-se, ainda, que os teores de periclásio (MgO) formados nos clínqueres contendo apenas argila e calcário, iguais a 2,48% e 2,94%, são aumentados com a incorporação dos resíduos, assim, clínqueres dosados com calcário e os diferentes RCC, apresentaram teores de periclásio que variaram de 2,74% a 3,85% de MgO. Embora a NBR 16697:2018 determine o teor de MgO presente no cimento apenas para os cimentos do tipo CP I, CP I-S e CP V no limite

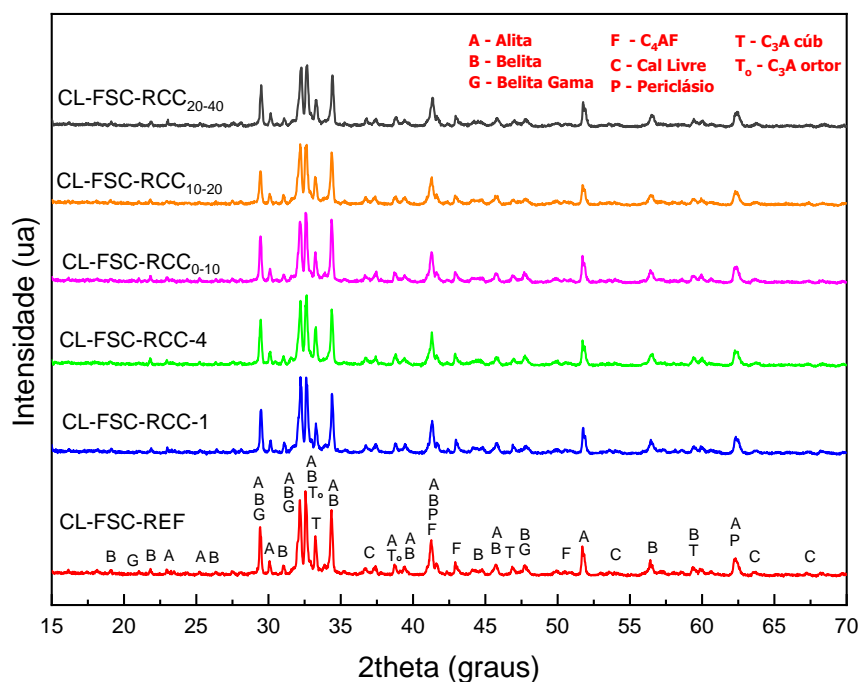
de 6,5%, a quantidade de MgO deve ser controlada para evitar uma expansão excessiva destes compostos hidratados.

Por se tratar de condições laboratoriais de produção semelhantes e com as mesmas matérias-primas tradicionais (argila e calcário) fornecidas pela mesma cimenteira, é possível comparar esses resultados com os obtidos por Mariani (2018), que incorporou o minério não reagido (MNR), resíduo gerado na produção de dióxido de titânio (TiO_2). Na pesquisa de Mariani (2018), o resíduo atuou como mineralizante, sendo responsável por acelerar as reações e favorecer o aumento do tamanho dos cristais de silicatos, reduzindo a temperatura de clínquerização. Segundo a autora, o MNR promoveu uma maior formação de fase líquida, tornando as microestruturas dos clínqueres mais densas, obtendo-se 66,45% da fase alita, 20,68% da fase belita e 0,88% de cal livre, com os clínqueres calcinados a 1340°C . Nota-se que, ao utilizar também FSC igual a 98%, obtiveram-se menores percentuais de cal livre e periclásio e maior quantidade de alita, em comparação aos clínqueres produzidos com RCC.

4.2.4.3 Análises mineralógicas dos clínqueres experimentais produzidos a 1340°C com forno Naubetherm e taxa de resfriamento de $186^\circ\text{C}/\text{min}$.

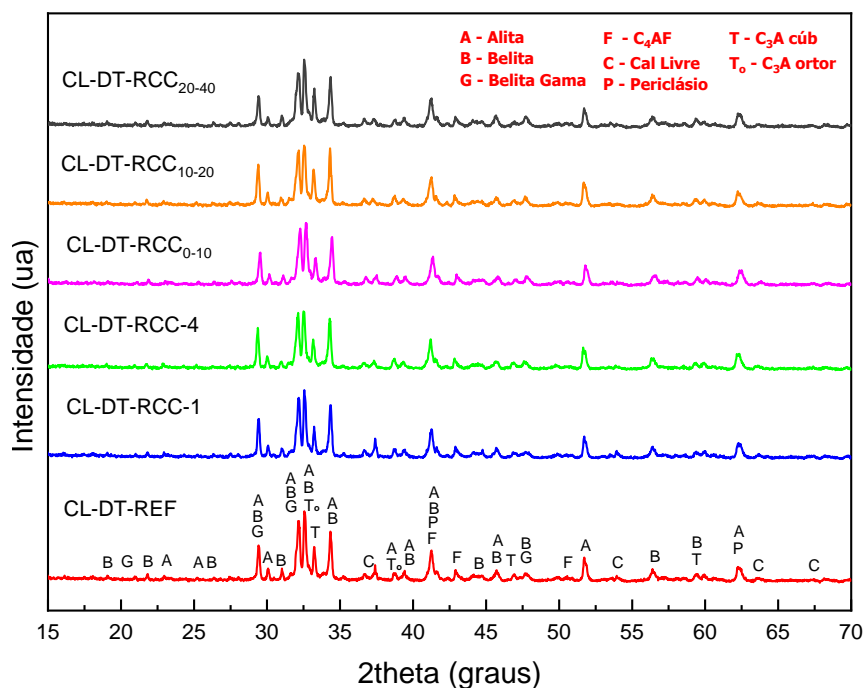
Os difratogramas dos clínqueres calcinados a 1340°C e resfriados bruscamente (taxa de resfriamento igual a $186^\circ\text{C}/\text{min}$) são apresentados nas Figuras 52 e 53. Assim como ocorrido nos clínqueres calcinados a 1340°C seguido por resfriamento com taxa de $53^\circ\text{C}/\text{min}$, verificou-se a formação das principais fases, apesar de a temperatura ser inferior à usualmente praticada na produção de clínqueres industriais. Foi utilizada essa temperatura de queima no intuito de comparar o comportamento dos clínqueres produzidos nos dois tipos de fornos diferentes, com taxas de resfriamento distintas.

Figura 52 – Difratomogramas dos clínqueres de referência e contendo diferentes tipos de RCC, dosados com base nos módulos químicos e fixando o FSC em 98%, calcinados a 1340°C e com taxa de resfriamento de 186°C/min.



Fonte: A autora

Figura 53 - Difratomogramas dos clínqueres de referência e contendo diferentes tipos de RCC, dosados com base no Diagrama Ternário de Fases, calcinados à 1340°C com taxa de resfriamento de 186°C/min.



Fonte: A autora

A influência do resfriamento com taxa de 186°C/min é percebida, principalmente, na redução drástica da fase γ -C₂S em todos os clínques, conforme pode ser constatado na Tabela 23, por meio da avaliação quantitativa das fases cristalinas, com valores inferiores a 1%, sendo um indicativo que o resfriamento foi eficiente. Observa-se, ainda, que os teores de cal livre diminuíram, com valores inferiores a 1% em quase todos os tipos de clínquer, à exceção do CL-DT-RCC₂₀₋₄₀ (1,20%).

Tabela 23 – Teores de fases cristalinas nos clínques experimentais obtidos produzidos a 1340°C no forno Naubetherm, com taxa de resfriamento de 186°C/min, dosados por meio do Diagrama Ternário (DT) e com base nos módulos químicos (com fixação do FSC em 98%).

Nomenclatura do Clínquer	Teor de Fases (%)								Indicadores*		
	C ₃ S	C ₂ S	γ -C ₂ S	C ₃ A cúb	C ₃ A ort	C ₄ AF	CaO	MgO	GOF	R _{exp}	R _{wp}
CL-DT-REF	52,28	31,57	0,26	7,71	0,72	4,62	0,23	2,61	1,19	7,71	9,20
CL-DT-RCC-1	52,50	32,14	0,41	5,82	0,92	4,17	0,96	3,08	1,20	8,11	9,73
CL-DT-RCC-4	53,78	29,94	0,42	8,43	0,65	3,86	0,69	3,22	1,20	8,15	9,81
CL-DT-RCC ₀₋₁₀	55,03	29,98	0,22	6,85	0,61	3,89	0,87	2,55	1,17	7,95	9,31
CL-DT-RCC ₁₀₋₂₀	53,80	32,27	0,17	7,11	0,51	2,85	0,57	2,72	1,17	8,14	9,55
CL-DT-RCC ₂₀₋₄₀	54,04	28,80	0,34	8,82	0,85	3,46	1,20	2,49	1,21	8,05	9,71
CL-FSC-REF	52,21	31,72	0,16	7,65	0,90	4,51	0,23	2,62	1,19	7,71	9,21
CL-FSC-RCC-1	52,75	31,47	0,82	6,60	0,81	3,83	0,48	3,24	1,18	7,86	9,27
CL-FSC-RCC-4	55,75	27,39	0,46	9,23	1,05	2,92	0,41	2,79	1,20	7,88	9,44
CL-FSC-RCC ₀₋₁₀	56,70	28,07	0,37	8,15	0,35	2,42	0,98	2,96	1,22	7,91	9,66
CL-FSC-RCC ₁₀₋₂₀	55,43	31,07	0,30	6,52	0,78	3,06	0,32	2,52	1,16	8,20	9,50
CL-FSC-RCC ₂₀₋₄₀	56,09	29,58	0,13	8,06	0,70	2,33	0,41	2,70	1,21	8,18	9,92

* Indicador estatístico que fornece a relação entre os resíduos esperados e os calculados: GOF (*goodnes of fit*) = R_{WP} (*weighted profile R fator*) / R_{exp} (*expected R fator*).

Fonte: A autora

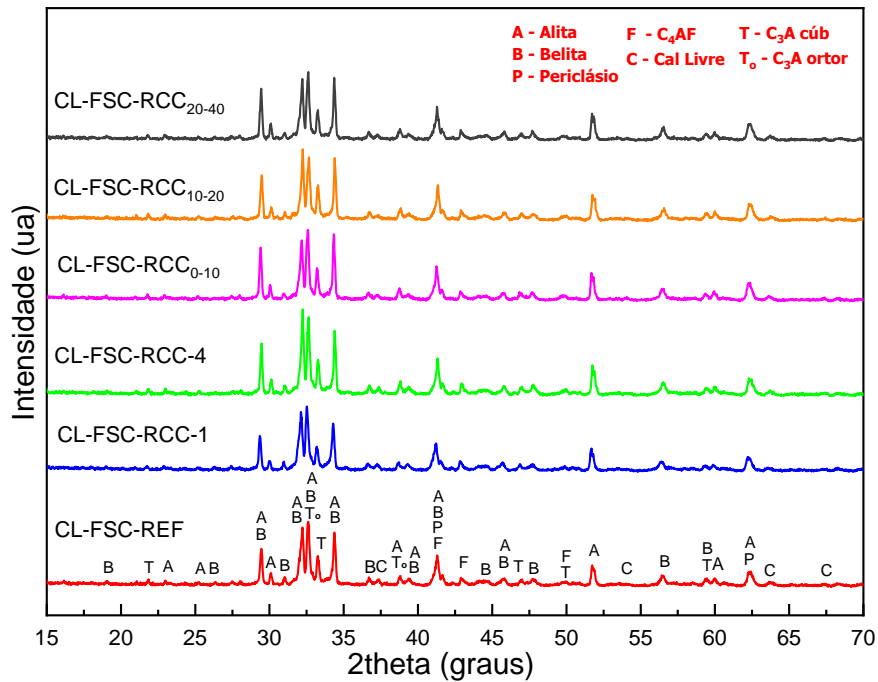
Os clínqueres dosados com base nos módulos químicos (com fixação do FSC em 98%) e por meio do Diagrama Ternário (DT), independentemente do tipo de RCC utilizado, apresentaram a fase alita em teores superiores aos necessários para classificá-los como clínquer Portland (50 a 70% de alita, de acordo com TAYLOR, 1997), No entanto, todos os clínqueres apresentam teores elevados da fase belita, o que pode ter acontecido pelo fato de a temperatura de queima ter sido insuficiente (1340°C), já que a fase alita (C₃S) começa a se formar em temperaturas superiores a 1200°C, a partir do C₂S previamente formado (WINTER, 2012).

Entre os cimentos produzidos com diferentes tipos de RCC, tem-se uma baixa variação nas quantidades da fase alita, entre aproximadamente 52,5 e 57%, o que mostra que mesmo com a condição heterogênea do RCC, sua utilização é viável como matéria-prima na produção do clínquer.

4.2.4.4 Análises mineralógicas dos clínqueres experimentais produzidos a 1400°C com forno Naubetherm por DRX e taxa de resfriamento de 186°C/min.

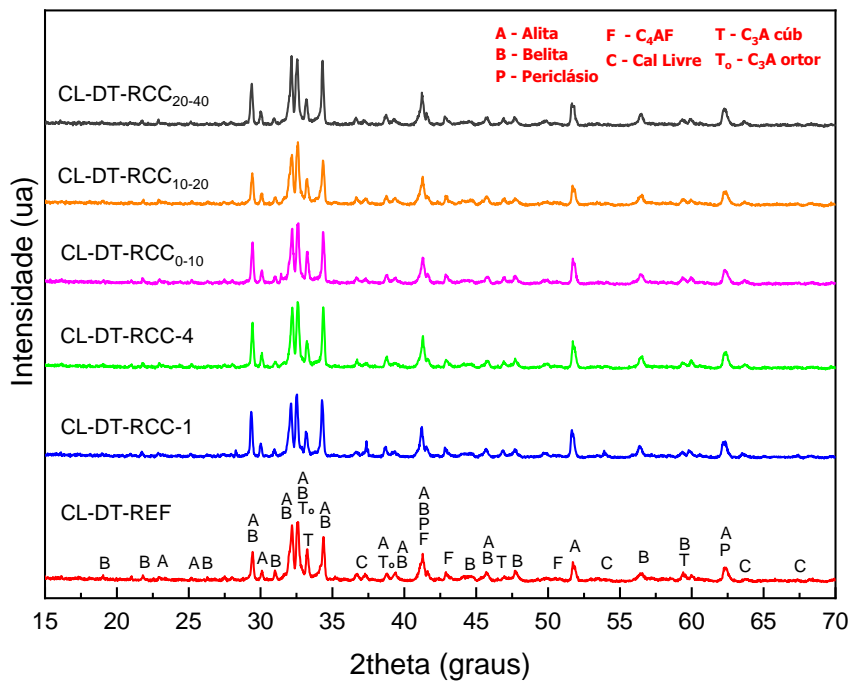
Sabe-se que a temperatura de queima usual da indústria cimenteira é de 1450°C. Entretanto, na busca por compreender o comportamento da incorporação de RCC na constituição do clínquer e temperatura entre 1340°C e 1450°C, foram produzidos clínqueres em temperatura de 1400°C, além de 1450°C, cujos resultados serão apresentados no próximo item. As Figuras 54 e 55 apresentam os difratogramas dos clínqueres calcinados nessa temperatura e resfriados bruscamente (taxa de resfriamento igual a 186°C/min), dosados com base nos módulos químicos (com fixação do FSC em 98%) e por meio do Diagrama Ternário (DT).

Figura 54 – Difratogramas dos clínqueres de referência e contendo diferentes tipos de RCC, dosados com base nos módulos químicos e fixando o FSC em 98, calcinados à 1400°C com taxa de resfriamento de 186°C/min.



Fonte: A autora

Figura 55 - Difratogramas dos clínqueres de referência e contendo diferentes tipos de RCC, dosados com base no Diagrama Ternário de Fases, calcinados à 1400°C com taxa de resfriamento de 186°C/min.



Fonte: A autora

Na Tabela 24 é apresentada a composição mineralógica dos clínques, calcinados a 1400°C e resfriados bruscamente (taxa de resfriamento igual a 186°C/min), dosados com base nos módulos químicos (com fixação do FSC em 98%) e por meio do Diagrama Ternário (DT). Destaca-se que, com temperatura de clínquerização de 1400°C e com taxa de resfriamento igual a 186°C/min, não houve a formação da fase γ -C₂S.

Tabela 24 – Teores de fases cristalinas nos clínques experimentais produzidos a 1400°C no forno Naubetherm, com taxa de resfriamento de 186°C/min, dosados por meio do Diagrama Ternário (DT) e com base nos módulos químicos (com fixação do FSC em 98%).

Nomenclatura do Clínquer	Teor de Fases (%)							Indicadores*		
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A cúb	C ₃ A ort	C ₄ AF	CaO	MgO	GOF	R _{exp}	R _{wp}
CL-DT-REF	55,25	31,13	7,15	1,55	2,56	0,06	2,30	1,16	8,21	9,50
CL-DT-RCC-1	59,51	26,31	7,96	0,65	1,85	0,97	2,75	1,20	8,22	9,84
CL-DT-RCC-4	63,98	21,99	7,55	0,79	2,29	0,86	2,54	1,20	8,16	9,76
CL-DT-RCC ₀₋₁₀	63,33	24,53	8,06	0,43	1,09	0,10	2,46	1,21	8,21	9,93
CL-DT-RCC ₁₀₋₂₀	57,01	30,96	5,89	0,63	3,06	0,10	2,35	1,16	8,34	9,69
CL-DT-RCC ₂₀₋₄₀	61,79	24,53	8,99	0,42	1,15	0,07	3,05	1,26	8,12	10,24
CL-FSC-REF	59,73	27,29	6,74	0,42	3,02	0,58	2,22	1,17	8,23	9,61
CL-FSC-RCC-1	59,62	27,36	6,77	0,42	3,03	0,57	2,23	1,17	8,23	9,61
CL-FSC-RCC-4	64,26	23,08	7,27	0,53	2,21	0,56	2,09	1,25	7,80	9,79
CL-FSC-RCC ₀₋₁₀	60,87	23,90	8,38	0,35	3,09	0,66	2,75	1,18	8,06	9,51
CL-FSC-RCC ₁₀₋₂₀	62,78	22,73	8,47	0,44	2,59	0,16	2,83	1,20	8,15	9,77
CL-FSC-RCC ₂₀₋₄₀	62,93	22,51	7,86	0,24	3,16	0,47	2,83	1,20	8,14	9,73

* Indicador estatístico que fornece a relação entre os resíduos esperados e os calculados: GOF (*goodnes of fit*) = R_{WP} (*weighted profile R fator*) / R_{exp} (*expected R fator*).

Fonte: A autora

O resfriamento do clínquer, para a obtenção de um alto teor de C₃S ao final, deve ser rápido, de modo a evitar sua decomposição em cal livre e belita. A fase

C_3S permanece metaestável à temperatura ambiente e sua alta reatividade é fundamental para o comportamento de hidratação do cimento (TENÓRIO *et al.*, 2003a).

Percebe-se em todos os clínqueres uma redução no teor de belita em relação aos clínqueres produzidos à temperatura de $1340^{\circ}C$, como já era esperado. Por consequência, a quantidade de alita formada aumenta, atingindo valores de até 64,26% no clínquer DT-RCC₀₋₁₀ devido ao fato de $1400^{\circ}C$ ser uma temperatura de calcinação mais adequada, além da adoção do resfriamento numa maior taxa.

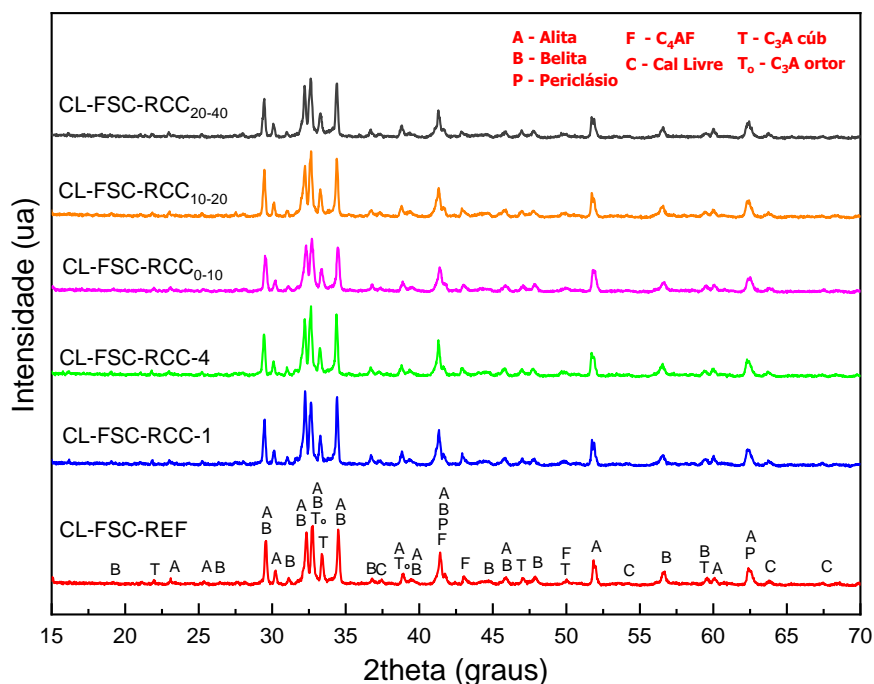
Com a clinquerização acontecendo à $1400^{\circ}C$, os clínqueres com RCC apresentaram maior teor da fase alita, com exceção do CL-FSC-RCC-1 (59,62%), que apresentou, aproximadamente, o mesmo teor de alita que o CL-FSC-REF (59,73%). Como os diferentes tipos de RCC contêm teores de MgO maiores que a argila e o calcário (Tabela 11), provavelmente o MgO proporcionou o aumento na formação de C_3S ao acelerar as reações de clinquerização e ao diminuir a temperatura de formação de C_3S (LI *et al.*, 2014).

4.2.4.5 Análises mineralógicas dos clínqueres experimentais produzidos a $1450^{\circ}C$ com forno Naubetherm por DRX e com taxa de resfriamento de $186^{\circ}C/min$.

A última temperatura de queima avaliada foi $1450^{\circ}C$, usualmente utilizada na indústria cimenteira. Os difratogramas dos clínqueres calcinados a $1450^{\circ}C$ e resfriados bruscamente com taxa de resfriamento de $186^{\circ}C/min$ são apresentados nas Figuras 56 e 57 e a quantificação das fases cristalinas dos clínqueres obtidos a $1450^{\circ}C$ é apresentada na Tabela 25.

