



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

ANA RITA DAMASCENO COSTA

**APLICAÇÃO DA MODELAGEM TERMODINÂMICA DA
CLINQUERIZAÇÃO PARA DOSAGEM E COPROCESSAMENTO DE
MATÉRIAS-PRIMAS NA PRODUÇÃO DE CIMENTOS**

Salvador
2023

ANA RITA DAMASCENO COSTA

**APLICAÇÃO DA MODELAGEM TERMODINÂMICA DA
CLINQUERIZAÇÃO PARA DOSAGEM E COPROCESSAMENTO DE
MATÉRIAS-PRIMAS NA PRODUÇÃO DE CIMENTOS**

Documento de tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves

Coorientadora: Prof. Dra. Ana Paula Kirchheim

Agência Financiadora: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB)

Salvador

2023

C837 Costa, Ana Rita Damasceno.

Aplicação da modelagem termodinâmica da clinquerização para dosagem e coprocessamento de matérias-primas na produção de cimentos / Ana Rita Damasceno Costa. – Salvador, 2023.

183 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves.

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Paula Kirchheim.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2023.

1. Cimento. 2. Clínquer. 3. Modelagem termodinâmica. 4. Resíduos - gestão. I. Gonçalves, Jardel Pereira. II. Kirchheim, Ana Paula. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 620.135

ANA RITA DAMASCENO COSTA

**APLICAÇÃO DA MODELAGEM TERMODINÂMICA DA CLINQUERIZAÇÃO PARA
DOSAGEM E COPROCESSAMENTO DE MATÉRIAS-PRIMAS NA PRODUÇÃO
DE CIMENTOS**

Documento de tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil.

Aprovada em 27 de outubro de 2023.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves (PPEC - UFBA) - Orientador
Doutor em Engenharia Civil - UFRJ

Profa. Dra. Ana Paula Kirchheim (PPGCI - UFRGS) - Coorientadora
Doutora em Engenharia Civil - UFRGS

Profa. Dra. Elaine Christine de Magalhães Cabral Albuquerque (PEI - UFBA)
Doutora em Engenharia Química - UNICAMP

Prof. Dr. Erich David Rodríguez Martínez (PPGEC - UFSM)
Doutor em Engenharia da Construção - Universitat Politècnica de València

Profa. Dra. Karen Valverde Pontes (PGEnAm e PEI - UFBA)
Doutora em Engenharia Química - UNICAMP e RWTH-Aachen

Prof. Dr. Raldo Alves Fiuza Junior (PPGQ - UFBA)
Doutor em Química - UFBA

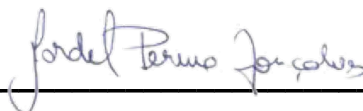
Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt (PPGE3M - UFRGS)
Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - UFRGS

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO

ANA RITA DAMASCENO COSTA

APRESENTADA AO DOUTORADO EM ENGENHARIA CIVIL, DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DA BAHIA, EM 27 DE OUTUBRO DE 2023.

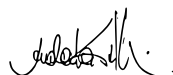
BANCA EXAMINADORA



Prof.(a) Dr.(a) **Jardel Pereira Gonçalves**

Orientador

PPEC-UFBA



Prof.(a) Dr.(a) **Ana Paula Kirchheim**

Coorientadora

PPGCI – UFRGS



Documento assinado digitalmente

RAILDO ALVES FIUZA JUNIOR

Data: 01/11/2023 14:28:55-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) Dr.(a) **Raildo Alves Fiuza**

PPEQ- UFBA



Prof.(a) Dr.(a) **Karen Valverde Pontes Vater**

PEI- UFBA



Documento assinado digitalmente

ELAINE CHRISTINE DE MAGALHAES CABRAL ALE

Data: 03/11/2023 17:16:59-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) Dr.(a) **Elaine Christine de Magalhães Cabral**

Albuquerque

PEI- UFBA



Documento assinado digitalmente

WAGNER VIANA BIELEFELDT

Data: 01/11/2023 15:52:59-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) Dr.(a) **Wagner Viana Bielefeldt**

PPGEM-UFRGS



Prof.(a) Dr.(a) **Erich David Rodriguez Martinez**

PPGEC- UFSM

Ao meu vô Airton e ao grande amigo Felipe (*in memoriam*), que tinham o sonho de me ver chegar até aqui, mas não tiveram a chance de estar comigo hoje comemorando essa vitória.