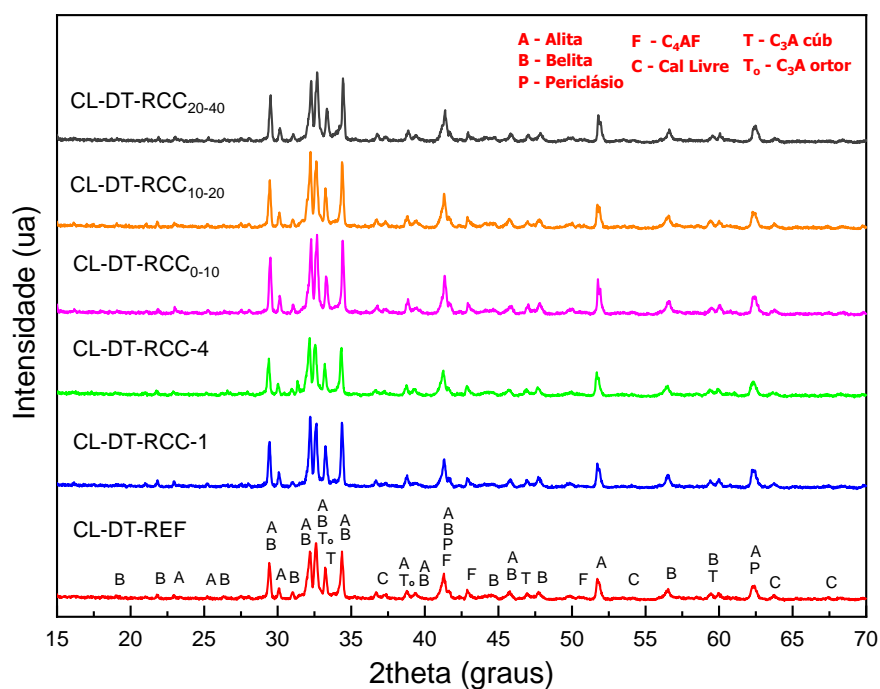
Observa-se que os clínqueres obtidos a $1450^{\circ}C$ apresentaram teores superiores de alita e inferiores de cal livre residual (CaO), em comparação aos produzidos nas demais temperaturas. Segundo Winter (2012), durante a calcinação das matérias-primas e fabricação do clínquer, até $1455^{\circ}C$, ocorre a formação de C_3S a partir do C_2S , resultando praticamente na extinção da cal livre.

Figura 56 – Análise mineralógica dos clínqueres de referência e contendo diferentes tipos de RCC, dosados com base nos módulos químicos e fixando o FSC em 98, calcinados à 1450°C com taxa de resfriamento de 186°C/min.



Fonte: A autora

Figura 57 - Análise mineralógica dos clínqueres de referência e contendo diferentes tipos de RCC, dosados com base no Diagrama Ternário de Fases, calcinados à 1450°C com taxa de resfriamento de 186°C/min.



Fonte: A autora

Tabela 25 – Teores de fases cristalinas nos clínqueres experimentais produzidos a 1450°C no forno Naubetherm, com taxa de resfriamento de 186°C/min, dosados por meio do Diagrama Ternário (DT) e com base nos módulos químicos (com fixação do FSC em 98%).

Nomenclatura do Clínquer	Teor de Fases (%)							Indicadores*		
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A cúb	C ₃ A ort	C ₄ AF	CaO	MgO	GOF	R _{exp}	R _{wp}
CL-DT-REF	61,40	23,14	7,79	1,13	4,38	0,00	2,16	1,21	7,98	9,64
CL-DT-RCC-1	66,54	16,87	7,95	1,25	4,39	0,28	2,72	1,28	8,18	10,46
CL-DT-RCC-4	66,60	20,66	6,72	1,04	2,18	0,34	2,46	1,19	8,19	9,72
CL-DT-RCC ₀₋₁₀	64,18	21,05	8,89	0,47	2,90	0,05	2,46	1,23	7,70	9,49
CL-DT-RCC ₁₀₋₂₀	62,73	22,36	8,54	1,02	2,72	0,22	2,41	1,23	7,83	9,63
CL-DT-RCC ₂₀₋₄₀	64,97	22,43	6,61	0,38	2,86	0,12	2,63	1,18	8,11	9,55
CL-FSC-REF	62,32	20,63	8,94	1,06	3,76	0,36	2,93	1,24	8,33	10,30
CL-FSC-RCC-1	66,01	21,29	6,84	0,34	2,47	0,33	2,72	1,24	8,04	9,97
CL-FSC-RCC-4	65,41	21,73	7,53	0,19	2,09	0,48	2,57	1,19	8,19	9,74
CL-FSC-RCC ₀₋₁₀	63,67	21,55	8,14	0,21	3,01	0,60	2,82	1,15	8,45	9,73
CL-FSC-RCC ₁₀₋₂₀	63,45	22,12	8,27	0,35	2,88	0,05	2,88	1,19	8,14	9,69
CL-FSC-RCC ₂₀₋₄₀	71,53	15,44	6,67	0,42	3,77	0,05	2,12	1,15	8,37	9,60

* Indicador estatístico que fornece a relação entre os resíduos esperados e os calculados: GOF (*goodnes of fit*) = R_{WP} (*weighted profile R fator*) / R_{exp} (*expected R fator*).

Fonte: A autora

Assim, apesar de se verificar a formação das fases a 1400°C, de forma satisfatória, os melhores resultados foram observados quando se produziu os clínqueres a 1450°C, temperatura convencionalmente utilizada na indústria, com teores de alita de 71,53% para o CL-FSC-RCC₂₀₋₄₀.

A inclusão do resíduo de construção na composição das farinhas modificou ligeiramente a composição mineralógica do clínquer. O teor de C₃S nos clínqueres experimentais contendo RCC foi superior ao observado no clínquer de referência (CL-REF), tanto nos clínqueres dosados por meio do Diagrama Ternário quanto naqueles dosados com base nos módulos químicos. Para o CL-FSC-RCC₂₀₋₄₀, por

exemplo, observa-se que o RCC₂₀₋₄₀ apresentou um aumento de 13% no teor de alita e, conseqüentemente, reduziu seu teor de belita em cerca de 34%.

No clínquer Portland, a fase alita (C_3S) deve ser majoritária, pois, é a que mais influencia no endurecimento do cimento, sendo responsável pelo desenvolvimento das resistências mecânicas até os 28 dias de cura (SCRIVENER *et al.*, 2015; VILAPLANA *et al.*, 2015; YOUNG e YANG, 2019). Nos clínqueres contendo RCC, o teor de alita variou entre 62,73 e 71,53%, teores superiores aos observados nos clínqueres CL-DT-REF (61,40%) e CL-FSC-REF (62,32%). Esses resultados são superiores aos obtidos por Puertas *et al.* (2010), que utilizaram resíduo cerâmico para produção de clínquer e identificaram 62,75% de alita.

Os maiores teores de silicatos (C_2S e C_3S) nos clínqueres experimentais contendo RCC são justificados pelos maiores teores de SiO_2 na farinha, proveniente do resíduo e que ocasionou um aumento no Módulo de Sílica (MS), conforme Tabela 14. Observa-se que o teor total de silicatos ($C_2S + C_3S$) nos clínqueres experimentais contendo RCC (81,93% a 87,40%) é, inclusive, superior ao observado nos clínqueres de referência (84,54% via DT e 82,95% via FSC).

A incorporação do RCC em substituição à argila também provocou uma diminuição no Módulo de Alumina (MA) dos clínqueres experimentais, tornando a fase líquida menos viscosa e facilitando as reações de clinquerização.

Assim, observa-se que a incorporação do RCC não afetou negativamente a formação de fases mineralógicas dos clínqueres experimentais. A proporção de C_3S em todas as amostras se encontra dentro da faixa considerada ideal (entre 50 e 80%), indicando a viabilidade técnica do uso do RCC, com as características utilizadas nesta pesquisa, como matéria-prima alternativa na produção do cimento.

A partir da análise quantitativa dos clínqueres experimentais, também foram observadas diferenças nos teores de aluminatos (C_3A e C_4AF). O teor de aluminatos observado no clínquer experimental de referência foi de cerca de 13,76%, sendo reduzida para a faixa entre 9,65% e 14,30% para os clínqueres experimentais contendo RCC dosados com base nos módulos químicos. Assim, a incorporação do RCC pode provocar um pequeno retardo no tempo de pega dos

cimentos, em comparação aos produzidos a partir de clínqueres utilizados como referência (CL-REF).

Além das fases principais, verificou-se a formação de fases secundárias (CaO e MgO) em todos os clínqueres experimentais. A eficiência de queima da mistura está relacionada à taxa na qual o CaO se combina durante o processo térmico, se convertendo nas fases principais, assim, o teor de cal livre nos clínqueres experimentais é um parâmetro mineralógico que avalia a qualidade do processo (WALENTA e FÜLLMANN, 2004; PUERTAS *et al.*, 2008). O teor de CaO livre em todos os clínqueres experimentais foi baixo (inferior a 1%), semelhante ao verificado em clínqueres industriais, ou seja, praticamente todo o CaO disponível foi combinado para formar as principais fases dos clínqueres (C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF), indicando que foi feita uma dosagem adequada das farinhas e atestando a compatibilidade química do RCC com a matéria-prima tradicional.

Além de reduzir os teores das fases principais, principalmente C₂S e C₃S, grandes quantidades de cal livre não são desejáveis, pois, quando o cimento for hidratado, o CaO que não foi combinado será transformado em Ca(OH)₂, que possui caráter expansivo e resulta na deterioração progressiva dos concretos feitos com esse tipo de cimento, podendo gerar problemas relacionados à resistência mecânica e à durabilidade da matriz cimentícia (MTARFI *et al.*, 2017).

Nem sempre o uso de resíduos que contenham composição química qualitativa semelhante à das matérias-primas convencionalmente utilizadas na produção do clínquer apresenta viabilidade técnica e econômica. Chen e Juenger (2009) produziram clínqueres a partir de reagentes químicos puros e incorporando cinzas volantes e escória, em teores até 40% e 60%, respectivamente. Os pesquisadores observaram que os resíduos afetaram significativamente a formação das quatro principais fases do cimento, com aumento do teor de C₂S formado em função do aumento crescente de resíduos incorporados, enquanto as quantidades de C₃S e C₃A diminuíram. Segundo os autores, isso aconteceu devido à presença de impurezas existentes nos resíduos.

Schoon *et al.* (2015), ao produzirem em laboratório clínqueres de cimento Portland usando finos extraídos do concreto reciclado como matéria-prima

alternativa, obtiveram teores de alita entre 55,9 e 66,6%, com um teor máximo de 0,5% de cal livre e 0,37% de periclásio.

Após a etapa de prospecção dos clínqueres, com as doze diferentes dosagens e as quatro combinações de clinquerização, que resultaram em quarenta e oito clínqueres, optou-se por continuar a presente pesquisa utilizando a dosagem via FSC 98, por esta ser a mais usual na indústria cimenteira.

Foram calcinados novos clínqueres para a produção de cimento Portland, seguindo o mesmo método adotado na produção de clínquer à temperatura de 1450°C, usando o forno da Naubetherm, com taxa de resfriamento de 186°C/minuto. Foram realizados ensaios para avaliar a composição mineralógica dos seis tipos de clínquer: CL-FSC-REF, CL-FSC-RCC-1, CL-FSC-RCC-4, CL-FSC-RCC₀₋₁₀; CL-FSC-RCC₁₀₋₂₀; e CL-FSC-RCC₂₀₋₄₀ que, a partir desta etapa, passam a ser identificados apenas como CL-REF, CL-RCC-1, CL-RCC-4, CL-RCC₀₋₁₀; CL-RCC₁₀₋₂₀ e; CL-RCC₂₀₋₄₀. Os resultados estão apresentados na Tabela 26.

Para investigar mais detalhadamente o efeito da introdução do RCC nas reações de clinquerização, decidiu-se identificar não apenas quais das setes fases estavam presentes, como nas avaliações feitas durante a fase de prospecção com a calcinação a 1450°C (resultados apresentados na Tabela 25), mas também o polimorfismo da fase principal alita (C₃S-M1 e C₃S-M3).

A produção dos clínqueres em maiores quantidades levou a uma pequena modificação no teor das fases cristalinas formadas, principalmente da fase alita, em relação aos teores quantificados na fase de prospecção (Tabela 25). Isso pode ter acontecido pela maior quantidade de *pellets* nos cadinhos e pela diferente atuação do calor do forno estático. Como já relatado, nessa pesquisa de laboratório com uso de forno elétrico estático, os *pellets* previamente conformados foram calcinados e o processo de clinquerização ocorreu com cada *pellet* na posição previamente definida dentro do forno, ou seja, a formação de nódulos (nodulização) é forçada durante a moldagem, situação contrária à que ocorre nos fornos industriais.

Tabela 26 – Teores de fases cristalinas nos clínqueres experimentais produzidos em triplicata, à temperatura de 1450°C, usando o forno Naubetherm, com taxa de resfriamento de 186°C/min, dosados com base nos módulos químicos (com fixação do FSC em 98%).

Fases	CL-REF					CL-RCC-1					CL-RCC-4				
	Ens1	Ens2	Ens3	MÉD	DP*	Ens1	Ens2	Ens3	MÉD	DP	Ens1	Ens2	Ens3	MÉD	DP
Alita-M1	21,3	21,0	19,5	20,6	1,02	1,2	0,8	0,7	0,9	0,28	1,8	1,1	1,6	1,5	0,33
Alita-M3	36,8	35,5	35,5	35,9	0,79	59,6	60,3	60,9	60,3	0,66	60,5	57,2	59,5	59,1	1,69
Belita	25,5	25,1	28,5	26,4	1,88	23,4	23,7	23,5	23,5	0,13	23,3	24,1	24,2	23,9	0,50
C ₃ A cúb.	9,3	11,3	10,0	10,2	1,01	8,7	8,2	8,9	8,6	0,36	8,6	9,0	8,1	8,5	0,44
C ₃ A ort.	0,8	0,5	0,3	0,5	0,29	1,8	1,6	0,9	1,4	0,47	0,4	1,4	0,6	0,8	0,51
C ₄ AF	3,5	3,5	3,5	3,5	0,02	2,4	2,8	2,4	2,5	0,24	2,7	3,9	3,2	3,3	0,60
Cal livre	0,3	0,3	0,2	0,3	0,06	0,1	0,2	0,2	0,1	0,07	0,7	0,6	0,5	0,6	0,09
Periclásio	2,4	2,8	2,6	2,6	0,20	2,8	2,5	2,5	2,6	0,20	2,1	2,7	2,3	2,4	0,30
Fases	CL-RCC ₀₋₁₀					CL-RCC ₁₀₋₂₀					CL-RCC ₂₀₋₄₀				
	Ens1	Ens2	Ens3	MÉD	DP	Ens1	Ens2	Ens3	MÉD	DP	Ens1	Ens2	Ens3	MÉD	DP
Alita-M1	1,4	1,3	0,4	1,0	0,59	0,7	1,2	1,6	1,2	0,47	1,2	1,9	1,7	1,6	0,37
Alita-M3	61,7	58,7	62,4	60,9	1,92	57,8	59,6	62,2	59,8	2,21	61,1	61,8	60,5	61,1	0,67
Belita	21,6	24,2	22,7	22,8	1,34	26,1	25,5	23,2	24,9	1,52	23,7	23,2	24,3	23,7	0,54
C ₃ A cúb.	8,6	9,5	8,5	8,9	0,56	9,1	8,8	8,2	8,7	0,48	8,8	7,4	8,1	8,1	0,72
C ₃ A ort.	1,1	0,6	1,0	0,9	0,27	0,6	0,3	0,4	0,5	0,16	0,4	1,0	0,8	0,7	0,31
C ₄ AF	2,6	3,0	2,7	2,7	0,21	2,4	2,2	2,2	2,3	0,15	2,3	2,4	2,1	2,3	0,15
Cal livre	0,8	0,1	0,1	0,3	0,42	0,3	0,0	0,1	0,2	0,16	0,3	0,1	0,2	0,2	0,08
Periclásio	2,2	2,5	2,3	2,3	0,15	2,9	2,4	2,1	2,5	0,42	2,3	2,2	2,4	2,3	0,10

*DP = desvio padrão

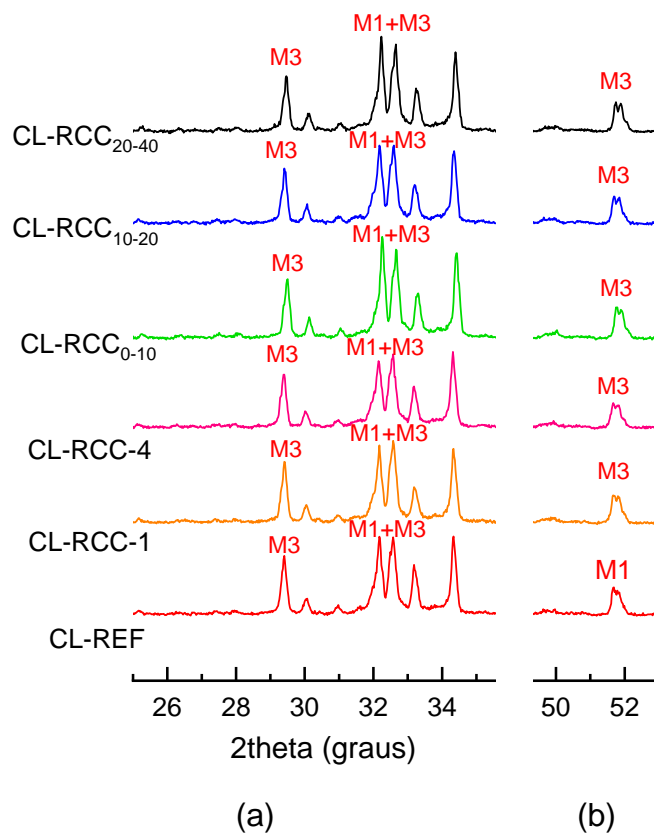
Fonte: A autora

Na cimenteira, a nodulização ocorre através da união de partículas sólidas por líquido e requer uma proporção adequada de líquido, sendo favorecida pela baixa viscosidade e alta tensão superficial do líquido e pelo pequeno tamanho de partícula dos sólidos. A formação de alita e a evaporação de voláteis afetam a nodulização e a compactação que ela implica deve afetar a cinética dos processos anteriores. Portanto, a formação de alita ocorre em um ambiente em mudança dentro do forno (TAYLOR, 1997). Em todas as análises pelo Método Rietveld, foi conseguido um GOF inferior a 1,25, indicando que o refinamento foi satisfatório.

A avaliação por meio dos difratogramas bem como pelos resultados do refinamento Rietveld indicam a formação de alita no sistema cristalino M1 e M3. Como os picos principais de C_3S analisados por DRX encontram-se entre os ângulos (2θ) 32° a 33° e $51,5^\circ$ a 52° (REN *et al.*, 2017; BARBOSA e PORTELLA, 2019), tem-se um destaque nos difratogramas nesses intervalos, conforme Figura 58.

A análise dos resultados dispostos na Tabela 26 mostra que todos os clínqueres tiveram formação preferencial de C_3S -M3 em relação à C_3S -M1. Entretanto, em relação ao clínquer de referência, sem incorporação do RCC, mesmo com predominância de C_3S -M3, observa-se um maior teor de C_3S -M1 em relação aos clínqueres com RCC. Essa diferença na clínquerização pode ser explicada pela presença de elementos secundários nos clínqueres com RCC.

Figura 58 – Difratogramas de raios X para a polimorfos M1 e M3 do C_3S entre intervalos angulares (2θ) de (a) 32° a 33° e; (b) 51° a 52° .



Fonte: A autora

Para facilitar o entendimento, faz-se uma avaliação dos efeitos do MgO, Na₂O e SO₃ no processo de clinquerização, com informações dispostas na Tabela 27. A presença de MgO tem efeito estabilizador na formação do C₃S, com diminuição da temperatura de formação da fase, aceleração das reações e modificação da alita M3 (LUDWIG e ZHANG, 2015). O MgO aumenta o teor de C₃S e promove a estabilização de C₃S-M3, quando em combinação com Na₂O (SEGATA *et al.*, 2019). Como o CL-REF, produzido a partir da farinha F-REF, não possui Na₂O, esse efeito não pode ser percebido.

Observa-se que os teores de SO₃ e MgO são maiores nas farinhas com RCC. Assim, tem-se uma maior relação SO₃/MgO para a clinquerização com incorporação de RCC (Tabela 27). Para a farinha de referência, há uma relação de 0,05 entre o SO₃/MgO para a relação 0,57 de C₃S-M1/C₃S-M3. De acordo com Segata *et al.* (2019), clínqueres com maiores teores de enxofre têm maiores quantidades de C₃S-M1, enquanto o MgO favorece a estabilização de C₃S-M3. De maneira semelhante, nas pesquisas de Li *et al.* (2014), o MgO favoreceu a formação da alita do tipo M3, enquanto o SO₃ estabilizou a alita M1. O efeito do MgO parece ter sido mais predominante nos clínqueres com RCC, resultando em maiores teores de alita M3. A atuação do RCC como estabilizador do C₃S-M3 foi similar entre os clínqueres com a incorporação do resíduo, com a relação C₃S-M1/C₃S-M3 entre 0,02 e 0,03.

Tabela 27 – Teores dos óxidos MgO, Na₂O e SO₃, em %, nas farinhas dosadas com base nos módulos químicos (com FSC 98%) e relação C₃S-M1/C₃S-M3).

Óxidos secundários	Teores nas farinhas (%)					
	F-REF	F-RCC ₀₋₁₀	F-RCC-4	F-RCC ₁₀₋₂₀	F-RCC ₂₀₋₄₀	F-RCC-1
MgO	2,065	2,197	2,201	2,250	2,254	2,309
Na ₂ O	0,000	0,082	0,164	0,186	0,188	0,236
SO ₃	0,101	0,189	0,238	0,383	0,358	0,334
SO ₃ /MgO	0,05	0,09	0,11	0,17	0,16	0,14
Na ₂ O/MgO	0,00	0,04	0,07	0,08	0,08	0,10
C ₃ S (M1/M3)	0,57	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02

Fonte: A autora

Mesmo nos clínqueres com RCC, percebeu-se a maior formação do C_3A cúbico. O Na_2O parece estar combinado, principalmente, na estrutura do aluminato de cálcio, mas não induz a estabilização do polimorfo ortorrômbico, como deveria ocorrer. Mesmo fenômeno foi observado na pesquisa de Segata *et al.* (2019). Outra observação importante é que o SO_3 diminui a quantidade de íons de alumínio disponíveis para a formação do C_3A devido à sua incorporação preferencial em cristais de belita (SEGATA *et al.*, 2019).

Em relação ao periclásio, não foram percebidas diferenças nos teores entre os clínqueres com RCC em relação à referência. Pesquisas indicam que o excesso de MgO no clínquer pode gerar periclásio quando o teor de MgO ultrapassar 2% (TAYLOR, 1997; LI *et al.*, 2014), o que corrobora com os resultados uma vez que o teor de MgO em todas as farinhas foi superior à 2%.

Além do tipo dos íons estranhos, o teor de substituição também desempenha um papel importante na estabilização de polimorfos de alta temperatura. Consequentemente, sabe-se que polimorfos de alta temperatura são estabilizados com quantidades crescentes de íons secundários. Assim, a distorção da rede causada pela substituição iônica pode facilmente ser responsável pela estabilização de polimorfos de alta temperatura (LUDWIG e ZHANG, 2015).

O desempenho dos cimentos está diretamente relacionado à quantidade das principais fases cristalinas formadas nos clínqueres. Para avaliar se as variações finais dos teores das fases, provavelmente influenciadas pela heterogeneidade dos RCC, são significativas, os resultados obtidos foram avaliados estatisticamente, por meio da análise de variância (ANOVA), sendo apresentados na Tabela 28.

Os resultados indicam que as diferenças nos teores dos polimorfos da alita (M1 e M3), dos polimorfos do C_3A (cúbico e ortorrômbico) e da belita não são estatisticamente significativas.

Tabela 28 - Confiança estatística para os clínqueres produzidos com RCC nas cinco de diferentes formulações, por meio de análise de variância (ANOVA).

Fase	SQ	GL	MQ	F	Valor-P	Fc	Efeito Significativo
Alita M1	1,003	4	0,2508	1,3888	0,3059	3,478	Não
Alita M3	8,107	4	2,0268	0,8229	0,5395	3,478	Não
Belita	6,832	4	1,7081	1,7378	0,1983	3,478	Não
C ₃ A cúb	0,988	4	0,2471	0,8898	0,5045	3,478	Não
C ₃ A ort	1,4979	4	0,3745	2,7773	0,0866	3,478	Não

SQ = Soma Quadrada; GL = Graus de liberdade; MQ = Média quadrada; F = Valor calculado de F; Valor – P = Nível de significância; Fc = F Crítico; Se $p < 5\%$ e $F_c < F$, o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A autora

4.3 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE CIMENTOS INDUSTRIAIS USADOS COMO REFERÊNCIA

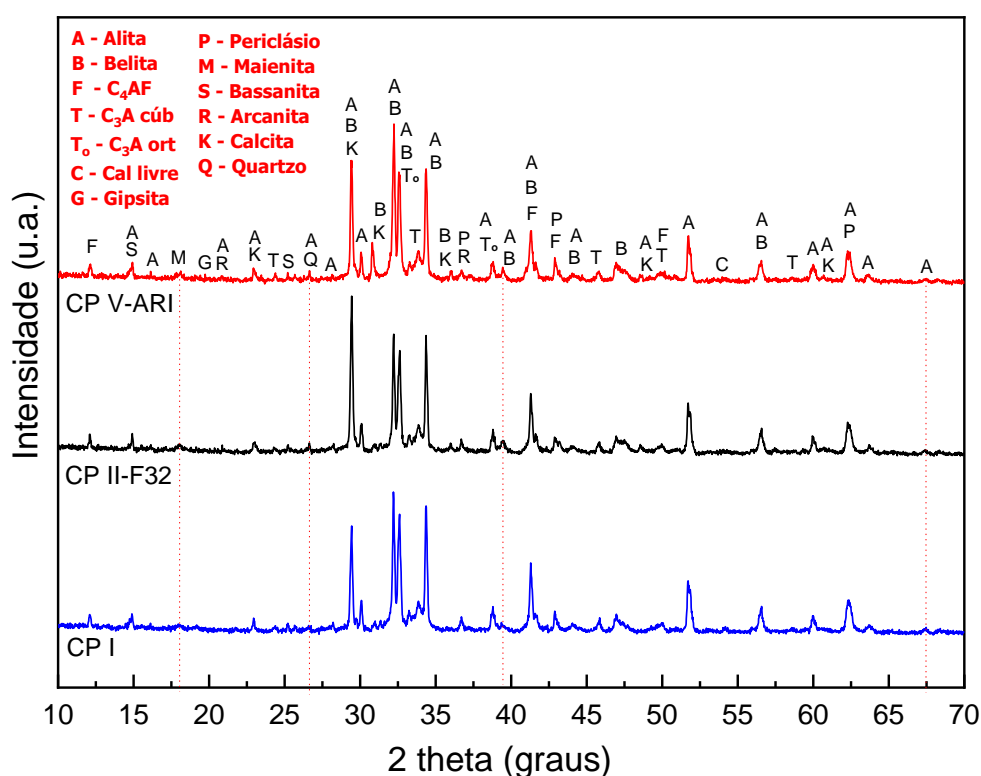
Para fins de comparação, são apresentados os difratogramas (Figura 59) e a quantificação dos teores de fases cristalinas dos cimentos industriais (CP I, CP II-F 32 e CP V ARI), que são utilizados como referência, obtidos por meio do método de Rietveld e seus indicadores estatísticos de qualidade analítica (Tabela 29).

Observa-se que os três cimentos industriais apresentaram menor teor de belita e maior teor de alita em comparação aos clínqueres experimentais, indicando que esses cimentos terão melhor desempenho no ganho de resistência mecânica nas primeiras idades, já que a belita é responsável pelo desenvolvimento de resistência em idades avançadas, em função de sua taxa de hidratação ser mais lenta.

O menor teor de alita nos clínqueres experimentais (Tabela 26) provavelmente se deve ao menor valor de FSC adotado, em relação à produção industrial, além de questões voltadas ao resfriamento. Em dados disponibilizados pela empresa cimenteira, o FSC médio dos clínqueres produzidos no período da doação dos materiais variou de 99,81%, com valores máximos de 102,87%. Consequentemente, esses menores teores de alita nos clínqueres produzidos em laboratório, com FSC de 98%, proporcionou um maior teor de belita, que esteve presente em quantidades razoavelmente superiores à observadas nos três

materiais industriais. Além disso, essa diferença no teor de belita, provavelmente, é reflexo da deficiência do resfriamento durante a produção em laboratório, que embora feito de forma brusca, não se mostrou satisfatório tal como é feito na indústria. Ou seja, podem ter acontecido reversões durante o processo de resfriamento dos clínqueres e os teores de alita e belita formados não foram mantidos. Por outro lado, os teores de cal livre nos clínqueres experimentais foram baixos, semelhantes ao verificado nos cimentos industriais, inferior a 1%.

Figura 59 – Difratogramas dos cimentos industriais (CP I, CP II-F 32 e CP V ARI).



Fonte: A autora

O cimento CP II-F 32 apresentou 10,47% de calcita, devido à presença de fíler calcário característico deste tipo de cimento, enquanto o CP V ARI apresentou apenas 3,31% da calcita. Não foi detectada a fase calcita no cimento CP I, cuja finalização da produção em laboratório apenas acrescentou sulfato de cálcio moído, com já mencionado. Nos cimentos experimentais, também, não foi identificada a fase calcita, uma vez que a única adição ao final do processo de produção do clínquer foi o sulfato de cálcio.

Por fim, considerando as condições de produção laboratorial, sem os recursos disponíveis e utilizados na indústria cimenteira, tais como os equipamentos de moagem e homogeneização mais eficientes, além de forno rotativo, obtiveram-se na pesquisa resultados satisfatórios com clínqueres de características semelhantes aos clínqueres industriais.

Tabela 29 - Teores de fases cristalinas dos cimentos industriais (CP II-F 32, CP V ARI e CP I), obtidos por meio do método de Rietveld e seus indicadores estatísticos de qualidade analítica.

Fases Cristalinas (%)	Cimento		
	CP II-F 32	CP V ARI	CP I
Alita M1	29,68	43,89	46,26
Alita M3	26,99	23,79	26,80
Belita	7,12	8,72	6,72
C ₃ A cúbico	3,53	1,93	3,72
C ₃ A ortorrômbico	1,52	0,47	1,20
C ₄ AF	9,55	9,40	7,39
CaO	0,23	0,10	1,16
MgO	3,63	2,39	3,67
Arcanita (K ₂ SO ₄)	-	3,46	2,63
Calcita (CaCO ₃)	10,47	3,31	-
Bassanita [Ca(SO ₄).1/2H ₂ O]	1,09	1,21	0,31
Maienita (Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃)	5,05	-	-
Gipsita (CaSO ₄)	0,68	0,99	-
Quartzo (SiO ₂)	0,45	0,30	0,15
GOF*	1,19	1,28	1,26
R _{exp} **	6,76	6,68	9,09
R _{wp} ***	8,06	8,55	11,41

* GOF = Goodness of fit / ** R_{exp} = Expected R fator / *** R_{WP} = Weighted profile R fator

Fonte: A autora

4.4 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS CIMENTOS PORTLAND EXPERIMENTAIS E INDUSTRIAIS

A partir da avaliação nos clínqueres experimentais, dosados por diferentes métodos e produzidos em variadas condições de queima, foram selecionados os clínqueres dosados com uso do Fator de Saturação de Cal (FSC) de 98%, calcinados a 1450°C e com resfriamento brusco, para a continuidade das pesquisas, visando a etapa de produção dos cimentos Portland. Esses clínqueres foram selecionados a fim de compará-los aos cimentos industrializados, que adotam aproximadamente essa temperatura de queima.

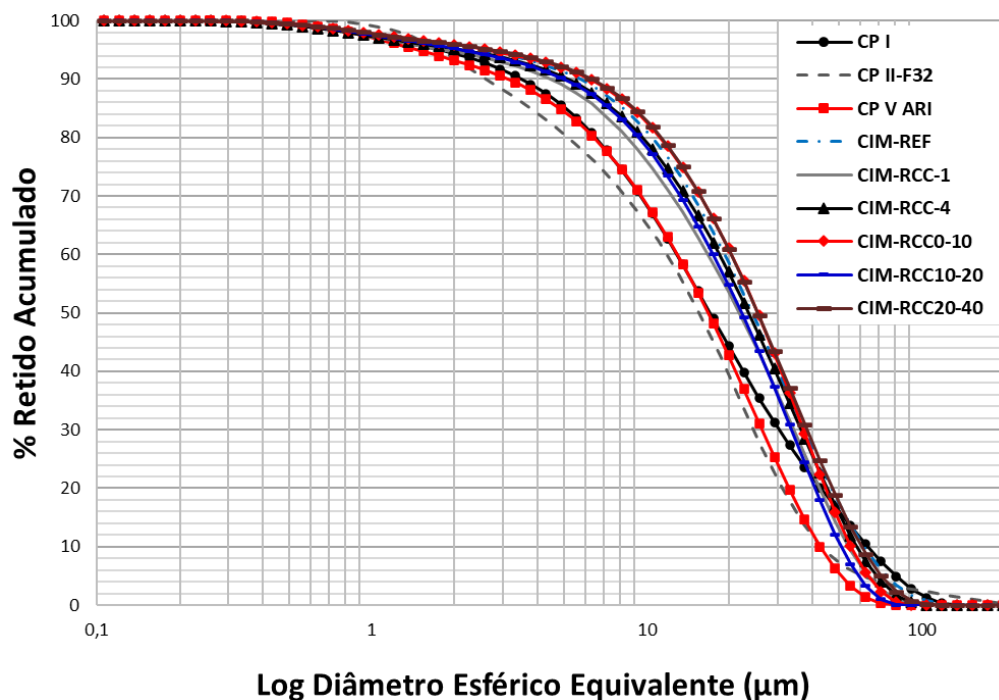
Foram produzidos seis tipos de cimento, a saber: CIM-REF, CIM-RCC-1, CIM-RCC-4, CIM-RCC₀₋₁₀, CIM-RCC₁₀₋₂₀ e CIM-RCC₂₀₋₄₀, que foram comparados a um cimento obtido a partir de um clínquer industrial e a dois cimentos comerciais. Estes cimentos foram caracterizados quanto à composição química e mineralógica a fim de se verificar a formação das fases esperadas. Foram avaliados, ainda, o mecanismo de hidratação dos cimentos, seus tempos de pega e expansibilidade.

4.4.1 Caracterização física dos cimentos Portland

Os cimentos experimentais e os dois cimentos industriais utilizados como referência foram caracterizados quanto à distribuição de tamanho de partículas, massa específica e área superficial (Blaine e BET), conforme Figura 60 e Tabela 30.

Os cimentos CP II-F 32 e CP V ARI apresentaram grãos com tamanho médio (D_{50}) inferior ao verificado nos cimentos experimentais, como esperado, evidenciando a maior eficiência da moagem industrial. O CP I, embora industrial, teve sua moagem em laboratório, também apresentando D_{50} menor. A distribuição granulométrica dos cimentos experimentais mostra que há uma grande uniformidade entre os grãos desses cimentos após tratamento mecânico, com valores muito próximos de D_{50} .

Figura 60 – Distribuições do tamanho de partículas dos cimentos experimentais (de referência e contendo diferentes tipos de RCC) e industriais (CPI, CP II-F 32 e CP V ARI), obtidas por granulometria a *laser*.



Fonte: A autora

Tabela 30 – Massa específica e área superficial específica (Blaine e BET) nos cimentos experimentais e industriais.

Cimento	Massa Específica (Kg/dm ³)	Área Superficial Blaine (cm ² /g)	Área Superficial BET (cm ² /g)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
CIM-REF	3,1892 ± 0,0014	3006	8736	22,1	54,6
CIM-RCC-1	3,1764 ± 0,0007	3077	9744	20,4	50,9
CIM-RCC-4	3,2099 ± 0,0014	3315	9548	22,8	57,9
CIM-RCC ₀₋₁₀	3,1928 ± 0,0043	3257	9234	20,9	47,9
CIM-RCC ₁₀₋₂₀	3,1760 ± 0,0053	3016	8348	23,9	51,9
CIM-RCC ₂₀₋₄₀	3,1907 ± 0,0016	3238	8401	23,9	56,8
CP I *	3,2018 ± 0,0073	3203	10913	16,6	59,9
CP II-F 32	3,1200 ± 0,0032	4099	16417	16,0	40,3
CP V ARI	3,1369 ± 0,0023	3716	13193	15,7	40,1

* Clínter industrial moído em laboratório.

Fonte: A autora

Observa-se que, entre os cimentos experimentais, o CIM-RCC-1 apresentou maior área superficial específica BET. Entretanto, observa-se que os cimentos industriais possuem área superficial específica BET quase duas vezes superior à verificada nos clínqueres produzidos em laboratório, apesar das áreas superficiais Blaine serem mais próximas, o que pode ser um indicativo da baixa eficiência na moagem dos clínqueres para confecção dos cimentos experimentais, em comparação à moagem industrial. Conforme esperado, as massas específicas dos cimentos experimentais e industrializados são semelhantes, por utilizarem matérias-primas com densidades semelhantes.

As características físicas dos clínqueres contendo RCC produzidos na presente pesquisa foram semelhantes às encontradas na pesquisa de Puertas *et al.* (2010), que produziram cimentos com incorporação de 13,86% de resíduo cerâmico (vermelho e branco), com massa específica e área superficial Blaine iguais a 3,168 kg/dm³ e 2943 cm²/g, respectivamente.

4.4.2 Resistência mecânica

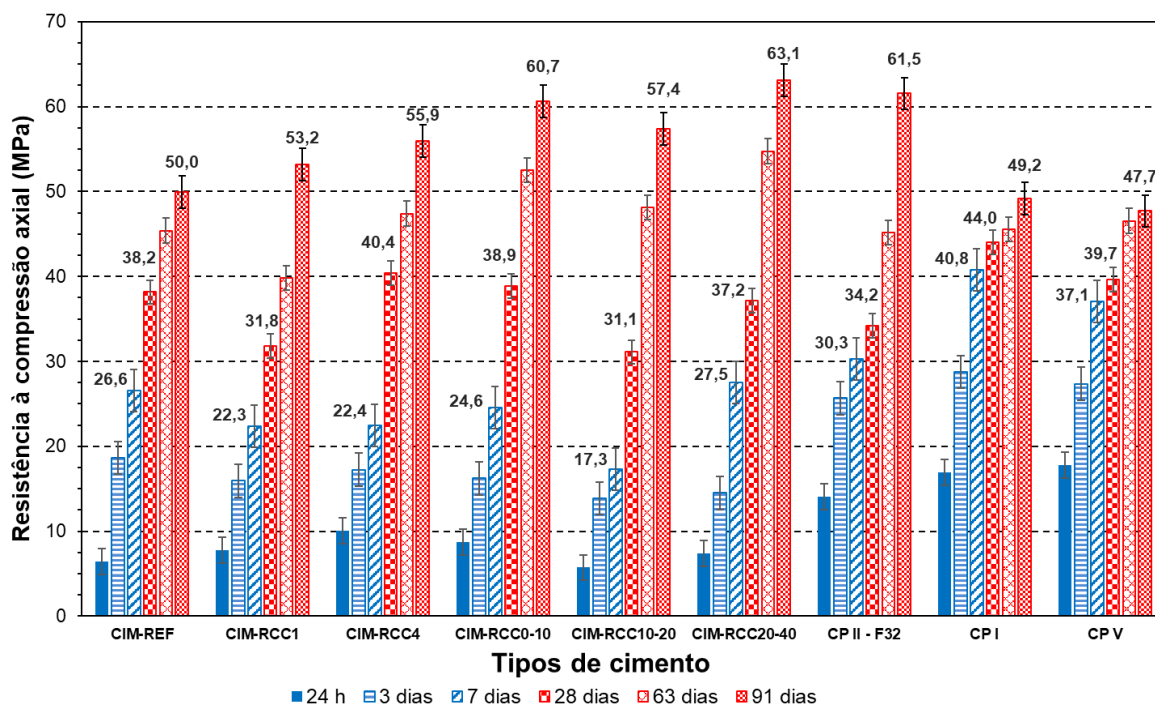
Para avaliação do comportamento mecânico dos cimentos produzidos em laboratório, foram moldados quatro corpos de prova cúbicos de pastas, conforme indicado no item 3.2.3.4, para serem ensaiados nas idades de 1, 3, 7, 28, 63 e 91 dias. A Figura 61 apresenta os resultados de resistência à compressão axial dos cimentos experimentais, moldados com clínqueres dosados utilizando o Fator de Saturação de Cal de 98%, produzidos à temperatura de 1450°C, além dos cimentos industriais, disponíveis comercialmente e utilizados como referências externas.

Conforme esperado, a resistência mecânica das pastas de cimento aumenta em função da hidratação, tanto as primeiras idades (1, 3 e 7 dias, representadas no gráfico na cor azul), quanto em idades mais avançadas (28, 63 e 91 dias, representadas no gráfico na cor vermelha).

Observa-se que o uso de corpos de prova em escala reduzida não afetou a avaliação de desempenho mecânico dos cimentos, de forma comparativa, conforme sugerido por Beaudoin (2001), o que fica evidenciado pelo fato de a resistência dos cimentos industriais, aos 7 e 28 dias, se apresentaram conforme

especificação normativa para um cimento de classe 32, sendo que alguns deles atingiram comportamento semelhante ao de um cimento classe 40.

Figura 61 – Resistência à compressão axial de cimentos produzidos experimentalmente (com e sem RCC) e industriais (CP I, CP II-F 32 e CP V ARI), disponíveis comercialmente.



Fonte: A autora

O desempenho superior do CIM-RCC₂₀₋₄₀ em relação aos demais cimentos experimentais produzidos com o RCC e ao cimento de referência (CIM-REF), aos 7 dias de idade, está coerente com a avaliação mineralógica, uma vez que este foi o clínquer experimental que apresentou maior teor de alita. Sabe-se que a alita é responsável pelo desenvolvimento inicial da resistência mecânica num material cimentício, tendo a maior influência no endurecimento entre as demais fases do cimento (WALENTA e FÜLLMANN, 2004).

A resistência da pasta de cimento CP V ARI industrial, utilizado como referência externa, aos 7 dias (37,1 MPa) é maior em relação aos demais tipos de cimento e ocorre devido ao elevado teor de alita (Tabela 29) e à elevada finura deste cimento, conforme observado na Tabela 30.

O cimento CP II-F 32 apresentou maior resistência nas primeiras idades, em função do efeito fíler característico desse tipo de cimento (IRASSAR *et al.*, 2015), com resistência à compressão igual a 30,3 MPa, aos 7 dias, valor apenas 10% superior ao observado no cimento experimental CIM-RCC₂₀₋₄₀ (27,5 MPa). O fíler calcário produz uma aceleração da hidratação nas primeiras idades devido ao efeito físico, de compactação e nucleação heterogênea (IRASSAR *et al.*, 2015). Isso afeta o desenvolvimento da resistência, uma vez que o efeito fíler produz partículas finas que preenchem o espaço vazio entre os grãos de cimento modificando seu empacotamento granular, reduzindo a porosidade da pasta (CYR *et al.*, 2006).

Entretanto, aos 28 dias de idade, o desempenho mecânico dos cimentos experimentais CIM-RCC-4 e CIM-RCC₀₋₁₀ (40,4 e 38,9 MPa, respectivamente) foi superior ao observado no cimento CIM-RCC₂₀₋₄₀ (37,2 MPa). A resistência mecânica dos cimentos experimentais CIM-RCC-4 e CIM-RCC₀₋₁₀ se aproximou significativamente da verificada no cimento industrial CP V ARI (39,7 MPa), sendo consideravelmente superior à resistência observada no cimento CP II-F 32 (34,3 MPa).