AGRADECIMENTOS

A escrita destes agradecimentos me pareceu tão desafiadora quanto a redação da tese inteira. Não porque seja difícil agradecer, mas porque alguns sentimentos não podem ser traduzidos em palavras. Esta tese é a concretização de um sonho coletivo. Neste momento, cabe a prazerosa tarefa de reconhecer e agradecer a todos que me apoiaram nesta conquista tão importante em minha vida.

Eu agradeço a Deus pela presença constante, por sua proteção, pela minha saúde e por me conceder sabedoria para começar e finalizar esta missão. Agradeço por não ter me deixado desistir nos momentos difíceis e por ter me guiado com sua infinita sabedoria. Grandes coisas o Senhor fez por mim.

Agradeço aos meus familiares pelo apoio e compreensão ao longo desses anos que exigiram tantas ausências. Em especial, à minha amada mãe pelo apoio incondicional e incansável crença de que este sonho iria se realizar, mesmo quando eu não acreditava. Minha vó Antônia, Matheus e Anderson, obrigada por viverem esse sonho comigo.

Agradeço ao meu querido orientador, Jardel Pereira Gonçalves, por todo aprendizado, conselhos e intensas trocas intelectuais ao longo de toda minha trajetória acadêmica. Obrigada por acreditar na minha capacidade e me incentivar na busca dos meus objetivos, que também se tornaram seus. Sua experiência, visão estratégica e confiança no meu trabalho foram fundamentais para que eu conquistasse as melhores oportunidades. Obrigada por me abrir as portas do mundo e pelo cuidado minucioso em extrair o melhor de mim. Sua parceria foi instrumento de transformação na minha vida.

Sou imensamente grata à minha coorientadora, Ana Paula Kirchheim, por abraçar os meus sonhos, pelos preciosos conselhos e pelas palavras de incentivo e encorajamento. Agradeço sobretudo pelo acolhimento afetuoso, escuta sensível e empatia, características muitas vezes raras de se encontrar no espaço acadêmico. Obrigada por ser a minha referência profissional e inspiração. Foi uma honra aprender tanto com a sua experiência. Suas contribuições foram além do delinear de uma tese e me trouxeram a lugares que eu jamais imaginaria. Muito obrigada por tanta generosidade.

Durante o doutorado, pude contar com uma imensa rede de apoio para realização desta pesquisa. Agradeço aos professores Susan Andrea Bernal, Leon Black e Wagner Vianna Bielefeldt por todo apoio na materialização do programa experimental na University of Leeds e na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A ciência é sobretudo um empreendimento coletivo. Obrigada pela confiança nas minhas ideias e pela revisão atenciosa durante o processo de escrita dos nossos artigos.

Agradeço aos professores Elaine Albuquerque, Erich Martínez, Karen Pontes, Raildo Fiuza Júnior e Wagner Bielefeldt por aceitarem o convite para participar da banca examinadora. Muito obrigada pela leitura cuidadosa e por contribuírem ricamente no aprimoramento deste trabalho.

Gostaria de registrar um agradecimento especial às professoras Gladis Camarini, Heloysa Andrade e Vanessa Silva por terem me apoiado durante os meus primeiros passos na ciência e por compartilharem tantos conhecimentos. Nesses tempos de desmonte das universidades públicas, vocês foram faróis de resistência e luta por uma educação e ciência de qualidade.