A belita (C₂S) é responsável pelo aumento da resistência em idades posteriores, o que justifica este aumento significativo da resistência dos cimentos experimentais, em comparação aos cimentos industriais, entre os 7 e 28 dias. Os cimentos experimentais CIM-RCC-4 e CIM-RCC₀₋₁₀ apresentaram, respectivamente, 23,9% e 22,8% de C₂S, enquanto os cimentos industriais apresentaram teores iguais a 7,12% (CP II-F 32) e 8,72% (CP V ARI). Destaca-se que os cimentos experimentais apresentaram maior teor de silicatos (C₂S + C₃S) em comparação aos cimentos industriais. Por outro lado, os cimentos industriais apresentaram a relação C₃S/C₂S variando entre 7,7 e 10,9, enquanto que nos cimentos experimentais esses valores foram bem menores, com relação C₃S/C₂S variando entre 2,1 e 2,7.

O maior teor de belita em relação aos clínqueres industriais se dá pela menor eficiência no resfriamento, na produção de clínquer em laboratório, em comparação ao resfriamento na indústria, que geralmente ocorre em duas etapas: i) dentro do forno entre a zona de queima e a extremidade de descarga do forno e; ii) dentro do refrigerador (CHATTERJEE, 2011). No estudo de Puertas *et al.*

(2010), em que foram incorporados 13,86% de resíduos cerâmicos para produção de clínquer, o teor de belita (20,32%) no clínquer experimental também foi superior ao observado no clínquer de referência (8,29%), produzido sem o resíduo.

Observa-se, ainda, que o cimento CIM-RCC₁₀₋₂₀ apresentou a menor resistência, até a idade de 28 dias, apesar dos valores serem considerados aceitáveis (média de 31,1 MPa). Entretanto, nas idades de 63 e 91 dias, este cimento apresentou significativo desenvolvimento da resistência, sendo, inclusive, superior à das pastas contendo CP V ARI. A análise da composição mineralógica (Tabela 26) indicou que o clínquer CL-RCC₁₀₋₂₀ apresentou o menor teor de C₃S e o maior teor de C₂S entre os cimentos experimentais com incorporação do RCC.

Na idade mais avançada avaliada (91 dias), o CIM-RCC₂₀₋₄₀ apresentou a maior resistência mecânica (63,1 MPa) e o maior teor de silicatos (86,4%) entre todos os cimentos estudados, sendo até mesmo superior ao cimento CP II-F 32 (61,5 MPa).

Os resultados deste estudo indicam que o uso de RCC, nas condições relatadas nessa pesquisa, não influenciaram negativamente na formação de fases e no desempenho físico-mecânico dos cimentos experimentais, quando comparados com um clínquer industrial e com dois tipos de cimento industrial, produzidos com as matérias-primas tradicionais, confirmando que sua reutilização na produção de clínquer Portland é uma alternativa tecnicamente viável, com economia de recursos naturais e menor geração de CO₂.

Considerando as condições de produção laboratorial, sem os recursos disponíveis e utilizados na indústria cimenteira, tais como os equipamentos de moagem e homogeneização mais eficientes, além de forno rotativo, os resultados obtidos na presente pesquisa foram satisfatórios, obtendo-se cimentos com desempenho semelhante aos observados nos cimentos industriais.

Os resultados obtidos foram avaliados estatisticamente por meio da análise de variância (ANOVA), sendo apresentados na Tabela 31. As análises foram feitas comparando os resultados de resistência à compressão tanto dos cimentos experimentais com incorporação de RCC quanto nos cimentos utilizados como referência e indicaram que nas idades iniciais bem como em idades superiores a

28 dias as diferenças nos valores de resistência entre os diferentes cimentos são estatisticamente significativas.

Tabela 31 - Confiança estatística para os cimentos produzidos com RCC e para os cimentos de referência, por meio de análise de variância (ANOVA).

Idade(dias)	SQ	GL	MQ	F	Valor-P	Fc	Efeito Significativo
1	632,41	8	79,05	28,34	0,0000000002	2,35	Sim
3	1081,73	8	135,22	33,17	0,00000000001	2,30	Sim
7	1678,52	8	209,81	35,98	0,00000000003	2,32	Sim
28	523,84	8	65,48	3,29	0,01466531206	2,45	Sim
63	392,55	8	49,07	2,86	0,03771973611	2,64	Sim
91	657,01	8	82,13	2,98	0,03247237469	2,64	Sim

SQ = Soma Quadrada; GL = Graus de liberdade; MQ = Média quadrada; F = Valor calculado de F; Valor – P = Nível de significância; Fc = F Crítico; Se $p < 5\%$ e $F_c < F$, o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A autora

4.4.3 Expansibilidade das pastas dos cimentos estudados

Os resultados da avaliação da expansibilidade nos cimentos experimentais bem como nos cimentos industriais estão apresentados na Tabela 32. Seguindo a NBR 11582:2016, para a verificação da expansibilidade a quente, os corpos de prova moldados juntamente com as agulhas de *Le Chatelier* foram mantidos por cinco horas em água em ebulição, com medições do afastamento das extremidades das agulhas após 3 horas e após 5 horas da ação da água quente. Para todas as amostras analisadas, observa-se que foi atendido um dos requisitos da NBR 16697:2018, que limita a expansibilidade avaliada por meio das agulhas de *Le Chatelier* em 5 mm.

Não foi realizada a análise para o cimento CP II-F 32, pela indisponibilidade do material, uma vez que a cimenteira deixou de produzir esse tipo de cimento ao longo da pesquisa.

Tabela 32 – Medidas da expansibilidade a quente nas pastas dos cimentos experimentais com incorporação do RCC e nos cimentos de referência, moldadas nas agulhas de *Le Chatelier*.

Cimento	Agulha 1 (mm)	Agulha 2 (mm)	Agulha 3 (mm)	Média (mm)
CIM-REF	0,00	0,00	0,00	0,00 ± 0,00
CIM-RCC-1	0,03	0,02	0,12	0,06 ± 0,06
CIM-RCC-4	0,00	0,05	0,00	0,02 ± 0,03
CIM-RCC ₀₋₁₀	0,00	0,00	0,00	0,00 ± 0,00
CIM-RCC ₁₀₋₂₀	0,00	0,12	0,10	0,07 ± 0,06
CIM-RCC ₂₀₋₄₀	0,03	0,09	0,00	0,04 ± 0,05
CP I	0,10	0,00	0,03	0,04 ± 0,05
CP V ARI	0,08	0,13	0,08	0,01 ± 0,03

Fonte: A autora

4.4.4 Avaliação da hidratação dos cimentos

a) Estudo do calor de hidratação

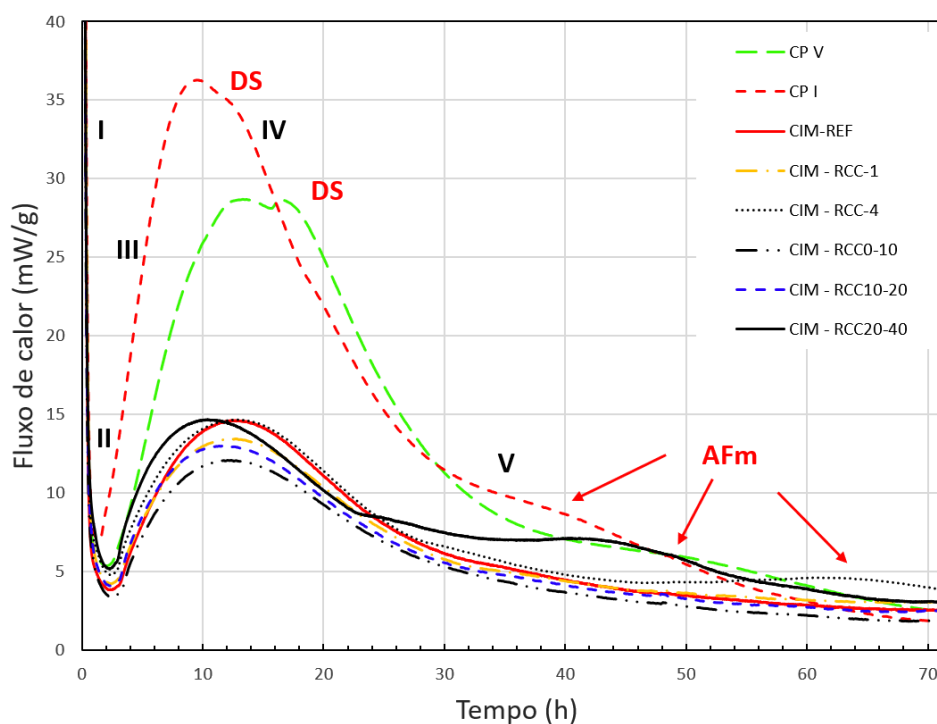
Os ensaios de avaliação da hidratação dos cimentos foram realizados em pastas confeccionadas com relação água/cimento igual a 0,45, em todos os cimentos experimentais e de referência. Em complementação, para fins de comparação, foram realizados ensaios em cimentos confeccionados a partir de clínqueres industriais com adição do mesmo teor de sulfato de cálcio (5%) dos clínqueres produzidos experimentalmente, denominado CP I.

A Figura 62 mostra as curvas de fluxo de calor para as diferentes amostras de cimento durante 72 horas de ensaio, normalizadas pela massa de cimento. São observados os cinco estágios da hidratação: I - pré-indução, II - indução, III - aceleração, IV - desaceleração e V - reações finais. No estágio I, que dura até 15 min após a água entrar em contato com o cimento, ocorre uma rápida liberação de calor devido à neutralização das cargas superficiais das partículas e à dissolução inicial das fases do cimento Portland (BULLARD *et al.*, 2011).

O estágio II dá início ao período de indução, que ocorre quando a taxa da reação atinge um mínimo em relação à diminuição na taxa de dissolução do C_3S (JUILLAND *et al.*, 2010). A partir da Figura 62, verifica-se que o período de aceleração (estágio III) começa em até 2 horas de contato entre o cimento anidro e a água.

Após o pico do fluxo de calor, a taxa de reação do C_3S diminui, dando origem ao chamado período de desaceleração (estágio IV). Para os cimentos CP V ARI e CIM-REF o início desse período, com o maior fluxo de calor, ocorreu em tempos muito parecidos (13,2 e 13,3 horas, respectivamente) da hidratação, sendo mais demorado em relação aos demais cimentos estudados. Nos cimentos CIM-RCC-1, CIM-RCC-4, CIM-RCC₀₋₁₀ e CIM-RCC₁₀₋₂₀ o tempo de maior fluxo de calor ocorreu entre 11,8 e 12,1 horas da hidratação. O CIM-RCC₂₀₋₄₀ obteve tempo de maior fluxo de calor similar ao CP I (9,7 e 9,5 horas, respectivamente).

Figura 62 - Taxa de liberação de calor dos cimentos produzidos experimentalmente com incorporação de RCC, com FSC fixado em 98% e temperatura de 1450°C, e de cimentos de referência (CP I, CP V e REF).



Fonte: A autora

Iniciado o período de desaceleração, ocorre a formação de etringita secundária (BULLARD *et al.*, 2011). Como a dissolução do C_3A acontece durante todo o período de hidratação, quando os íons sulfato adsorvidos são liberados na solução, a formação de etringita ocorre continuamente (MACIEL *et al.*, 2019).

Em relação aos cimentos industriais, a curva de fluxo de calor para o cimento CP V-ARI apresentou dois picos, em que o segundo pico na curva tem relação com o teor total de SO_3 advindo do clínquer e do sulfato de cálcio adicionado. A partir dos resultados de DRX, apresentados na Tabela 29, tem-se que o CP V-ARI contém 1,21% de bassanita [$Ca(SO_4).1/2H_2O$], 3,46 % de arcanita (K_2SO_4) além de 0,99% de gipsita ($CaSO_4$). Esse pico de liberação de calor logo após o período de desaceleração é devido à depleção de sulfatos (DS), quando ocorre a exaustão destes na solução e a reação dos aluminatos é reiniciada (BULLARD *et al.*, 2011). A curva de fluxo de calor do CP I, que contém 0,31% de bassanita e 2,63% de arcanita, apresenta esse segundo pico de forma bastante sutil.

Esse fenômeno não foi percebido nas demais pastas, indicando que o consumo de sulfatos ocorreu de maneira antecipada, antes do primeiro pico de calor, isto é, quantidade de sulfatos na pasta abaixo do teor ótimo. Em um cimento Portland adequadamente sulfatado, a reação principal da fase aluminato deve ocorrer após o pico principal da reação da alita, devido ao retardo da reação C_3A pela presença do sulfato (SCRIVENER *et al.*, 2015).

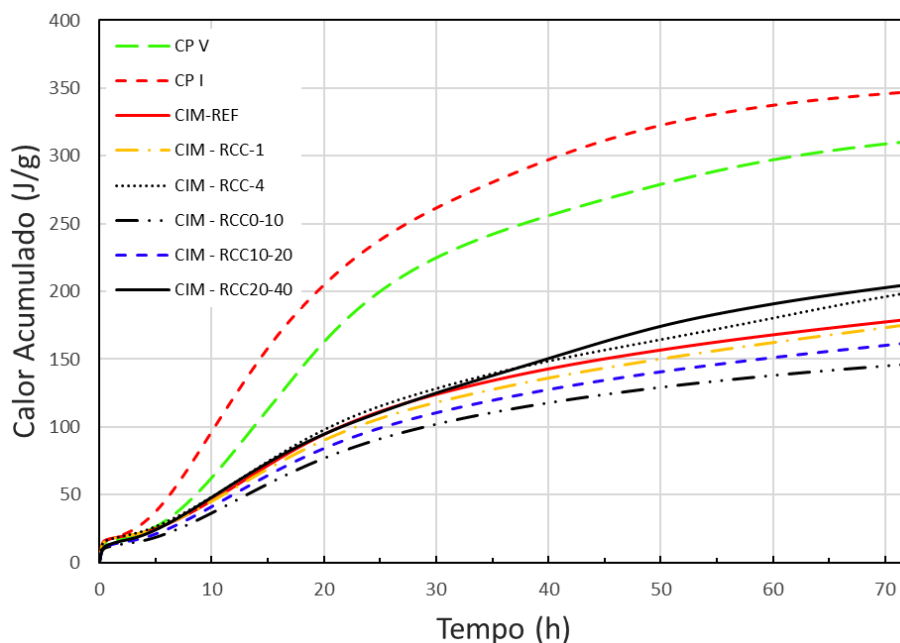
A visualização da Figura 62 permite concluir grande diferença na hidratação dos cimentos industriais em relação aos cimentos produzidos experimentalmente, inclusive o CIM-REF, que não contém RCC. Por outro lado, observa-se que as curvas de fluxo de calor nos cimentos CIM-REF, CIM-RCC-1, CIM-RCC₀₋₁₀ e CIM-RCC₁₀₋₂₀ estão quase superpostas, não havendo diferenças significativas no comportamento da evolução da hidratação ao longo do tempo.

A partir das curvas de fluxo de calor obtidas para as amostras de cimento estudadas verificou-se ainda que os cimentos com adição de RCC-4 e RCC₂₀₋₄₀ apresentam em comum um perfil com dois picos de aceleração, onde o primeiro pico refere-se à hidratação da fase C_3S e o segundo à formação de AFm, a partir do C_3A e da etringita (BULLARD *et al.*, 2011). Em destaque na Figura 62 é apresentada a indicação da inflexão na curva, referente à reação de formação de

AFm. Os cimentos com RCC se mostraram ser de hidratação mais lenta, o que é justificado em função do diâmetro de partículas maiores quando comparados com as partículas dos cimentos industriais.

Na Figura 63 são apresentadas as curvas de calor acumulado, normalizadas pela massa de cimento ensaiada, para as 72 horas primeiras horas de hidratação. Nota-se uma grande diferença na quantidade de calor acumulado liberado pelas pastas de cimentos industriais em relação aos cimentos experimentais, que apresentaram calor máximo acumulado de 200 J/g. Isto é justificado pelos cimentos industriais apresentarem maior área superficial específica. Este comportamento atesta a possibilidade de uso dos cimentos com RCC em peças estruturais de grandes dimensões (concreto massa) dada a baixa taxa de liberação de calor.

Figura 63 - Calor acumulado ao longo de 72 horas de cimentos produzidos experimentalmente com incorporação de RCC, com FSC fixado em 98% e temperatura de 1450°C, e de cimentos de referência (CP I, CP V e REF).

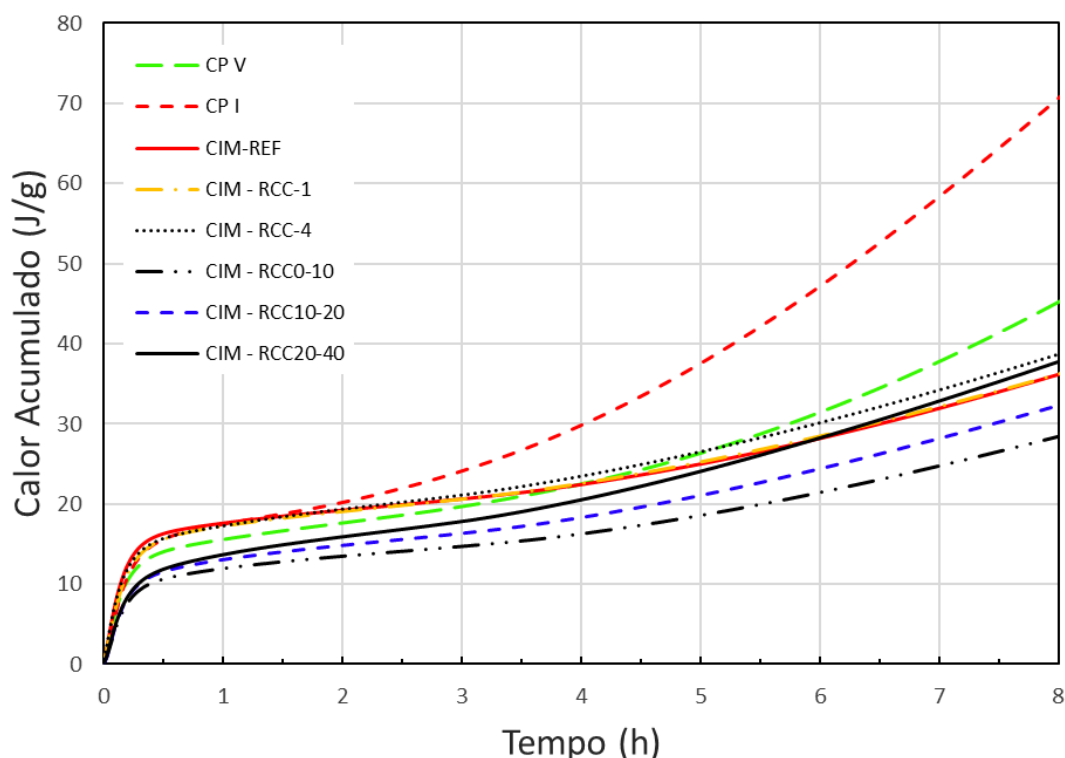


Fonte: A autora

Os cimentos CIM-RCC-4 e CIM-RCC₂₀₋₄₀ apresentam comportamento similar em relação ao calor total acumulado, com quantidade de calor acumulado muito

próxima. Para favorecer a visualização dos distintos comportamentos dos cimentos, mais significativos nas primeiras horas de hidratação, foi feito um recorte no calor acumulado ao longo das primeiras 8 horas, representado na Figura 64. É possível perceber a aceleração das reações de hidratação no cimento CP I, que contém 1,20% de C_3A ortorrômbico, diferentemente ao CP V ARI, que contém 0,52% e cuja curva de calor acumulado nas primeiras horas tem taxa de evolução similar aos demais cimentos experimentais. Sabe-se que, em cimentos contendo gipsita, o C_3A ortorrômbico é mais reativo nas primeiras idades (KIRCHHEIM *et al.*, 2010). Essa aceleração na reatividade pode ser percebida, também, nos primeiros minutos de contato do cimento com a água para o CIM-RCC-1 e o CIM-REF, que contêm os maiores teores de C_3A ortorrômbico entre os cimentos com RCC (1,4 e 1,0%, respectivamente).

Figura 64 - Calor acumulado ao longo de 8 horas de cimentos produzidos experimentalmente com incorporação de RCC, com FSC fixado em 98% e temperatura de 1450°C, e de cimentos de referência (CP I, CP V e REF).



Fonte: A autora

A Tabela 33 apresenta valores extraídos a partir dos resultados de calor de hidratação (Figuras 62 e 63), além de resultados de caracterização físico-química e mineralógica para auxiliar na análise. Adicionalmente, tem-se na Tabela 33 o teor de SO_3 total nas amostras de cimento anidro com o sulfato de cálcio, que foi calculado de acordo com a ASTM C563 (2019), sendo constatado que a quantidade de trióxido de enxofre (% em massa) é menor ou igual a 4,5% para todos os tipos de cimento (NBR 16697:2018). Ressalta-se que para o CP I, ao adicionar 5% de sulfato de cálcio, o teor total de SO_3 se manteve no limite máximo estabelecido pela norma brasileira. Entretanto, o sulfato de cálcio utilizado nessa pesquisa não se trata do mesmo material utilizado pela cimenteira que disponibilizou as amostras de clínquer Portland.

Os resultados mostraram que os picos das curvas calorimétricas gerados pela precipitação em massa dos produtos de reação foram mais amplos e menos intensos nos cimentos contendo o RCC. A taxa de liberação de calor máxima ocorreu nos cimentos industriais CP I e CP V ARI (36,3 e 28,6 mW/g), enquanto a maior taxa de calor liberada nos cimentos com RCC foi de 14,7 mW/g de pasta, para o CIM-RCC₂₀₋₄₀.

Observa-se que, para todos os cimentos com RCC, o início do período de dormência é retardado, iniciando após 107 a 143 minutos do início do acompanhamento das reações de hidratação. Esse tempo nos cimentos industriais foi de 57 a 70 minutos. Entretanto, após um curto período de dormência, os cimentos com RCC apresentaram menores tempos de pega em relação aos cimentos de referência. Esta observação pode ser explicada pela diferença no conteúdo de C_3A , que desempenha papel principal na reatividade inicial. Em relação ao tempo de início de pega, todos os cimentos apresentaram tempo de início de pega a partir de 1 hora.

Tabela 33 - Comparação dos resultados de calor de hidratação com tamanho de partícula e teor de fases cristalinas dos cimentos experimentais e dos cimentos usados como referência (CP I, CP V e REF).