Meus sinceros agradecimentos aos membros do Núcleo de Inovação na Construção (NIC/UFBA), do Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE/UFRGS) e do Laboratório de Siderurgia (LASID/UFRGS), que me acolheram durante essa caminhada e ajudaram a construir cada pensamento e reflexão que tornaram esta tese realidade. Em especial aos meus amigos Jefferson, Kuelson, Samile, Josinorma, Luanne, Roberta, Bruna, Micael e Mateus Coppe, por terem sido rede de apoio e pela motivação diária.

Agradeço também aos amigos e companheiros de ciência, Bruno, Yuvaraj, Sreejith e Yuyan por terem me acolhido tanto durante o intercâmbio. A minha experiência na Inglaterra não seria a mesma sem vocês. Obrigada por terem me ensinado tanto, pelo encorajamento nos momentos difíceis e por sempre me apontarem horizontes cheios de vida.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro para execução desta pesquisa. Sou sinceramente grata à Universidade Federal da Bahia pelo acompanhamento do meu percurso formativo e

que, juntamente com as Universidades Federais do Rio Grande do Sul (UFRGS), do Rio de Janeiro (UFRJ) e de Leeds (ULeeds), viabilizaram a execução do programa experimental.

Escrever esta tese foi atravessar um contexto marcado por uma pandemia global e por um período sombrio de anticientificismo no Brasil. Esta tese é um testemunho da vida e ciência que resistiram diante da negligência e se reinventaram apesar de tudo. Foi um período de imersão em infindáveis textos e discussões em busca de entendimento. Mas também foi parceria e acolhimento. Foi o recebimento de uma orientação impecável dos professores Jardel e Ana Paula, diferentes personalidades que possuem em comum o entusiasmo e a crença na inovação. Foi torcida e companheirismo. Foi riso e choro entrelaçados. Foi desafiador, emocionante, muitas vezes exaustivo, mas foi com fé. E cada instante valeu a pena.



RESUMO

A valorização de resíduos ou subprodutos industriais na produção do clínquer Portland é uma alternativa promissora para o desenvolvimento de cimentos sustentáveis. A complexidade das transformações e reações químicas durante a clínquerização exige um método de dosagem de insumos adequado que considere o efeito das impurezas para maximizar a potencial substituição de recursos naturais por resíduos ou subprodutos, garantindo os requisitos de reatividade do clínquer. Este estudo investigou o efeito de impurezas de matérias-primas alternativas coprocessadas na produção do clínquer Portland convencional e alternativos aplicando modelagem termodinâmica. Na primeira etapa foi desenvolvido um método de dosagem e otimização da farinha crua por modelagem termodinâmica visando o coprocessamento de resíduos ricos em alumina e a maximização da reatividade do clínquer Portland. Em seguida, o método foi aplicado para coprocessar o resíduo de catalisador de craqueamento catalítico (SFCC), avaliando-se experimentalmente o efeito das suas impurezas no clínquer. Na terceira etapa, a modelagem foi utilizada para investigar o efeito de algumas das principais impurezas do SFCC (lantanídeos) na produção do clínquer. A etapa seguinte avaliou o efeito de metais alcalinos na fabricação do clínquer belítico utilizando a modelagem termodinâmica validada com dados experimentais da literatura. A última etapa investigou a influência do SFCC coprocessado no clínquer Portland rico em ferrita (HFPC). O método de dosagem proposto otimizou a composição das farinhas, promovendo clínqueres com mais silicato tricálcico (potencialmente mais reativos) e limitando o teor de aluminato tricálcico. As amostras dosadas produziram clínqueres com mais de 50% de Ca_5SiO_3 , mesmo quando 15% de SFCC foi coprocessado na farinha crua. A otimização da combinação química das impurezas do resíduo, a maximização da reatividade do cimento, a redução do consumo de calcário e argila naturais e a destinação adequada do SFCC são implicações positivas do método proposto para a dosagem do clínquer. A modelagem termodinâmica demonstrou que o coprocessamento de lantanídeos promoveu a formação de novos compostos, principalmente a perovskita cúbica contendo Al e O. No entanto, o Ce_2O_3 permaneceu em suas formas cristalinas puras. O aumento do teor de lantanídeos geralmente estabilizou cálcio aluminoferrita, sugerindo que esses elementos podem ser aplicáveis para produzir cimentos com alto teor de ferrita (8~20%) e resistentes ao ataque por sulfatos. Os cálculos termodinâmicos permitiram simular as reações de formação do clínquer belítico e corroboraram os resultados experimentais prévios. O $\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Fe})\text{O}_6$ foi desestabilizado no clínquer dopado com Na, resultando em aluminato tricálcico ortorrômbico e fases minoritárias. Para amostras dopadas com K, observou-se o aumento do $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})\text{O}_5$ e silicatos de potássio como fases minoritárias. A modelagem do coprocessamento do SFCC no HFPC diferiu dos resultados experimentais para as fases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, principalmente devido à simulação de novos compostos contendo dopantes não quantificados pelo método experimental. A modelagem termodinâmica ampliou o entendimento sobre a evolução das fases, a estabilização das soluções de cálcio aluminoferrita, mudanças na viscosidade da fase fundida e no volume das fases ao longo das simulações. A técnica demonstrou ser uma ferramenta importante para otimizar processos industriais e a produção ambientalmente segura de clínqueres contendo matérias-primas residuais.

Palavras-chave: Modelagem termodinâmica. Clínquer. Coprocessamento. Método de dosagem. Cimento. Impurezas. Gestão de resíduos.

ABSTRACT

The valorisation of industrial residues or by-products in the production of Portland clinker is a promising alternative for developing sustainable cements. The complexity of chemical reactions during clinkering requires an appropriate dosing method that considers the effect of impurities in raw materials to maximise the potential substitution of natural resources with residues or by-products, while ensuring the reactivity requirements of clinker. This study investigated the effect of impurities from co-processed alternative raw materials on the production of ordinary and alternative Portland clinkers using thermodynamic modelling. In the first step, a dosing and optimisation method for raw meals was developed using thermodynamic modelling to facilitate the co-processing of alumina-rich residues and maximise the reactivity of Portland clinker. Then, this method was applied to co-process the spent fluid catalytic cracking catalyst (SFCC), focusing on experimentally evaluating the effect of its impurities on the clinker. In the third step, modelling was used to investigate the effect of some of the main impurities of SFCC (lanthanides) on clinker production. Subsequently, the study evaluated the effect of alkali metals on the manufacture of belite clinker using thermodynamic modelling validated with experimental data from the literature. Lastly, the influence of co-processed SFCC on high ferrite Portland clinker (HFPC) was investigated. The proposed dosing method optimised the composition of the raw meal, resulting in clinkers with higher amounts of tricalcium silicate (potentially more reactive) and limited tricalcium aluminate content. The dosed samples produced clinkers with more than 50% Ca_5SiO_3 , even when 15% SFCC was co-processed in the raw meal. The optimised chemical combination of the impurities, the maximisation of cement reactivity, the reduction of natural limestone and clay consumption, and the proper disposal of SFCC are positive implications of the proposed method for clinker dosing. Thermodynamic modelling demonstrated that the co-processing of lanthanides promoted the formation of new compounds, mainly cubic perovskite containing Al and O. However, Ce_2O_3 remained in its pure crystalline forms. Increased lanthanide content generally stabilised calcium aluminoferrite, suggesting that these elements could be used to produce cements with high ferrite content (8~20%) and resistance to sulfate attack. Thermodynamic calculations simulated the formation reactions of belite clinker and confirmed the findings of previous experimental studies. In the presence of sodium (Na) doping, $\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Fe})\text{O}_6$ was destabilised, resulting in orthorhombic tricalcium aluminate and minor phases. Potassium (K) doping increased $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})\text{O}_5$ and potassium silicates as minor phases. The thermodynamic modelling of SFCC co-processing in HFPC differed from the experimental results for the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phases, mainly due to the simulation of new compounds containing dopants non-quantified by the experimental method. Thermodynamic modelling enhanced the understanding of phase evolution, the stabilisation of calcium aluminoferrite solutions, changes in the melt phase viscosity, and the volume of phases during the simulations. This technique proved to be an important tool for optimising industrial processes and environmentally safe production of clinkers containing residual raw materials.