Caracterização	Cimentos							
	CP V	CP I	CIM-REF	CIM-RCC-1	CIM-RCC-4	CIM-RCC ₀₋₁₀	CIM-RCC ₁₀₋₂₀	CIM-RCC ₂₀₋₄₀
D ₅₀ (µm)	15,7	16,6	22,1	20,4	22,8	20,9	23,9	23,9
Área BET (cm ² /g)	13193	10913	8736	9744	9548	9234	8348	8401
Alita M1 (%)	43,89	46,26	20,60	0,90	1,50	1,00	1,20	1,60
Alita M3 (%)	23,79	26,80	35,90	60,90	59,10	60,90	59,80	61,10
Belita (%)	8,72	6,72	26,40	23,50	23,90	22,80	24,90	23,70
C ₃ A cúb. (%)	1,93	3,72	9,70	8,60	8,50	8,90	8,70	8,10
C ₃ A ort. (%)	0,47	1,20	1,00	1,40	0,80	0,90	0,50	0,70
C ₃ A total (%)	1,40	4,92	10,70	10,00	9,30	9,80	9,20	8,80
C ₄ AF (%)	9,40	7,39	3,50	2,50	3,30	2,70	2,30	2,30
Teor total de SO ₃ (%)	3,83 ³	4,50	3,72	4,05	3,96	3,68	3,78	3,79
Tempo para o pico máximo de calor (h)	13,20	9,55	13,30	12,06	12,45	12,27	11,75	9,75
Tempo no qual ocorre a depleção de sulfatos (h)	16,67	11,95	-	-	-	-	-	-
Taxa de liberação de calor máxima (mW/g)	28,6	36,3	14,6	13,4	14,6	12,2	13,05	14,7
Calor acumulado 1 hora (J/g)	15,6	17,6	17,6	17,2	17,2	12,0	13,1	13,7
Calor acumulado 72 horas (J/g)	311	348	176	175	200	147	163	205
Início do período de dormência (minutos)	70	57	102	107	110	143	123	114
Final do período de dormência/Início de pega (minutos)	165	111	171	160	141	152	147	135
Período de dormência/indução (minutos)	95	54	69	53	31	9	24	21
Fim de pega (minutos)	477	387	405	315	345	334	342	305
Tempo de pega (minutos)	312	276	234	155	204	182	195	170

Fonte: A autora

O calor total liberado após 72 horas foi maior nos cimentos industriais que nos cimentos com RCC. Entretanto, o calor total liberado nos cimentos com RCC foi similar ao liberado no CIM-REF, produzido experimentalmente, apenas com calcário e argila, e que possui o menor teor total de alita entre todos os cimentos analisados (56,5%). Esse atraso pode ter sido devido ao menor teor de C_3S em todos os cimentos com incorporação de RCC e à maior proporção de C_2S , que reage mais lentamente na hidratação do cimento e/ou à menor finura dos cimentos moídos em laboratório.

Como consequência do maior calor acumulado nos cimentos industriais, tem-se as maiores resistências nas idades de 1 e 3 dias obtidas nesses cimentos (Figura 61), quando comparados aos cimentos experimentais.

O diâmetro de partículas do cimento está diretamente associado à sua reatividade, assim partículas com diâmetros menores hidratam-se de forma mais rápida que partículas tipicamente presentes em cimentos com partículas de diâmetros maiores. Segundo Cincotto (2011), a evolução da hidratação se dá em função do tamanho das partículas de cimento onde até 10 horas são consumidas as partículas de 3 μm , até 24 h aquelas de 7 μm e as partículas maiores que 45 μm se hidratam com maior dificuldade. As partículas com diâmetro superior a 90 μm não se hidratam.

b) Análise de formação de fases e identificação dos produtos da hidratação

As transformações de fase nos cimentos Portland experimentais, produzidos com RCC, e dos cimentos usados como referência, foram verificadas antes e depois da hidratação. O mecanismo de hidratação foi estudado em detalhes usando o refinamento de Rietveld nos padrões de difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA).

A partir das análises, as fases alita, belita, aluminato e ferrita foram detectadas e quantificadas como fases principais nos cimentos anidros, como pode ser visto nas Figuras 65 a 70, que apresentam os difratogramas dos

³ O teor total de SO_3 para o CP V ARI foi calculado a partir de informações disponibilizadas pela empresa cimenteira, utilizando a ASTM C563/2019.

cimentos experimentais, produzidos com FSC fixado em 98% e calcinados à 1450°C, com incorporação do RCC e do cimento de referência, produzidos com calcário e argila. Também, são apresentados os difratogramas das pastas hidratadas a 6h; 1, 3, 7, 14, 28, 63, 91, 150 e 280 dias de idade. Para facilitar a visualização da evolução dos produtos de hidratação com o avanço do tempo, foi dado um destaque na faixa 2θ de 8 a 20° dos difratogramas.

À medida que a hidratação ocorreu, uma grande redução na intensidade dos picos das fases alita e belita foi observada, sugerindo a formação da fase C-S-H amorfa, que não é detectada nos ensaios de DRX (CHOUDHARY *et al.*, 2015). Após a dissolução, a alita e a belita formam C-S-H e portlandita na hidratação do cimento.

As fases AFm, embora representem nos difratogramas picos de baixa intensidade, foram detectadas em todas as amostras. Estas são frequentemente pouco cristalinas e, assim como o C-S-H, seu teor amorfo é considerado predominante (SCRIVENER *et al.*, 2004).

Foi percebido um significativo aumento nos picos da fase portlandita entre a idade de 91 e 280 dias para o CIM-REF, o que não foi evidenciado nos cimentos com RCC. Para estes cimentos, observou-se uma tendência de crescimento, porém, numa menor intensidade a partir de 28 dias para os CIM-RCC₀₋₁₀, CIM-RCC₁₀₋₂₀ e CIM-RCC₂₀₋₄₀.

Por outro lado, observou-se, aos 63 dias nas pastas do CIM-RCC₀₋₁₀ e do CIM-RCC-1 e aos 150 dias na pasta do CIM-RCC-4 uma redução no pico principal da portlandita, provavelmente devido à carbonatação durante o preparo das amostras para os ensaios de DRX.

Figura 65 – (A) Difratogramas do cimento de referência (sem RCC), dosado com FSC de 98% e calcinado a 1450°C e de suas pastas com 6h; 1, 3, 7, 14, 28, 63, 91, 150 e 280 dias de idade, com (B) Destaque para os picos na faixa 2θ entre 8 e 20°.

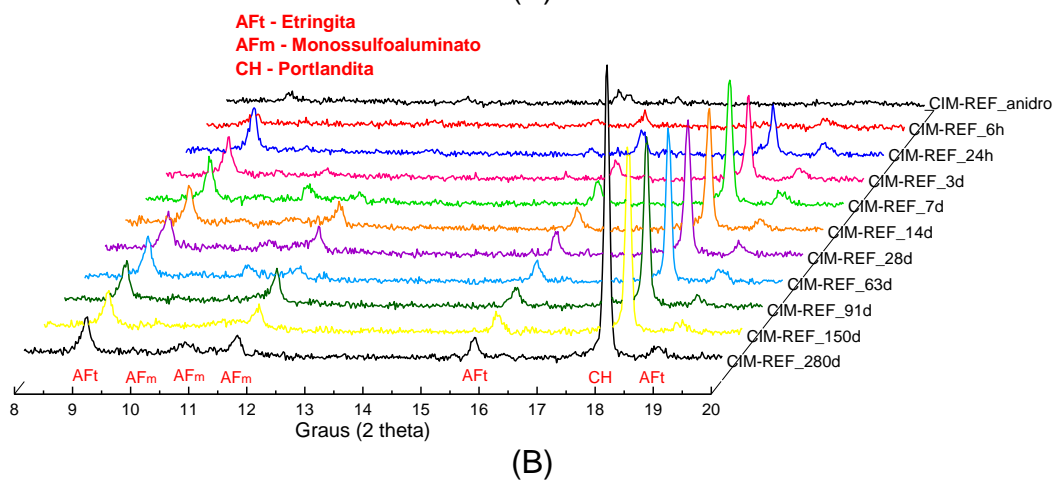
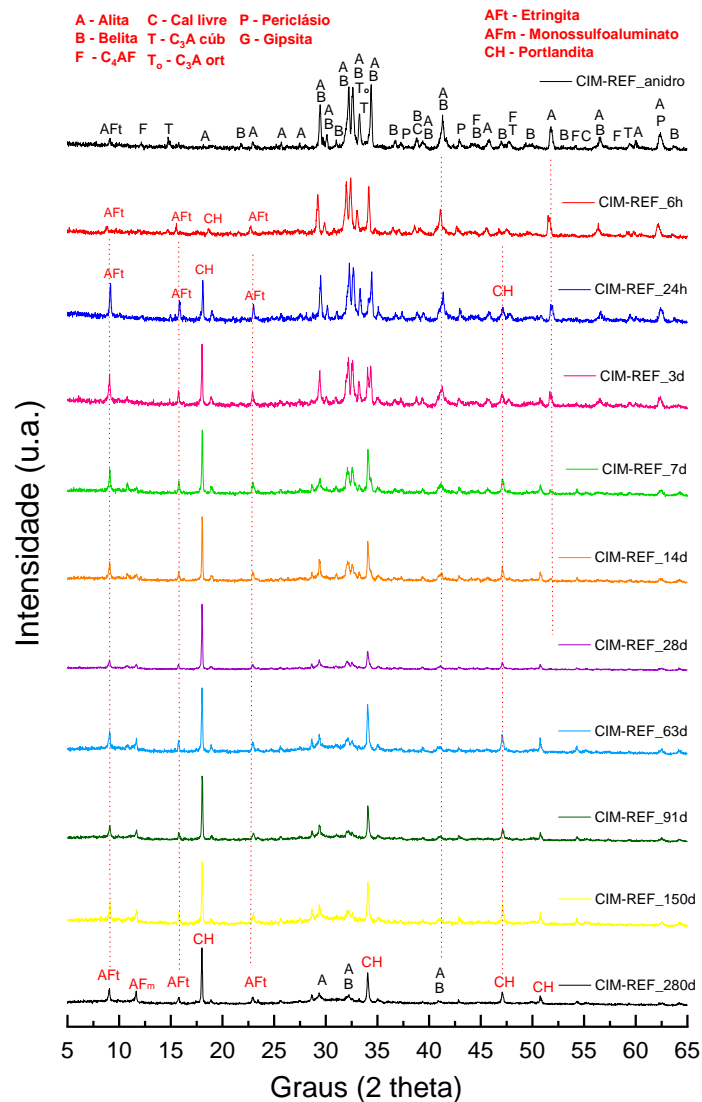


Figura 66 - (A) Difratogramas do cimento anidro CIM-RCC0-10, dosado com FSC de 98% e calcinado a 1450°C e de suas pastas com 6h; 1, 3, 7, 14, 28, 63, 91, 150 e 280 dias de idade, com (B) Destaque para os picos na faixa 2θ entre 8 e 20°.

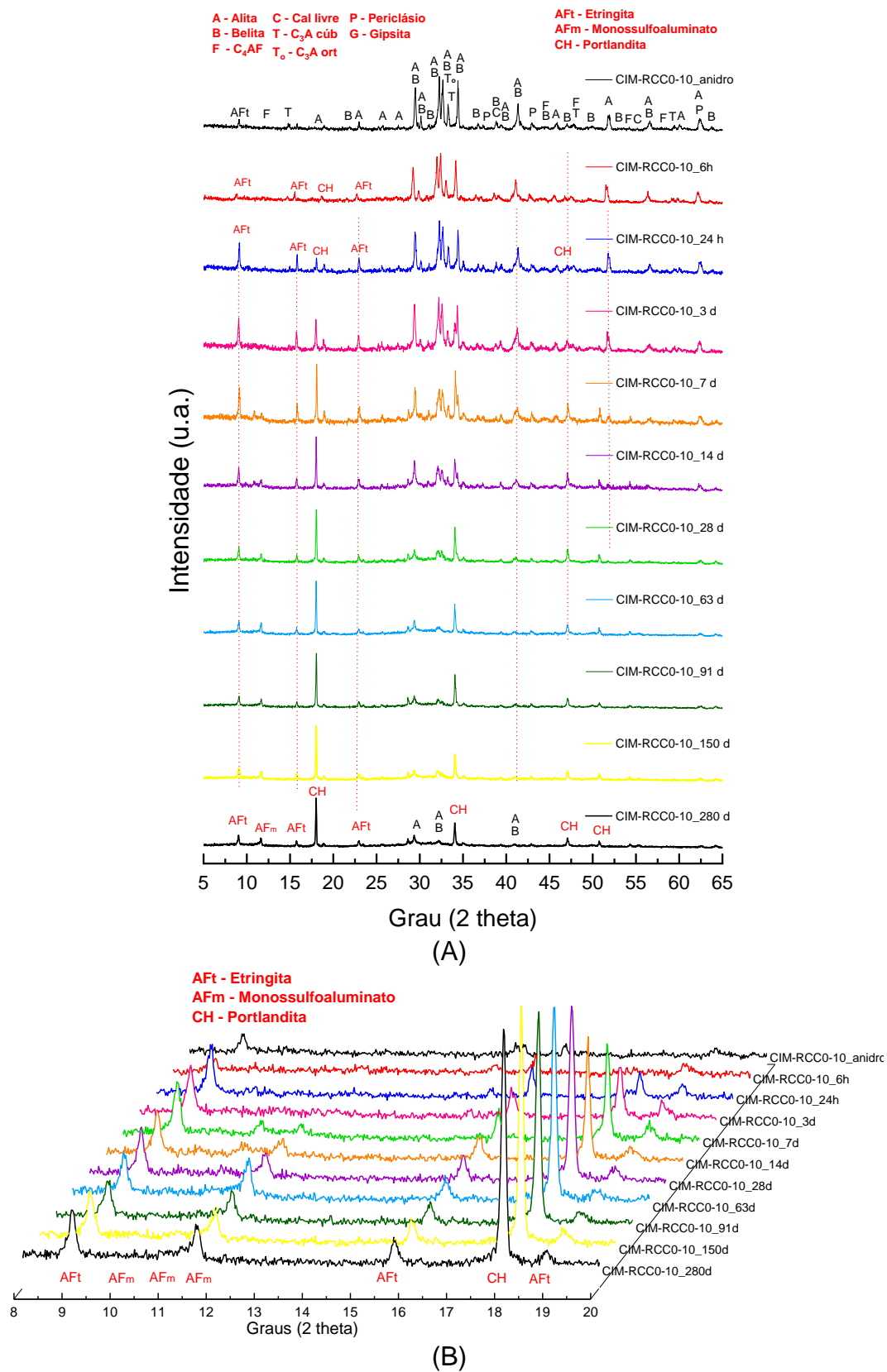
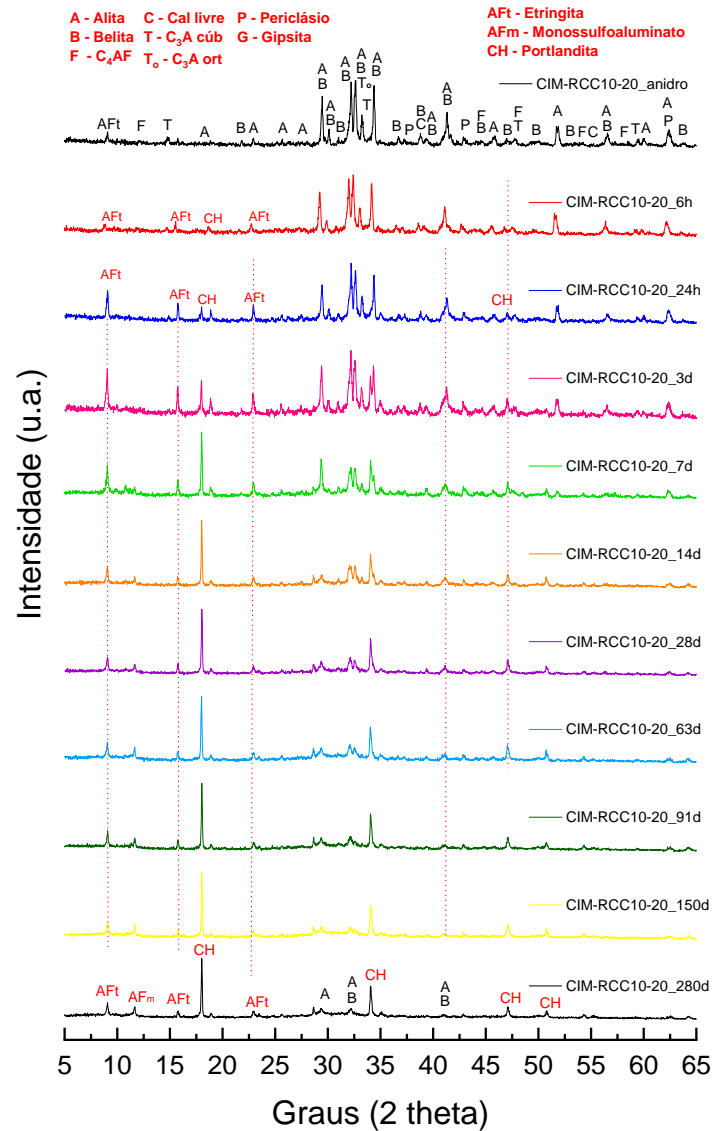
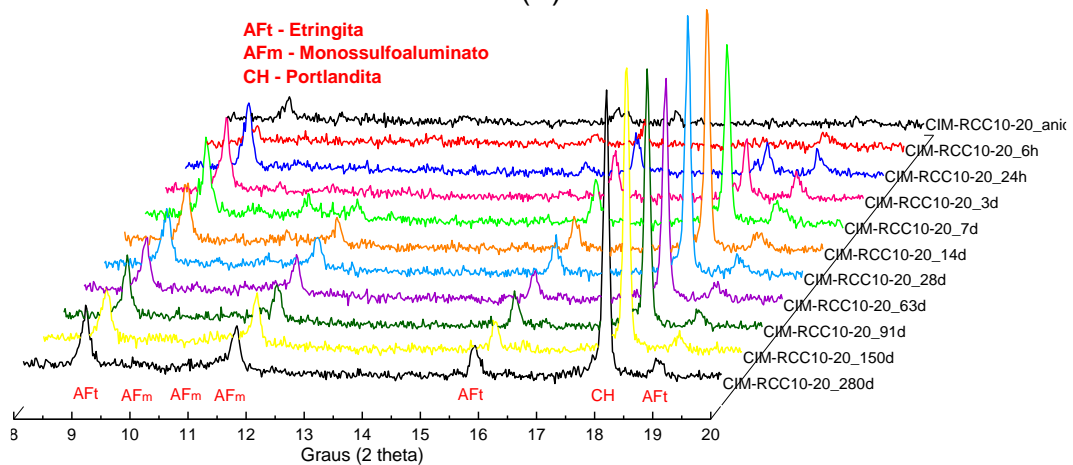


Figura 67 - (A) Difratogramas do cimento anidro CIM-RCC₁₀₋₂₀, dosado com FSC de 98% e calcinado a 1450°C e de suas pastas com 6h; 1, 3, 7, 14, 28, 63, 91, 150 e 280 dias de idade, com (B) Destaque para os picos na faixa 2θ entre 8 e 20°.



(A)



(B)

Figura 68 - (A) Difratogramas do cimento anidro CIM-RCC₂₀₋₄₀, dosado com FSC de 98% e calcinado a 1450°C e de suas pastas com 6h; 1, 3, 7, 14, 28, 63, 91, 150 e 280 dias de idade, com (B) Destaque para os picos na faixa 2θ entre 8 e 20°.