Keywords: Thermodynamic modelling. Clinker. Coprocessing. Dosing method. Cement. Impurities. Waste management.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1. Transformação de farinha crua em clínquer durante a fabricação de cimento. A linha vermelha (escala da direita) demonstra a evolução da temperatura (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011).....37
- Figura 2. Fluxograma do programa experimental.....57
- Figura 3. Equipamento para homogeneização das farinhas (a) e pelotas produzidas para clinquerização (b).....69
- Figura 4. Pelotas das misturas para produção dos clínqueres. S: SFCC; R: Referência; 5, 7,5 ou 10: teor de SFCC coprocessado; F: MA fixado em 1,6.70
- Figura 5. Análise termogravimétrica das farinhas cruas. a) TGA e b) DTG (MATOS, 2023).....82
- Figura 6. Análises termogravimétricas e térmica diferencial das matérias-primas.85
- Figura 7. Difratoograma de raios X e composição mineralógica do SFCC obtida por DRX/Rietveld. dY: Zeólita Y desaluminada (ICSD 41395, $\text{Al}_{1.72}(\text{Al}_{0.48}\text{Si}_{9.84}\text{O}_{22,98})$); Q: Quartzo (ICSD 83849, SiO_2).86
- Figura 8. Resultados da simulação de modelagem termodinâmica mostrando faixas de composição das farinhas em função da formação de C_3S após clinquerização a 1450 °C. As simulações são apresentadas considerando o teor de SFCC coprocessado na farinha crua, onde a) 5% SFCC, b) 10% SFCC, c) 15% SFCC e d) 20% SFCC, respectivamente. PA significa reagente de pureza analítica.87
- Figura 9. Diagrama para identificação da dosagem da farinha com máxima formação de C_3S após clinquerização a 1450 °C e com módulo de alumina fixado em 1,6. A área cinza corresponde à região onde o C_3S não é formado.89
- Figura 10. Propriedades da amostra durante o teste de fusibilidade. a) Altura da amostra no início da descarbonatação (600 °C), temperatura de início da

formação do C_3S (1350 °C) e temperatura máxima de clinquerização (1450 °C).	
b) Identificação dos pontos de semiesfera e de fusão dos clínqueres entre 1250 e 1450 °C.	96
Figura 11. Teor da fase fundida determinado por modelagem termodinâmica. a) após descarbonatação (1100 °C), temperatura de formação do C_3S (1350 °C) e máxima de clinquerização (1450 °C); b) evolução da fase fundida entre 1250 e 1450 °C.	97
Figura 12. Teor de Si, Al e Fe na fase fundida a 1450 °C determinado por modelagem termodinâmica. Fração mássica elementar em relação ao teor de fase fundida.	98
Figura 13. Parâmetros para predição da fusão da amostra abaixo da temperatura de clinquerização ou autopulverização durante o resfriamento. a) Forma das amostras após o ensaio de fusibilidade até 1450 °C seguido do resfriamento até 200 °C. b) Relação entre o teor de ferro na fase fundida e a quantidade de fundido a 1450 °C por modelagem termodinâmica. Validação das zonas de risco com base em clínqueres autopulverizáveis e Portland da literatura (DE LA TORRE et al., 2007; HER et al., 2022; HÖKFORS et al., 2015; LI et al., 2021; LV et al., 2022; MORSLI et al., 2007; TANG et al., 2022; VELISSARIOU et al., 2019).	100
Figura 14. Fluxograma do método de dosagem de farinha crua para clínquer Portland utilizando modelagem termodinâmica e coprocessamento de matérias-primas residuais aluminosas.....	102
Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura do SFCC.....	105
Figura 16. Mapeamento elementar por MEV-EDS do Si, Al, La, Fe, Ni, V, Ti e Na na superfície dos grãos de SFCC.	106