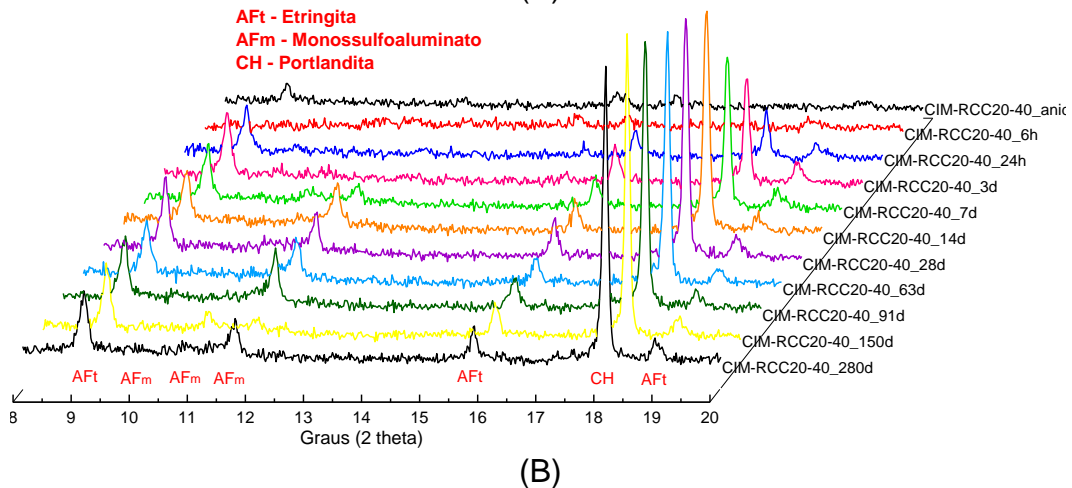
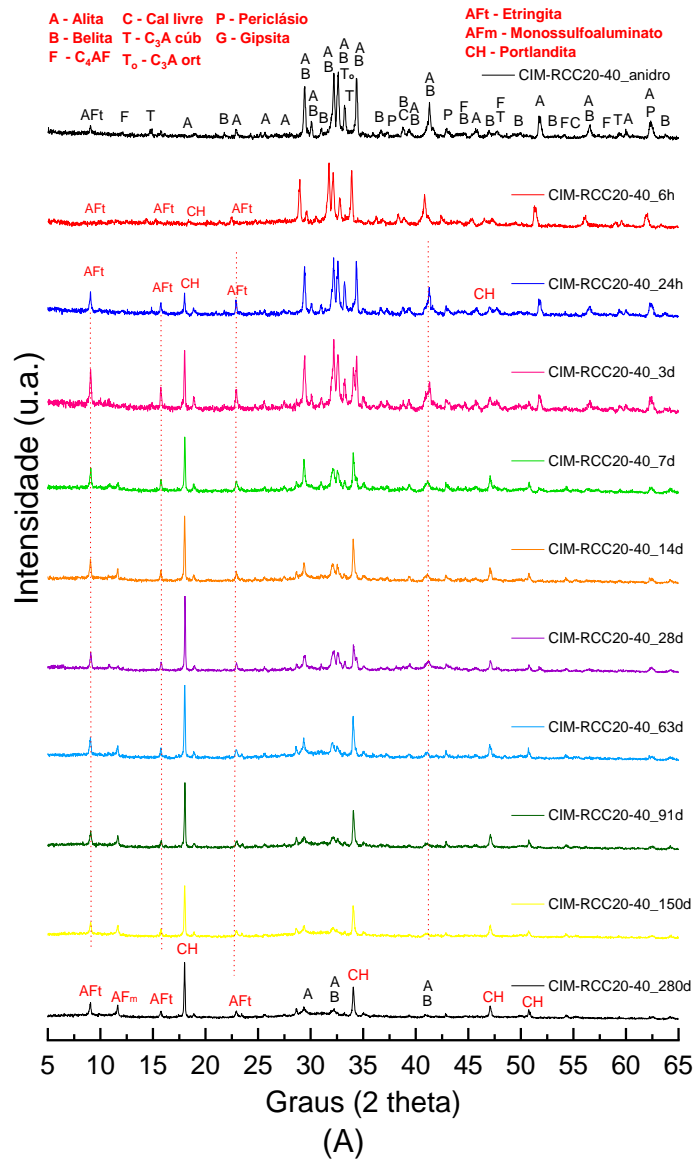
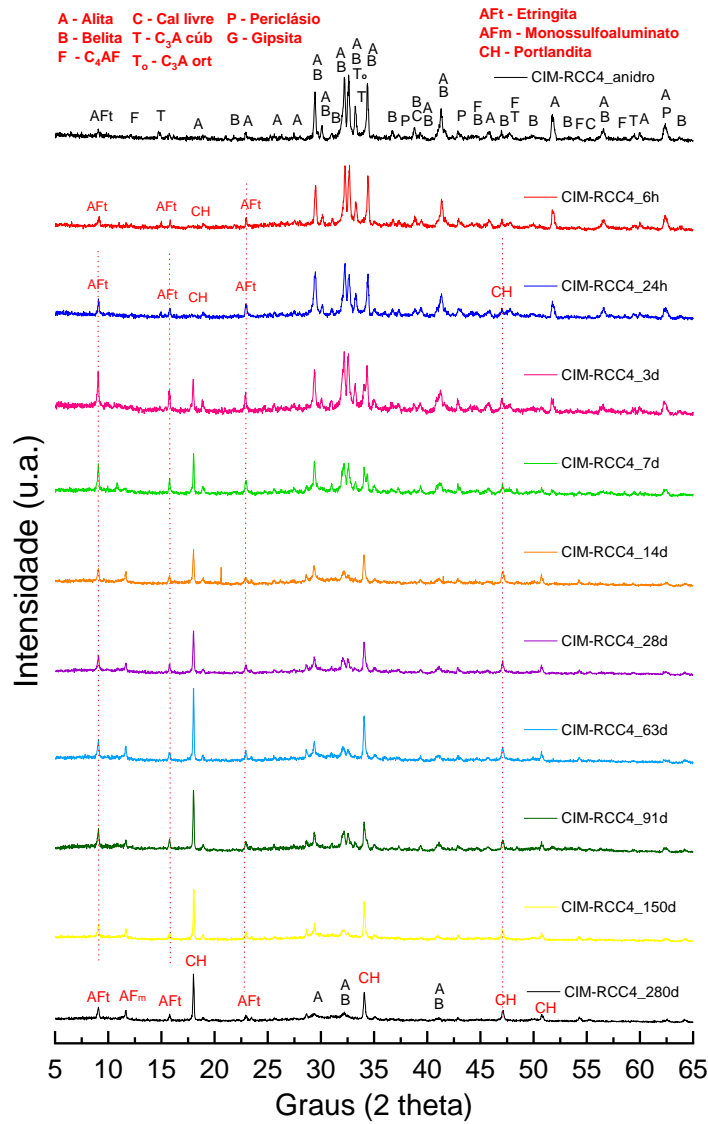
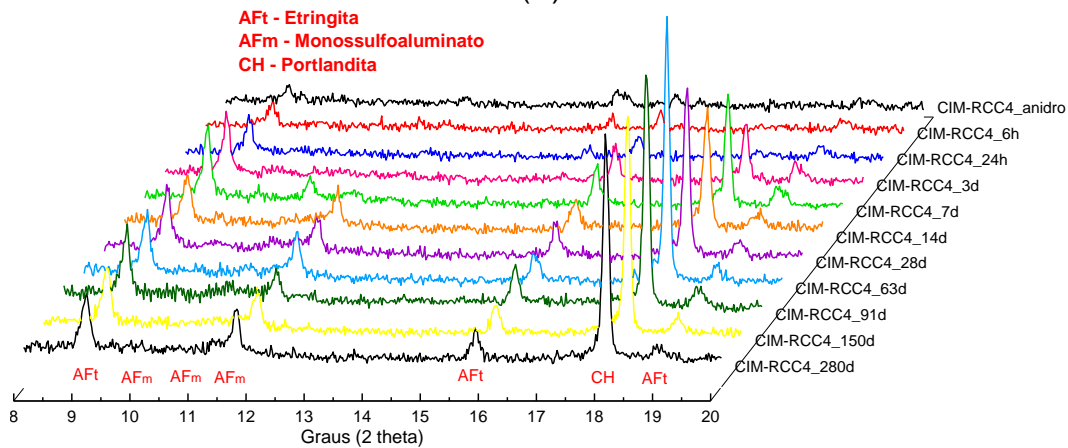


Figura 70 - (A) Difratogramas do cimento anidro CIM-RCC-4, dosado com FSC de 98% e calcinado a 1450°C e de suas pastas com 6h; 1, 3, 7, 14, 28, 63, 91, 150 e 280 dias de idade, com (B) Destaque para os picos na faixa 2θ entre 8 e 20°.



(A)



(B)

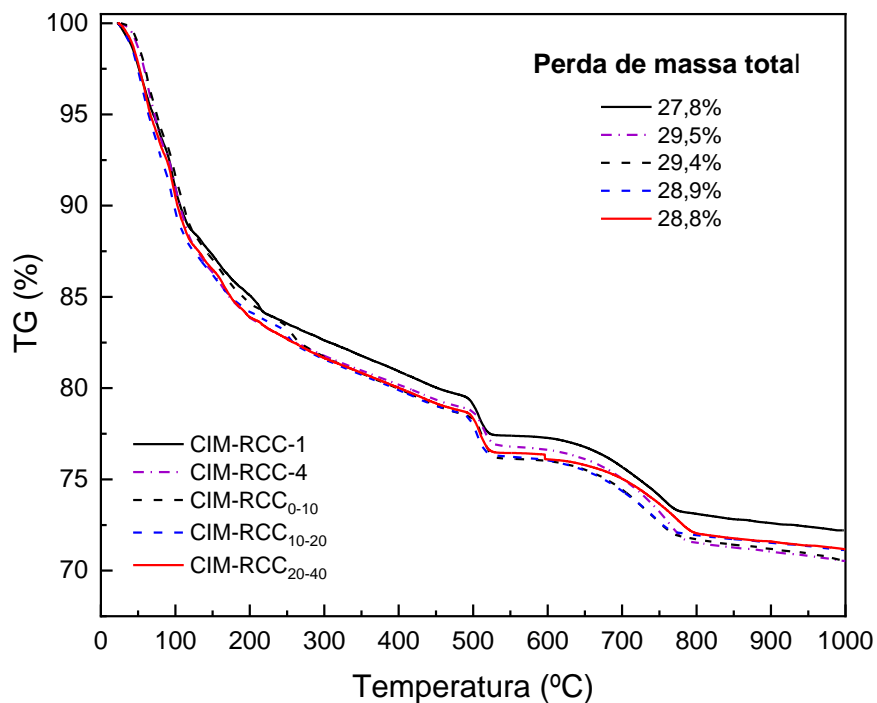
c) Análises Térmicas (TG/DTG)

As análises termogravimétricas possibilitaram a coleta de informações complementares ao desenvolvimento da hidratação nas pastas dos cimentos analisados. As análises termogravimétricas das pastas contendo cimentos produzidos com RCC e de referência (CP I, CP V e REF), aos 91 dias, são apresentadas nas Figuras 71 e 72, em que se observa que a maior perda de massa total aconteceu nos cimentos industriais, seguido do CIM-REF, produzido em laboratório, sem incorporação do RCC.

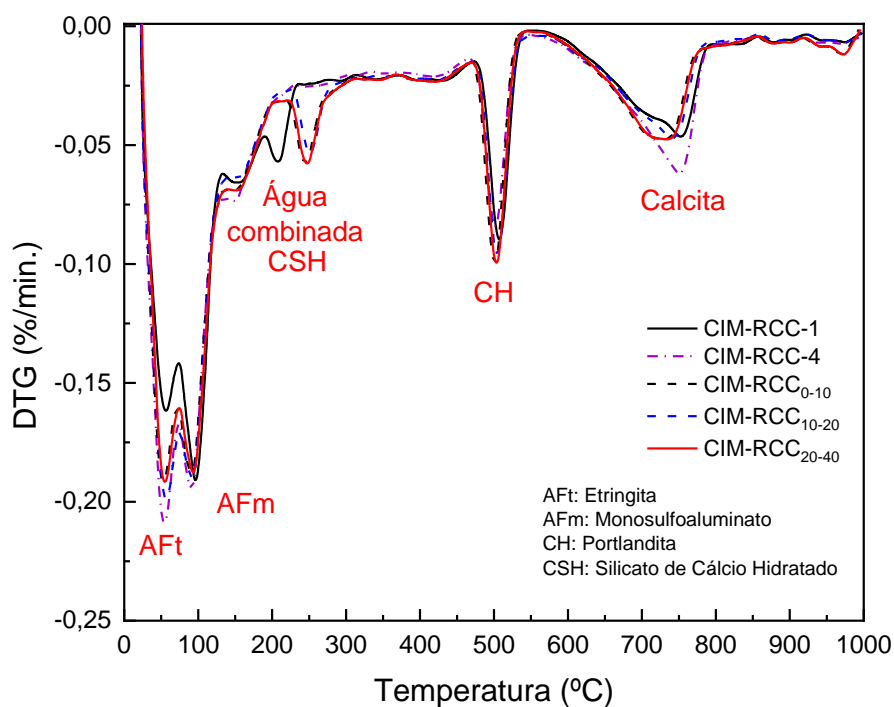
A partir das análises térmicas das pastas, tem-se que as primeiras perdas de massa nas curvas TG (Figuras 71a e 72a) são referentes à desidratação da etringita (AFt), do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e do monossulfato de cálcio (AFm). As desidratações ocorrem em temperaturas muito próximas e, desta maneira, há uma sobreposição de eventos, com decomposição de diferentes hidratos, sendo difícil diferenciá-las e identificar exatamente o pico máximo de cada composto e quantificá-los separadamente (LOTHENBACH *et al.*, 2016). Sendo assim, na análise apresentada não foi diferenciada a perda de massa referente à gipsita.

É possível verificar, ainda, em todas as pastas hidratadas, a formação dos hidratos típicos, que são C-S-H, fases AFt e AFm, além da portlandita. Constatou-se, ainda, a interação da portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ com o dióxido de carbono atmosférico para formar carbonato de cálcio (CHOU DHARY *et al.*, 2015), possivelmente durante a fase de preparo das amostras. O evento térmico entre 550°C e 800°C corresponde à decomposição de CaCO_3 em CaO e CO_2 (MATSCHEI *et al.*, 2007), e pôde ser percebido em todas as pastas.

Figura 71 - Análises termogravimétricas (TG/DTG) das pastas confeccionadas com cimentos produzidos experimentalmente, dosados com um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1450°C, contendo RCC, aos 91 dias de idade.



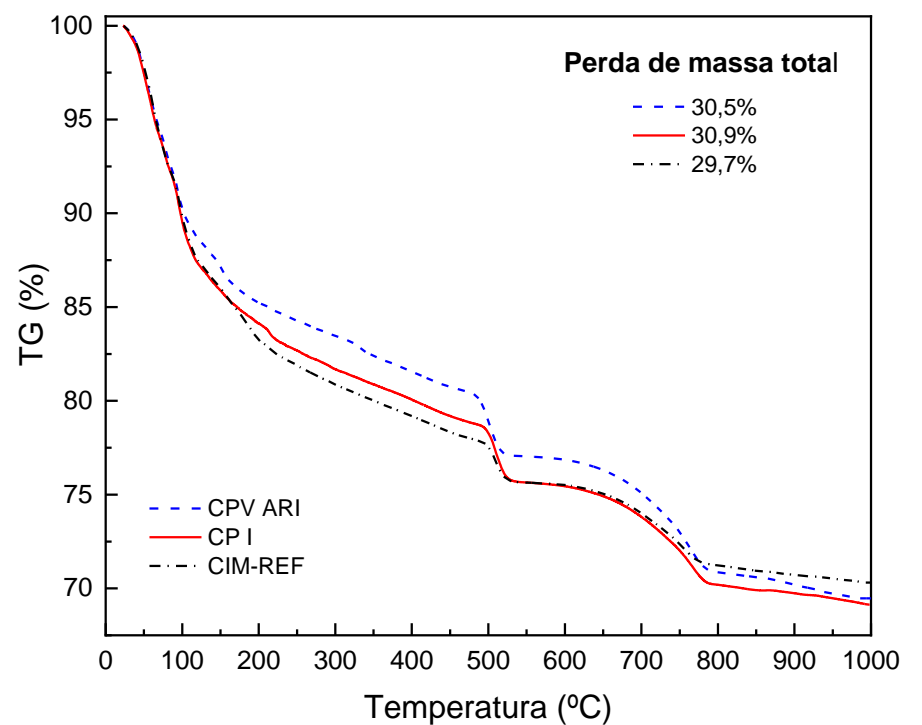
(A)



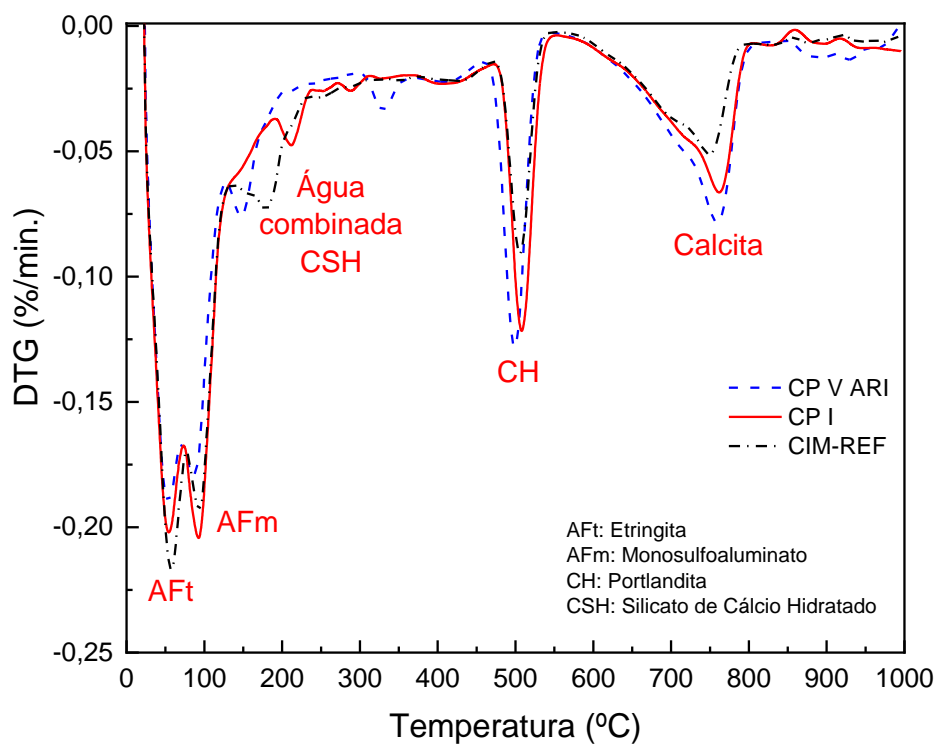
(B)

Fonte: A autora

Figura 72 - Análises termogravimétricas (TG/DTG) das pastas confeccionadas com cimentos utilizados como referência (CP I, CP V e REF).



(A)



(B)

Fonte: A autora

A quantificação dos compostos hidratados por termogravimetria foi realizada em função da fração volátil avaliada até 1000°C, disposta na Tabela 34, que apresenta a quantificação dos compostos a partir das seguintes perdas de massa após o tratamento térmico, calculadas a partir da base inicial da massa de pasta de cimento (MATSCHEI *et al.*, 2007; CHOUDHARY *et al.*, 2015; SONG *et al.*, 2018; MACIEL *et al.*, 2019):

- a) Perda de massa até 105°C refere-se à perda de água livre e água de constituição das fases AFt e AFm;
- b) Perda de massa de 105 até 350°C refere-se à perda de água de constituição dos aluminatos, silicatos e sulfoaluminatos, inclusive parte do C-S-H;
- c) Perda de massa entre 350°C e 450°C pode ser atribuída à desidratação majoritária do C-S-H;
- d) Perda de massa entre 450°C e 550°C refere-se à desidratação do hidróxido de cálcio;
- e) Perda de massa entre 550°C e 800°C refere-se à volatilização do anidrido carbônico no carbonato de cálcio.

A água livre presente nas amostras analisadas é a água residual que não foi removida completamente durante a secagem em estufa a 40°C, sendo que o teor de água livre possivelmente é maior devido ao endurecimento da pasta, que vai se tornando cada vez mais densa e passa a ser cada vez mais difícil removê-la, uma vez que os ensaios foram realizados aos 91 dias de idade.

Não foi calculado o teor da etringita isoladamente, mas, uma quantidade conjunta de etringita e água livre perdidas até a temperatura de 105°C. Scrivener *et al.* (2004) afirmam que não existe um bom método para quantificar a etringita de forma independente, uma vez que, apesar do resultado de análise térmica diferencial, há uma sobreposição considerável entre seus picos e os de C-S-H, por exemplo, o que torna a medida não confiável.

Tabela 34 – Quantificação das perdas de massa das pastas produzidas com cimentos produzidos experimentalmente e com cimentos utilizados como referência (CP I, CP V e REF), aos 91 dias de idade.

Fenômeno	Perda de massa por eventos térmicos				
	Água livre, AFt e AFm	Água combinada e C-S-H	Portlandita	Calcita	Perda total
Faixa de Temperatura	Até 105°C	105 - 450°C	450 - 550°C	550 - 800°C	Até 1000°C
Pastas	Perda de massa nas pastas (%)				
P-CP I	10,85	9,92	3,37	5,45	30,90
P-CP V ARI	9,63	6,56	3,76	6,15	30,53
P-CIM-REF	10,92	10,74	2,70	4,41	29,69
P-CIM-RCC-1	9,33	10,59	2,68	4,27	27,80
P-CIM-RCC-4	10,51	10,18	2,51	5,29	29,50
P-CIM-RCC ₀₋₁₀	9,80	11,22	2,86	4,44	29,40
P-CIM-RCC ₁₀₋₂₀	10,70	10,24	2,82	4,29	28,90
P-CIM-RCC ₂₀₋₄₀	10,29	10,54	2,71	4,86	28,41

Fonte: A autora

A curva de DTG mostra que a perda de massa referente à descarbonatação é maior no cimento CP V ARI, devido à maior quantidade de material carbonático, proveniente da adição de fíler calcário, confirmando a quantificação via DRX disponibilizada na Tabela 29.

O pico referente à descarbonatação do CaCO_3 pode ser visto como a junção de dois picos que se sobrepõem. Assim, acredita-se que a descarbonatação que ocorre no primeiro pico pode estar associada à presença de CaCO_3 na composição dos cimentos ou à carbonatação das pastas, que pode ter ocorrido durante o preparo de amostras.

A partir dos ensaios que acompanharam a evolução da hidratação, ao longo de 280 dias, foi possível perceber que a incorporação do RCC, nos diferentes teores adotados, não afetou a formação dos produtos hidratados nem o desenvolvimento das reações de hidratação de maneira significativa. Nos estudos de hidratação realizados por Puertas *et al.* (2010), ao produzirem clínquer com

resíduo cerâmico, afirmaram que a hidratação inicial foi um pouco retardada no cimento com o resíduo, com tempos de pega inicial e final mais longos.

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE USO DE RCC NA PRODUÇÃO DE CLÍNQUER PORTLAND

Os diferentes tipos de RCC, com características heterogêneas, tanto na mineralogia quanto na composição química, foram capazes de substituir parcialmente as matérias-primas calcário e argila, respondendo positivamente às demandas do sistema para a formação das fases na clinquerização.

Apesar da variação química dos RCC, esse fator não foi impeditivo para que a reação de clinquerização acontecesse de forma satisfatória, o que foi comprovado por meio de ensaios que avaliaram o desempenho dos clínqueres e dos cimentos com o RCC nas seis diferentes formulações desenvolvidas, quanto à resistência à compressão, expansibilidade, tempos de pega, desenvolvimento e formação dos produtos de hidratação.

O beneficiamento das matérias-primas calcário e argila, que acontece após a extração e posterior moagem nas cimenteiras, também pode resultar em matérias-primas com variabilidade resultante de diferentes camadas extrativas. As fábricas utilizam de grandes pilhas de homogeneização e para cada ciclo de produção acontecem ensaios amostrais de determinação da composição química desses materiais, visando uma possível correção da dosagem. Assim, acredita-se que as diferenças nas características do RCC também possam ser levadas em consideração, gerando formulações que podem ser ajustadas.

A presente pesquisa foi realizada em escala laboratorial. Acredita-se que, se clínqueres forem produzidos em escala industrial, esses cimentos com RCC poderão contribuir para, juntamente com outras ações dentro das fábricas, diminuir as emissões de gás carbônico do setor cimenteiro. Além disso, a utilização de RCC para produzir cimento contribuirá para diminuir a pressão da carga de resíduos nos aterros dos municípios, sendo essa uma alternativa para empresas de construção cumprirem a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010).

5 CONCLUSÕES

Na presente pesquisa foi possível utilizar diferentes tipos de RCC, identificando potencialidades físico-químicas para uso na produção de clínquer Portland. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- *Quanto ao beneficiamento e características do RCC*

- O RCC beneficiado, nas condições utilizadas nesta pesquisa, possui características físicas e químicas adequadas para sua utilização como matéria-prima alternativa de substituição parcial da mistura argila-calcário, na composição do clínquer Portland, possibilitando menor exploração de recursos naturais;

- O RCC serviu de fonte alternativa dos principais elementos químicos essenciais para a produção do clínquer Portland, uma vez que tais resíduos são materiais ricos em cálcio, silício, alumínio e ferro, apresentando, também, outros elementos que auxiliaram de forma benéfica, porém, em menor quantidade, na formação das principais fases do cimento Portland, tais como magnésio, potássio, titânio e enxofre;

- As amostras estudadas foram testadas em diferentes dosagens, incorporando à mistura de 9 a 15% de RCC, e findando em resultados interessantes. As avaliações e resultados mostraram que há compatibilidade química entre o RCC e as demais matérias-primas constituintes do clínquer, sendo que sua incorporação ao processo de clinquerização não resultou em indicadores negativos às principais características do cimento Portland;

- Quanto maior o teor de CaO no resíduo de construção civil, maior é a quantidade de RCC que pode ser utilizada na farinha.

- *Quanto ao método de produção de clínquer em escala laboratorial:*

- A utilização de forno estático com mesa de elevação motorizada foi essencial para a etapa de resfriamento brusco dos clínqueres. É possível aumentar a eficiência na velocidade de resfriamento, por meio da utilização de cadinho de tungstênio, que possui maior resistência ao choque térmico no resfriamento brusco.

- *Quanto ao desempenho dos clínques:*

- O RCC mostrou-se eficiente em substituir totalmente a argila e parcialmente o calcário, na produção de clínquer Portland com FSC de 98% e temperatura de clínquerização de 1400 e 1450°C, não alterando significativamente sua composição mineralógica, com formação das fases principais (C₂S, C₃S, C₃A e C₄AF);

- A incorporação do RCC nos clínques estabilizou a formação de alita M3, por meio do efeito da presença de MgO em combinação com Na₂O.

- *Quanto ao desempenho mecânico dos cimentos:*

- O desempenho físico-mecânico dos cimentos produzidos com adição de RCC foi satisfatoriamente comparável aos cimentos utilizados como referência (experimental e industrial);

- Em idades avançadas, alguns dos cimentos experimentais produzidos com RCC apresentaram desempenho mecânico superiores aos verificados nos cimentos industriais usados como referência (CP I, CP II-F 32 e CP V ARI);

- O uso de corpos de prova em escala reduzida não afetou a avaliação de desempenho mecânico dos cimentos de forma comparativa entre os diferentes tipos produzidos, sendo uma alternativa satisfatória para pesquisas que não dispõem de grandes quantidades de material ou cuja produção seja dificultada.

- *Quanto à redução da geração de CO₂ e diminuição do impacto ambiental:*

- A utilização do RCC, fonte de CaO, com as características relatadas nesse trabalho, pode reduzir em cerca de 4,9% as emissões totais de CO₂ na produção do clínquer, além de evitar a extração de argila virgem e reduzir em até 8,1% a extração de calcário;

- Com a incorporação do RCC na produção do clínquer Portland é possível reduzir a emissão de até 8,1% de CO₂ por tonelada de clínquer produzido, quando comparado ao clínquer utilizando as matérias-primas tradicionais.

Assim, com base nos resultados obtidos para os clínqueres e os cimentos com ensaios que avaliaram seu desempenho, pode-se concluir que o RCC se apresenta como um forte indicativo de ser uma alternativa segura e com benefícios quando utilizado como matéria-prima para a indústria cimenteira. O próximo passo do processo de desenvolvimento tecnológico seria a criação de estudo piloto para atestar em escala real os resultados obtidos no presente estudo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dada sua importância e grande volume de produção mundial do cimento Portland, que está presente em todas as obras de Engenharia, a indústria do cimento é uma das que mais gera impactos ambientais e consome recursos naturais. Nesse sentido, a utilização de resíduos ou subprodutos industriais, tais como o RCC, além de contribuir para combater a poluição, é uma solução possível para a destinação deste resíduo que configura um problema para as cidades, que precisam lidar com a disposição inadequada de entulhos e impactos ao meio ambiente. Para consolidar o conhecimento do uso de RCC na produção de cimento, sugere-se alguns estudos que precisam ser desenvolvidos e aprofundados:

- Avaliação do ciclo de vida (AVC) do processo de produção de clínquer Portland com utilização de resíduo de construção civil (RCC);
- Avaliação da reologia de cimentos produzidos com incorporação de RCC, em substituição ao sistema calcário-argila;
- Estudos sobre a utilização do RCC como adição ao cimento Portland;
- Avaliação da durabilidade de concretos produzidos com cimentos com incorporação de RCC, em substituição ao sistema calcário-argila;
- Verificação da influência na hidratação e na reologia de cimentos Portland com diferentes teores de incorporação de RCC a partir da adição de fosfogesso em substituição ao sulfato de cálcio;
- Criação e utilização de parâmetros para avaliação de desempenho de cimentos produzidos com RCC, através da utilização de corpos de prova em tamanho reduzido (em miniatura), tais como determinação da consistência normal, dos tempos de pega e da expansibilidade a quente e a frio;
- Produção e avaliação de desempenho de cimentos Portland com incorporação de RCC em temperaturas inferiores a 1450°C;
- Determinação do teor ótimo de sulfato de cálcio em cimentos com incorporação de RCC e sua influência na hidratação e interação dos polimorfos do C₃S e do C₃A.

7 REFERÊNCIAS

ABRELPE. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2014. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2014.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2016.

_____. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2017. Disponível em: <http://abrelpe.org.br/pdfs/panorama/panorama_abrelpe_2017.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2019.

_____. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2018/2019. Disponível em: <<http://abrelpe.org.br/download-panorama-2018-2019/>>. Acesso em: 30 jan. 2020.

ACORDO de Paris. Ministério do Meio Ambiente. 2015. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/images/arquivos/clima/convencao/indc/Acordo_Paris.pdf>. Acesso em: 04 set. 2019.

AFKHAMI, B.; AKBARIAN, B.; BEHESHTI, N.; KAKAEE, A.H.; SHABANI, B. Energy consumption assessment in a cement production plant. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, v. 10, p. 84–89, 2015.

AGOPYAN, V.; SOUZA, U.; PALIARI, J.C.; ANDRADE, A.C. Alternativas para a redução dos desperdícios de materiais nos canteiros de obras. São Paulo: PCC, Universidade de São Paulo, 1998.

AITCIN, P. C. *Binders for Durable and Sustainable Concrete*, Francis and Taylor, London, UK, 500p, 2008.

ALI, M.B.; SAIDUR, R.; HOSSAIN, M.S. A review on emission analysis in cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 2252-2261, 2011.

ALUJAS, A.; FERNÁNDEZ, R.; QUINTANA, R.; SCRIVENER, K. L.; MARTIRENA, F. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science*, v. 108, 94-101, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. ASTM C563. Standard Guide for Approximation of Optimum SO₃ in Hydraulic Cement, Philadelphia, 2019.

AMORIM JÚNIOR, N. S.; SILVA, G. A. O.; DIAS, C. M. R.; RIBEIRO, D. V. Concrete containing recycled aggregates: Estimated lifetime using chloride migration test. *Construction and Building Materials*, v. 222, p. 108–118, 2019.

AMORIM JÚNIOR, N.S.; SILVA, G.A.O.; RIBEIRO, D.V. Effects of the incorporation of recycled aggregate in the durability of the concrete submitted to freeze-thaw cycles. *Construction and Building Materials*, v. 161, p. 723–730, 2018.

ANDRADE NETO, J. S., MARIANI, B. B., AMORIM JÚNIOR, N. S., RIBEIRO, D. V. Characterization of cements produced from clinker co-processed with TiO₂ waste (UOW). *Key Engineering Materials*, v. 803, p. 278-283, 2019.

ANDRADE, F. R. D; GOMES, S. D; PECCHIO, M; KIHARA, Y; CARVALHO, F. M. S; MATOS, J. R. Effect of sulfur on the polymorphism and reactivity of dicalcium silicate of Portland clinker. *Cerâmica, São Paulo*, v. 57, n. 341, p. 129-135, mar. 2011.

ANDRADE, F. R. D.; KIHARA, Y.; MARINGOLO, V. Incorporation of V, Zn and Pb into the crystalline phases of Portland clinker. *Cement and Concrete Research*, v. 33 (1), p. 63-71, 2003.

ASENSIO, E.; MEDINA, C.; FRÍAS, M.; ROJAS M.I. Characterization of Ceramic-Based Construction and Demolition Waste: Use as Pozzolan in Cements. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 99, p. 4121-4127, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71p.

_____. NBR 11582: Cimento Portland – Determinação da expansibilidade Le Chatelier. Rio de Janeiro, 2016, 4p.

_____. NBR 16606: Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2017. 8p.

_____. NBR 16607: Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2017. 4p.

_____. NBR 16697: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018. 12p.

_____. NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019. 12p.

_____. NBR NM 18: Cimento Portland – Análise química – Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012. 4p.

_____. NBR NM 76: Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine): método de ensaio. Rio de Janeiro, 1998. 12p.

AY, N.; ÜNAL, M. The use of waste ceramic tile in cement production. *Cement and Concrete Research*, v. 30 (3), p. 497-499, 2000.

BAILEY, S. W. Refinement of an intermediate microcline structure. *American Mineralogist*, v. 54, p. 1540-1545, 1969.

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

BARBOSA, W.; PORTELLA, K. F. Síntese e caracterização das fases minerais C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF para utilização em cimento tipo Portland. *Cerâmica*, v. 65, p. 54-62, 2019.

BARRET, P.; BERTRANDIE; D. Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents: Ca_3SiO_5 and βCa_2SiO_4 . *Journal de Chimie Physique*, v. 83, p. 765-775, 1986.

BAZZONI, A. Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy. Thesis (PhD in Science), École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Suíça, 2014.

BEAUDOIN, J. J. Miniaturized Techniques. *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology Principles, Techniques and Applications - V.S. Ramachandran & James J. Beaudoin* Noyes Publications, 2001.

BENHELAL, E.; ZAHEDI, G.; HASLEND, H. A novel design for green and economical cement manufacturing. *Journal of Cleaner Production*, v. 22, p. 60-66, 2012.

BEZOU, C.; NONAT, A.; MUTIN, J. C.; CHRISTENSEN, A. N.; LEHMANN, M. S. Of the crystal structure of γ - $CaSO_4$, $CaSO_4 \cdot 0.5(H_2O)$, and $CaSO_4 \cdot 0.6(H_2O)$ by powder diffraction methods. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 117, p. 165-176, 1995.

BISH, D. L.; VON DREELE, R. B. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, v. 37, p. 289-296, 1989.

BISHNOI, S.; SCRIVENER, K. L. Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μ ic. *Cement and Concrete Research*, v. 39 (10), p. 849-860, 2009.

BOGAS, J. A.; CARRIÇO, A.; PEREIRA, M.F.C. Mechanical characterization of thermal activated low carbon recycled cement mortars. *Journal of Cleaner Production*, v. 218, p. 377-389, 2019.

BOGUE, R. H. Calculation of the Compounds in Portland Cement. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, v. 1, n. 4, p. 192-197, 1929.

BRANDŠTETR, J.; HAVLICA, J.; ODLER, I. Properties and use of solid residue from fluidized bed coal combustion. In: Chandra S., editor. *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*. Noyes Publications Press; Westwood, NJ, USA, p. 1-47, 1997.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010: institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 2010.

BROCH, E. Crystal Structure. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*, v. 127, p. 446-454, 1927.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, v. 41 (12), p. 1208-1223, 2011.

BUI, N. K.; SATOMI, T.; TAKAHASHI, H. Mechanical properties of concrete containing 100% treated coarse recycled concrete aggregate. *Construction and Building Materials*, v. 163, p. 496–507, 2018.

BURUBERRI, L.H.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J.A. Preparation of clinker from paper pulp industry wastes, *Journal of Hazardous Materials*, v. 286, n. 09, p. 252-260, 2015.

CAMARINI, G.; MILITO, J. A. Gypsum hemihydrate–cement blends to improve renderings durability. *Construction and Building Materials*, v. 25 (11), p. 4121-4125, 2011.

CAMPBELL, D. H. *Microscopical examination and interpretation of Portland cement and clinker*. 2nd ed. Portland Cement Association, 1999.

CAMPONERO, J.; TENÓRIO, J. A. S. Notas PMI – 2201. *Técnicas de Análises Térmicas*, s.d.

CANTERO, B.; SÁEZ DEL BOSQUE, I.F.; MATÍAS, A.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M.I.; MEDINA, C. Inclusion of construction and demolition waste as a coarse aggregate and a cement addition in structural concrete design. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, v. 19 (4), p.1338-1352, 2019.

CENTURIONE, S. L. Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer Portland. 1993. 155f. *Dissertação (Mestrado)* – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1993.

CHATTERJEE, A. K. Chemistry and engineering of the clinkerization process — Incremental advances and lack of breakthroughs. *Cement and Concrete Research*, v. 41 (7), p. 624-641, 2011.

CHATZIARAS, N.; PSOMOPOULOS, C.S.; THEMELIS, N.J. Use of waste derived fuels in cement industry: a review. *Management of Environmental Quality*, v. 27 (2), p. 178-193, 2016.

CHEN, I. A.; JUENGER, M. C. G. Incorporation of Waste Materials into Portland Cement Clinker Synthesized from Reagent-Grade Chemicals. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 6, n. 2, 2009.

CHOTOLI, F. F. Obtenção de clínquer de cimento a partir de escória de aciaria a oxigênio: estudo em escala laboratorial. Dissertação (Mestrado). 2006. 170p. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. São Paulo, 2006.

CHOUDHARY, H. K.; ANUPAMA, A. V.; KUMAR, R.; PANZI, M. E.; MATTEPPANAVAR, S.; SHERIKAR, B. N.; SAHOO, B. Observation of phase transformations in cement during hydration. *Construction and Building Materials*, v. 101, p. 122-129, 2015.

CINCOTTO, M. A. Reações de hidratação e pozolânicas. In: Geraldo Isaia. (Org.). *Concreto: Ciência e Tecnologia*. 1. ed. São Paulo: Ibracon, p. 381-p.412., 2011.

CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength, *Cement and Concrete Research*, v. 36 (2), p. 264–277, 2006.

COMODI, P.; ZANAZZI, P. F. High-pressure structural study of muscovite. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 22, p. 170-177, 1995.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n° 307, de 05 de julho de 2002. Diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. Brasília: MMA/CONAMA 2002.

_____. Resolução n° 382, de 26 de dezembro de 2006. Limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. Brasília: MMA/CONAMA 2006.

CONESA, J.A.; GÁLVEZ, A.; MATEOS, F.; MARTÍN-GULLÓN, I.; FONT, R. Organic and inorganic pollutants from cement kiln stack feeding alternative fuels. *Journal of Hazardous Materials*, v. 58, p. 585-592, 2008.

COSTA, D. B.; MELO, R. R. S.; LIMA, A. G. S. A.; FERNANDES, L. L. A.; TORRES, T. R. Indicadores de Produtividade e Perdas para Processos à Base de Cimento: Caderno de Resultados. GETEC - Grupo de Pesquisa e Extensão em Gestão e Tecnologia das Construções do Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

COSTA, D. B.; SANTANA, C. O.; SANTOS, M. C. F.; DUARTE, C. G. Indicadores de Produtividade e Perdas para Processos à Base de Cimento: Caderno de Resultados. GETEC - Grupo de Pesquisa e Extensão em Gestão e Tecnologia das Construções do Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

COSTA, E. B. Aproveitamento de cinza pesada e anodização do alumínio para a produção do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico. Tese (doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, 2016.

COSTA, E. B.; RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; GOBBO, L. A.; KIRCHHEIM, A. P. Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge. *Construction and Building Materials*, 122, 373-383, 2016.

COSTA, F. N. Processo de produção de revestimento de fachada de argamassa: problemas e oportunidades de melhorias. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, 2005.

COUVILLE, A. A.; GELLER, S. The Crystal Structure of Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$. *Acta Crystallographica B*, v. 27, p. 2311-2315, 1971.

CSI. Cement Sustainability Initiative. GNR Project Reporting CO_2 . Getting the Numbers Right, WBCSD. Banco de dados. Disponível em: <<https://www.wbcscement.org/GNR-2016/>>. Acesso em: 10 jun. 2019.

NOIRFONTAINE, M.-N. de; COURTIAL, M.; DUNSTETTER, F.; GASECKI, G.; SIGNES-FREHEL, M. Tricalcium silicate Ca_3SiO_5 superstructure analysis: a route towards the structure of the M1 polymorph. *Zeitschrift für Kristallographie, De Gruyter*, v. 227 (2), p.102-112, 2012

DINGER, D. R. *Characterization Techniques for Ceramists*. Clemson: Dennis Dinger, 270 p, 2005.

DURDZIŃSKI, P. T.; HAHA, M. B.; ZAJAC, M.; SCRIVENER, K. L. Phase assemblage of composite cements. *Cement and Concrete Research*, v. 99, p. 172-182, 2017.

DWECK, J.; CUNHA, A. L. C.; PINTO, C. A.; GONÇALVES, J. P.; BÜCHLER, P. M. Thermogravimetry on calcined mass basis — hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97 (1), p. 85–89, 2009.

ELLIOTT, N. A Redetermination of the Carbon - Oxygen Distance in Calcite and the Nitrogen - Oxygen Distance in Sodium Nitrate. *Journal of the American Chemical Society*, v. 59, p. 1380-1382, 1937.

FAURE, A.; COUDRAY, C.; ANGER, B.; MOULIN, I.; COLINA, H.; IZORET, L.; SMITH, A. Beneficial reuse of dam fine sediments as clinker raw material. *Construction and Building Materials*, v. 218, p. 365-384, 2019.

FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*, 41, issue 1, 113-122, 2011.

GALBENIS, C.-T.; TSIMAS, S. Use of construction and demolition wastes as raw materials in cement clinker production. *China Particuology*, v. 4, n. 2, 83-85, 2006.

GALLUCCI, E.; MATHUR, M.; SCRIVENER, K. Microstructural development of early age hydration shells around cement grains. *Cement and Concrete Research*, v. 40, p. 4-13, 2010.

GARCÍA, R. G.; MENCÍA, R. V. V.; FRÍAS, M.; RAMÍREZ, S. M.; RAMIRO, I. V.; CARRASCO, L. F. Cements based on kaolinite waste. *Advances in Geosciences*, v. 45, p. 133-138, 2018.

GARCÍA-DÍAZ; PUERTAS, F.; GAZULLA, M. F.; GÓMEZ, M. P.; PALACIOS, M. Effect of ZnO, ZrO₂ and B₂O₃ on clinkerization process. Part I. Clinkerization reactions and clinker composition. *Materiales de Construcción*, v. 58, 292, p. 81-99, 2008.

GARCÍA-MATÉ, M.; ÁLVAREZ-PINAZO, G.; LEÓN-REINA, L.; DE LA TORRE, A. G.; ARANDA, M. A. G. Rietveld quantitative phase analyses of SRM 2686a: A standard Portland clinker. *Cement and Concrete Research*, v. 115, p. 361-366, 2019.

GARTNER, E.; SUI, T. Alternative cement clinkers. *Cement and Concrete Research*, v. 114, p. 27-39, 2018.

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 Composites*, v. 61, p. 29-35, 2015.

GCCA. Global Cement and Concrete Association. GNR Project Reporting CO₂. Synthesis: number of plants, number of contributors, coverage. Disponível em: <https://gccassociation.org/gnr/GNR-Indicator_Synthesis.html>. Acesso em: 31 ago. 2020.

GCCA. Global Cement and Concrete Association. GNR Project Reporting CO₂. Thermal energy consumption - Weighted average, including drying of fuels - Grey clinker, 2018. Disponível em: <https://gccassociation.org/gnr/world/GNR-Indicator_93AG-world.html>. Acesso em: 31 ago. 2020.

GOBBO, L. A. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld. 2003. 157p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2003.

GOBBO, L.; SANT'AGOSTINO, L.; GARCEZ, L. C₃A polymorphs related to industrial clinker alkalies content. *Cement and Concrete Research*, v. 34 (4), p. 657-664, 2004.

GOMES, A. G.; SANTOS, T. A.; ANDRADE NETO, J. S.; RIBEIRO, D. V. Mineralogical Analysis of Portland Clinker Produced from the Incorporation of Granitic Rock Fines (GRF). *Key Engineering Materials*, v. 803, p. 309-313, 2019.

GUO, H.; SHI, C.; GUAN, X.; ZHU, J.; DING, Y.; LIN, T.; ZHANG, H.; WANG, Y. Durability of recycled aggregate concrete – A review. *Cement Concrete Composite*, v. 89, p. 251-259, 2018.

HÄDER, D-P; BARNES, P. W. Comparing the impacts of climate change on the responses and linkages between terrestrial and aquatic ecosystems. *The Science of the total environment*, v. 682, p. 239-246, 2019.

HARDER, J. Development of clinker substitutes in the cement industry. *Zement-Kalk-Gips International*, v. 59, n. 2, 58-64, 2006

HANEIN, T.; GLASSER, F. P.; BANNERMAN, M. N. Thermodynamic data for cement clinkering. *Cement and Concrete Research*, v. 132, paper 106043, 2020.

HAZEN, R. M.; FINGER, L. W.; HEMLEY, R. J.; MAO, H. K. High-pressure crystal chemistry and amorphization of alpha-quartz. *Solid State Communications*, v. 72, p. 507-511, 1989.

HONG, H.; FU, Z.; MIN, X. Effect of cooling performance on the mineralogical character of Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, v. 31 (2), p. 287-290, 2001.

ICHIKAWA, M.; KANAYA, M. Effects of minor components and heating rates on the fine textures of alite in Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, v. 27 (7), p.1123-1129, 1997.

IEA. International Energy Agency. Cement. Fuels and Technologies. Disponível em: <<https://www.iea.org/fuels-and-technologies/cement>>. Acesso em: 31 ago. 2020.

IEA. International Energy Agency. Statistics. CO₂ Emissions from Fuel Combustion (2018 Edition), OECD/IEA, Paris, 2018. Disponível em: <<https://www.iea.org/statistics/co2emissions/>>. Acesso em: 04 set. 2019.

iNDC. Pretendida Contribuição Nacionalmente Determinada (intended Nationally Determined Contribution). Disponível em: <<http://www.itamaraty.gov.br/pt-BR/ficha-pais/11915-contribuicao-brasil-indc-27-de-setembro>>. Acesso em: 04 set. 2019.

IRASSAR, E. F.; BONAVETTI, V. L.; MENÉNDEZ, G.; CARRASCO, M. F. Hidratação e propriedades de cimentos compostos (com três adições) com fíler calcário e escória. *Revista ALCONPAT*, v. 5 (2), p. 83-95, 2015.

JOHN, E.; MATSCHEI, T.; STEPHAN, D. Nucleation seeding with calcium silicate hydrate – A review. *Cement and Concrete Research*, v. 113, p. 74-85, 2018.

JOST, K. H.; ZIEMER, B.; SEYDEL, R. Redetermination of the Structure of Dicalcium Silicate. *Acta Crystallographica B*, v. 33, p. 1696-1700, 1977.

JUILLAND, P.; GALLUCCI, E.; FLATT, R.; SCRIVENER, K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. *Cement and Concrete Research*, v. 40 (6), p. 831-844, 2010.

KIHARA, Y. Estudo mineralógico de clínquer de cimento Portland. 72f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1973.

KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. L. O cimento Portland. In: Isaia, G. C. *Concreto: ensino, pesquisa e realizações*. São Paulo: IBRACON, v. 1, cap. 10, 2005.

KIHARA, Y.; UCHIKAWA, H. A Formação de C₂S (Shanonita) em Clínques de Cimento Portland. *Revista Cerâmica*, São Paulo, v. 32, n. 200, p. 207-210, 1986.

KIM, J.; TAE, S.; KIM, R. Theoretical Study on the Production of Environment-Friendly Recycled Cement Using Inorganic Construction Wastes as Secondary Materials in South Korea. *Sustainability*, v. 10, 4449, 2018.

KIM, Y.J.; CHOI, Y.W. Utilization of waste concrete powder as a substitution material for cement. *Construction and Building Materials*, v. 30, p. 500-504, 2012.

KIRCHHEIM, A. P.; SOUZA, R. B. de; MOLIN, D. C. C. D.; MONTEIRO, P. J. M. Álcalis incorporados ao aluminato tricálcico: efeitos na hidratação. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 10, n. 1, p. 177-189, jan. / mar., 2010.

KOCABA, V. Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags. Thesis (PhD in Science), École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Suíça, 2009.

KOCABA, V.; GALLUCCI, E; SCRIVENER, K. L. Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes. *Cement and Concrete*, v. 42 (3), p. 511-525, 2012.

KOLOVOS, K.; LOUTSI, P.; TSIVILIS, S.; KAKALI, G. The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ system. *Cement and Concrete Research*, v. 31 (3), p. 425-429, 2001.

LAWRENCE, C. David. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (Fourth Edition). Cap 4 - The Constitution and Specification of Portland Cements, Pages 131-193. Edited by Peter C. Hewlett. *Grinding of Portland cement*. Elsevier, 1998.

LE SAOÛT, G.; KOCABA, V.; SCRIVENER, K. Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement. *Cement and Concrete Research*, v. 41 (2), p. 133-148, 2011.

LEA, F. M. *The Chemistry of cement and concrete*. 3.ed. Glasgow: Bell and Bain, 741p, 1970.

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*, v. 132, p. 365-375, 2017.

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*, v. 58, p. 182-192, 2014.

LINK, T.; BELLMANN, F.; LUDWIG, H.M.; HAHN, M. Ben. Reactivity and phase composition of Ca₂SiO₄ binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate, *Cement Concrete Research*, v. 67, p. 131-137, 2015.

LOTTHENBACH, B.; DURDZIŃSKI, P.; WEERDT, K. De. Thermogravimetric analysis, in: Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B. (Eds.), *Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. Taylor & Francis Group, New York, p. 178-208, 2016.

- LUDWIG, H.-M.; ZHANG, W. Research review of cement clinker chemistry. *Cement and Concrete Research*, v. 78 (part A), p. 24-37, 2015.
- LUO, L.; ZHANG, Y.; BAO, S.; CHEN, T. Utilization of Iron Ore Tailings as Raw Material for Portland Cement Clinker Production. *Advances in Materials Science and Engineering*. Hindawi Publishing Corporation, 2016.
- MA, X.; CHEN, H.; WANG, P. Effect of TiO_2 on the Formation of Clinker with High C_3S . *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci*, v. 4 (5), p. 830-833, 2009.
- MACIEL, M. H.; SOARES, G. S.; ROMANO, R. C.O.; CINCOTTO, M. A. Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 136, p. 1269–1284, 2019.
- MACPHEE, D. E.; LACHOWSKI, E. E. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*. Cap 3 – Cement Components and Their Phase Relations. Elsevier, 1998.
- 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*, v. 8 (7), p. 2541-2548., 2017
- MARIANI, B. B. Produção de clínquer Portland com baixa emissão de CO_2 a partir da incorporação de minério não reagido (MNR) proveniente da produção de TiO_2 . Dissertação (mestrado). Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Salvador, 2018.
- MARIANI, B. B., ANDRADE NETO, J. S., AMORIM JÚNIOR, N. S., RIBEIRO, D. V., 2019. Efeito da incorporação de resíduo de TiO_2 (MNR) na formação das fases mineralógicas de clínquer Portland. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, 19, n. 1, 57-71, 2019.
- MARINGOLO, V. Clínquer co-processado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento. 2001. 188f. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 2001.
- MATSCHEI, T.; GLASSER, F. P.; LOTHENBACH, B. The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cement and Concrete Research*, v. 37 (4), p. 551-558, 2007.
- MAURY, M. B.; BLUMENSCHHEIN, R. N. *Sustentabilidade em Debate - Brasília*, v. 3, n. 1, p. 75-96, 2012.

MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUER, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, p. 36-50, 1999.

MEHTA, P. K.; GJORV, O. E. A New Test for Sulfate Resistance of Cements. *Journal of Testing and Evaluation, JTEVA*, v. 2, n. 6, p. 510-514, nov., 1974.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto: microestrutura, propriedades e materiais*. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2008.

MILLER, S. A.; JOHN, V. M.; PACCA, S. A.; HORVATH, A. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. *Cement and Concrete Research*, v. 114, p. 115-124, 2018.

MINARD, H.; S. GARRAULT. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. *Cement and Concrete Research*, v. 37, n. 10, p.1418-1426, 2007.

MONDAL, P.; JEFFERY, J. W. The Crystal Structure of Tricalcium Aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. *Acta Crystallographica B*, v. 31, p. 689-697, 1975.

MUMME, W. G.; HILL, R. J.; BUSHNELL-WYE G.; SEGNET, E. R. Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases. *Neues Jahrb Mineral Abh*, v. 169, p. 35-68, 1995.

NABER, C.; BELLMANN, F.; SOWOIDNICH, T.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Alite dissolution and C-S-H precipitation rates during hydration. *Cement and Concrete Research*, v. 115, p. 283-293, 2019.

NABERTHERM. Sintering Furnaces for Translucent Zirconia, Disponível em: <https://www.nabertherm.com/produkte/dental/dental_english.pdf>. Acesso em: 2 abril 2019.

NEVILLE, A. M. *Propriedades do concreto*. São Paulo: PINI, 1997.

NICOLEAU, L.; SCHREINER, E.; NONAT, A. Ion-specific effects influencing the dissolution of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, v. 59, p.118-138, 2014.

NISHI, F.; TAKEUCHI, Y. The Al_2O_3 Rings of Tetrahedra in the Structure of $\text{Ca}_{8,5}\text{NaAl}_6\text{O}_{18}$. *Acta Crystallographica B*, v. 31, p. 1169-1173, 1975.

NISHI, F.; TAKEUCHI, Y.; MAKI, I. Tricalcium Silicate, $\text{Ca}_3\text{O}(\text{SiO}_4)$: the monoclinic superstructure. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, v. 172, p. 297-314, 1985.

NOBRE, T. R. S.; GUERREIRO, A. Q.; KIRCHHEIM, A. P. Concreto ontem: cimento amanhã. *Concreto & Construções*, v. 77, p. 34-40, 2015.

ODEBRECHT Ambiental. Processamento de RCC: pesquisa e desenvolvimento para produção de agregado reciclado. Catálogo comercial, 2015.

OHASHI, Y.; BURNHAM, C. W.; FINGER, L. W. The effect of Ca-Fe substitution on the clinopyroxene crystal structure. *American Mineralogist*, v. 60, p. 423-434, 1975.

OLIVEIRA, T. C. F.; DEZEN, B. G. S.; POSSAN, E. Use of concrete fine fraction waste as a replacement of Portland cement. *Journal of Cleaner Production*, v. 273, paper 123126, 9p., 2020.

OUZIA, A.; SCRIVENER, K. The needle model: A new model for the main hydration peak of alite. *Cement and Concrete Research*, v. 115, p. 339-360, 2019.

PAIVA-SANTOS, C. O. Aplicações do Método de Rietveld. 2009. Disponível em: <<http://labcacc.net.br/aplicacoes-do-metodo-de-rietveld/39>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

PECCHIO, M. Influência de fósforo, enxofre e estrôncio na mineralogia do clínquer Portland. 2013. 100f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 2013.

PINHO, S. A. C. Desenvolvimento de programa de indicadores de desempenho para tecnologias construtivas à base de cimento: perdas, consumo e produtividade. Recife, 2013. 268p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de Pernambuco, 2013.

POTGIETER, J. H.; HORNER, K. A.; POTGIETER, S. S.; WIRTH, W. Evaluation of the incorporation of a titanium dioxide producer's waste material in Portland cement clinker. *Materials Letters*, v. 57 (1), p. 157-163, 2002.

PRIMAK, W.; KAUFMAN, H.; WARD, R. X-Ray Diffraction Studies of Systems Involved in the Preparation of Alkaline Earth Sulfide and Selenide Phosphors. *Journal of the American Chemical Society*, v. 70, p. 2043-2046, 1948.

PUERTAS, F.; BARBA, A.; GAZULLA, M. F.; GÓMEZ, M. P.; PALACIOS, M.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Ceramic wastes as raw materials in Portland cement clinker fabrication: characterization and alkaline activation. *Materiales de Construcción*, v. 56, n. 281, p. 73-84, 2006.

PUERTAS, F.; GARCÍA-DÍAZ, I.; BARBA, A.; GAZULLA, M. F.; PALACIOS, M.; GÓMEZ, M. P.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production. *Cement and Concrete Composites*, v. 30, p. 798–805, 2008.

PUERTAS, F.; GARCÍA-DÍAZ, I.; PALACIOS, M.; GAZULLA, M. F.; GÓMEZ, M. P.; ORDUÑA, M. Clinkers and Cements Obtained From Raw Mix Containing Ceramic Waste as a Raw Material: characterization, hydration and leaching studies. *Cement and Concrete Composites*, v. 30, p. 798-805, 2010.

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Hydration of C₃A-gypsum systems. *Cement and Concrete Research*, v. 42, p. 1032-1041, 2012.

RAINA, K.; JANAKIRAMAN, L. K. Use of mineralizer in black meal process for improved clinkerization and conservation of energy. *Cement and Concrete Research*, v. 28 (8), p. 1093-1099, 1998.

RAMACHANDRAN, V. S. Concrete Science: individual cement compounds. *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology Principles, Techniques and Applications - V.S. Ramachandran & James J. Beaudoin* Noyes Publications, 2001.

RAMOS, D. M. B. S. L. Resistência a ciclos gelo-degelo de betões fabricados com agregados finos reciclados de betão. *Dissertação (Mestrado) – Técnico Lisboa*. Lisboa, 2014.

REDHAMMER, G. J.; BERAN, A.; SCHNEIDER, J.; AMTHAUER, G.; LOTTER-MOSER, W. Spectroscopic and structural properties of synthetic micas on the an-nite-siderophyllite binary: Synthesis, crystal structure refinement, Mossbauer, and infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, v. 85, p. 449-465, 2000.

REN, C.; WANG, W.; YAO, Y.; WU, S.; QAMAR, YAO, X. Complementary use of industrial solid wastes to produce green materials and their role in CO₂ reduction. *Journal of Cleaner Production*, 252, 119840, 2020.

REN, X.; ZHANG, W.; YE, J. FTIR study on the polymorphic structure of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, v. 99, p. 129-136, 2017.

ROADMAP tecnológico do cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050 / coordenado por Gonzalo Visedo e Marcelo Pecchio. Rio de Janeiro: SNIC, 64 p., 2019.

RODRÍGUEZ, N. H.; RAMÍREZ, S. M.; VARELA, M. T. B.; DONATELLO, S.; GUILLEM, M.; PUIG, J.; FOS, C.; LARROTCHA, E.; FLORES, J. The effect of using thermally dried sewage sludge as an alternative fuel on Portland cement clinker production. *Journal of Cleaner Production*, v. 52, n. 1, p. 94-102, 2013.

- ROSS, N. L.; REEDER, R. J. High-pressure structural study of dolomite and ankerite. *American Mineralogist*, v. 77, p. 412-421, 1992.
- RUIZ-SÁNCHEZ, A.; SÁNCHEZ-POLO, M.; ROZALEN, M. Waste marble dust: An interesting waste to produce cement. *Construction and Building Materials*, v. 224, p. 99-108, 2019.
- SANTOS, M. V. Influência do flúor nas propriedades do cimento. 1997. 336f. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1997.
- SCHEPPER, M.; BUYSSER, K.; DRIESSCHE, I. V.; BELIE, N. The regeneration of cement out of Completely Recyclable Concrete: Clinker production evaluation. *Construction and Building Materials*, V. 38, p.1001–1009, 2013.
- SCHERER, G. W.; ZHANG, J.; THOMAS, J. J. Nucleation and growth models for hydration of cement. *Cement and Concrete Research*, v. 42 (7), p. 982-993, 2012.
- SCHOON, J.; BUYSSER, K.; DRIESSCHE, I.; BELIE, N. Fines extracted from recycled concrete as alternative raw material for Portland cement clinker production. *Cement and Concrete Composites*, v. 58, p. 70–80, 2015.
- SCHOON, J.; HEYDEN, L. V.; ELOY, P.; GAIGNEUX, M.; BUYSSER, K.; DRIESSCHE, I.; BELIE, N. Waste fibrecement: An interesting alternative raw material for a sustainable Portland clinker production. *Construction and Building Materials*, v. 36, p. 391-403, 2012.
- 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*, v. 114, p. 2-26, 2018.
- SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, J. M. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 78, p. 38-56, 2015.
- SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*, v. 41 (7), p. 651-665, 2011.
- SCRIVENER, K.L.; FÜLLMANN, T.; GALLUCCI, E.; WALENTA, G.; BERMEJO, E. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 1541–1547, 2004.
- SEGADÃES, A. M. Diagrama de fases: teoria e aplicação em cerâmica. Edgard Blucher Ltda, 185 p,1987.

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*, v. 155, p. 109809, 2019.

SHAH, V., BISHNOI, S. Use of marble dust as clinker replacement in cements. *Indian Concrete Journal*, v. 89 (1), p. 27-32, 2015

SILVA, G. A. de O. Avaliação da durabilidade de concretos contendo agregados reciclados de resíduos de construção civil (RCC). 2017. 218f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPEC. Universidade Federal da Bahia, 2017.

SILVA, R. C. Poluição do ar e conflitos socioambientais: o caso da fábrica Itaú - Contagem - Minas Gerais (1975-88). 2018. 138f. Dissertação (Mestrado em História) - Programa de Pós-graduação em História. Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.

SIMÃO, L.; JIUSTI, J.; LÓH, N. J.; HOTZA, D.; RAUPP-PEREIRA, F.; LABRINCHA, J. A.; MONTEDO, O. R. K. Waste-containing clinkers: Valorization of alternative mineral sources from pulp and paper mills. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 109, p. 106-116, 2017.

SNELLINGS, R. A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials. Taylor & Francis Group. Edited by Karen Scrivener, Ruben Snellings, Barbara Lothenbach, 530p., 2016.

SNELLINGS, R; SALZE, A., SCRIVENER, K. L. Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements. *Cement and Concrete Research*, v. 64, p. 89–98, 2014.

SNIC. SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. Números: dados do setor. 2020. Disponível em: <<http://snic.org.br/numeros-do-setor.php>>. Acesso em: 4 jun. 2020.

SNIC. SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. Press kit 2013 e Relatório anual. 2013. Disponível em: <www.snic.org.br>. Acesso em: 8 mar. 2016.

SNIC. SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. Produção nacional de cimentos por região e estados. 2016. Disponível em: <<http://snic.org.br/assets/pdf/numeros/1513362481.pdf>>. Acesso em: 4 jun. 2020.

_____. SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. Produção nacional de cimentos por região e estados. 2017. Disponível em:

<<http://snic.org.br/assets/pdf/numeros/1537281236.pdf>>. Acesso em: 4 jun. 2020.

_____. SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. Produção nacional de cimentos por região e estados. 2018. Disponível em: <<http://snic.org.br/assets/pdf/numeros/1588787144.pdf>>. Acesso em: 4 jun. 2020.

_____. SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. Produção nacional de cimentos por região e estados. 2019. Disponível em: <<http://snic.org.br/assets/pdf/numeros/1588788177.pdf>>. Acesso em: 4 jun. 2020.

_____. SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. Relatório anual. 2016. Disponível em: <www.snic.org.br>. Acesso em: 19 ago. 2017.

SOIBELMAN, L. As perdas de materiais na construção de edificações sua incidência e seu controle. Porto Alegre, 1993. 127p. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SONG, H.; JEONG, Y.; BAE, S.; JUN, Y.; YOON, S.; EUN OH, J. A study of thermal decomposition of phases in cementitious systems using HT-XRD and TG. *Construction and Building Materials*, v. 169, p. 648-661, 2018.

SPEYER, R. F. *Thermal Analysis of Materials*. Marcel Dekker, 285 p, 1994.

STAFFORD, F. N.; DIAS, A. C.; ARROJA, L.; LABRINCHA, J. A.; HOTZA, D. Life cycle assessment of the production of Portland cement: a Southern Europe case study. *Journal of Cleaner Production*, v. 126, p.159-165, 2016.

TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. 2.ed. London: Thomas Telford, 480p, 1997.

TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. Academic Press, London, 475p, 1990.

TAYLOR, H.F.W. Modification of the Bogue calculation. *Advances Cement Research*, v. 2 (6), p. 73-77, 1989.

TENÓRIO, J. A. S.; ARAÚJO, F. G. S.; PEREIRA, S. S. R.; FERREIRA, A. V.; ESPINOSA, D. C. R. Decomposição da fase majoritária do cimento Portland - Parte I: Alita Pura. *Revista Escola Minas, Ouro Preto*, v. 56, n. 2, p. 87-90, 2003a.

TENÓRIO, J. A. S.; ARAÚJO, F. G. S.; PEREIRA, S. S. R.; FERREIRA, A. V.; ESPINOSA, C. R.; BARROS, A. Decomposição da fase majoritária do cimento

Portland – Parte II: Alita com adições de Fe e Al. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v. 56, n. 2, p. 113-117, 2003b.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction, v. 21, n. 1, p. 67-70, 2006.

TONG, S; EBI, K. Preventing and mitigating health risks of climate change. Environmental research, v. 174, p. 9-13, 2019.

TORAYA, H.; YAMAZAKI, S. Simulated annealing structure solution of a new phase of dicalcium silicate Ca_2SiO_4 and the mechanism of structural changes from [alpha]- dicalcium silicate hydrate to [alpha]L'-dicalcium silicate via the new phase, Acta Crystallographica B 58, 613–621, 2002.

TSAKIRIDIS, P. E.; PAPADIMITRIOU, G. D.; TSIVILIS, S.; KORONEOS, C. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. Journal of hazardous materials, v. 152 (2), p. 805-811, 2008.

UDAGAWA, S.; URABE, K.; NATSUME, M.; YANO, T. Refinement of the crystal structure of gamma- Ca_2SiO_4 . Cement and Concrete Research, v. 10, p. 139-144, 1980.

UNFCCC. United Nations Framework Convention on Climate Change. Acordo de Paris. 2016. Disponível em: <http://unfccc.int/paris_agreement/items/9485.php>. Acesso em: 11 jul. 2017.

USGS. United States Geological Survey, 2019. Cement mineral commodity summary 2019. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2019-cemen.pdf>>. Acesso em: 05 fev. 2020.

VILAPLANA, A. S.G.; FERREIRA, V. J.; SABIRÓN, A.M.L.; ARANDA-USÓN, A.; LAUSÍN-GONZÁLEZ; BERGANZA-CONDE, C.; FERREIRA, G. Utilization of Ladle Furnace slag from a steelwork for laboratory scale production of Portland cement. Construction and Building Materials, v. 94, n. 30, p. 837-843, 2015.

WALENTA, G.; FÜLLMANN, T. Advances in quantitative XRD analysis for clinker, cements, and cementitious additions. International Centre for Diffraction, Advances in x-ray Analysis, v. 47, p. 287-296, 2004.

WBCSD. Cement Technology Roadmap 2009: Carbon Emissions Reductions up to 2050, OECD/IEA and WBCSD, Paris and Geneva. Disponível em: <www.iea.org/publications/freepublications/publication/Cement.pdf>. Acesso em: 24 abril 2019.

WEO. WORLD Energy Outlook. International Energy Agency. p. 3313-344, 2014.

WINTER, J. K.; OKAMURA, F. P.; GHOSE, S. A high-temperature structural study of high albite, monalbite, and the analbite - monalbite phase transition. *American Mineralogist*, v. 64, p. 409-423, 1979.

WINTER, N. B. *Understanding Cement: An introduction to cement production, cement hydration and deleterious process in concrete*. WHD Microanalyses Consultants Ltd. Rendlesham, Woodbridge, UK. 2012.

WOLTER, A. Influence of the kiln system on the clinker properties. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, v. 38, n. 10, p. 612-614, 1985.

WOOSTER, W. A. On the crystal structure of gypsum $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$. *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, v. 94, p. 375-396, 1936.

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

YOUNG, G.; YANG, M. Preparation and characterization of Portland cement clinker from iron ore tailings. *Construction and Building Materials*, v. 197, p. 152-156, 2019.

YOUNG, R. A. Introduction to the Rietveld method. *The Rietveld Method*. Edited by R. A. Young (Oxford University Press, Oxford), p. 38, 1993.

ZABANIOTOU, A.; THEOFILOU, C. Green energy at cement kiln in Cyprus-Use of sewage sludge as a conventional fuel substitute. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, p. 531-541, 2008.