Figura 17. Análises termogravimétricas e calorimetria de varredura diferencial dos clínques. a) TG, b) DTG e c) DSC.	108
Figura 18. Difractometria de raios X dos clínques.	109
Figura 19. Ampliação da faixa de identificação dos polimorfos do C ₃ S. b) e c) padrões dos polimorfos identificados na literatura para o C ₃ S R, M3, M1+T3, T2 e T1 (REN; ZHANG; YE, 2017) e C ₃ S M1 (DE NOIRFONTAINE et al., 2012).....	110
Figura 20. Exemplo de ajuste da curva na análise quantitativa pelo método de Rietveld.	111
Figura 21. Espectros de absorvância das amostras de clínquer contendo SFCC coprocessado e de referência.	114
Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura do clínquer R10F.	116
Figura 23. Microscopia eletrônica de varredura dos clínques contendo 5, 7,5 e 10% de SFCC coprocessado.	117
Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura do clínquer contendo 10% de SFCC coprocessado.	118
Figura 25. Composição modelada para o clínquer produzido a 1200 °C e dopado com até 10 wt.% de óxidos de lantânio (a) e cério (b).	122
Figura 26. Composição modelada para o clínquer produzido a 1400 °C e dopado com até 10 wt.% de óxidos de lantânio (a) e cério (b).	124
Figura 27. Distribuição normalizada (em massa) das fases sólida e fundida do clínquer belítico durante a clinquerização até 1365 °C seguida do resfriamento rápido (método Scheil-Gulliver) obtido por modelagem termodinâmica. a) Referência (B), b) 2,0 wt.% de K ₂ O (B2.0K), c) 1,5 wt.% de Na ₂ O (B1.5Na).	130

Figura 28. Viscosidade da fase fundida durante a clinquerização até 1365 °C seguida do resfriamento rápido obtido por modelagem termodinâmica. a) Referência (B), b) 2,0 wt.% de K ₂ O (B2.0K), c) 1,5 wt.% de Na ₂ O (B1.5Na).	133
Figura 29. Distribuição de massa normalizada das fases sólida e fundida do HFPC (amostra R.A3.S55) durante a clinquerização até 1450 °C seguida do resfriamento rápido (método Scheil-Gulliver) obtido por modelagem termodinâmica.....	137
Figura 30. Distribuição de massa normalizada das fases sólida e fundida do HFPC (amostra R.A3.S65) durante a clinquerização até 1450 °C seguida do resfriamento rápido (método Scheil-Gulliver) obtido por modelagem termodinâmica.....	138
Figura 31. Comparativo entre as técnicas de quantificação das fases do clínquer por DRX/Rietveld (MATOS, 2023), modelagem termodinâmica e método de Bogue.	142
Figura 32. Frequência da distribuição de partículas das matérias-primas.	178
Figura 33. Frequência acumulada da distribuição de partículas das matérias-primas.	178
Figura 34. Ajuste da curva na análise quantitativa pelo método de Rietveld para o clínquer R5F.....	179
Figura 35. Ajuste da curva na análise quantitativa pelo método de Rietveld para o clínquer R7.5F.....	179
Figura 36. Ajuste da curva na análise quantitativa pelo método de Rietveld para o clínquer R10F.....	180
Figura 37. Ajuste da curva na análise quantitativa pelo método de Rietveld para o clínquer S5F.....	180

Figura 38. Ajuste da curva na análise quantitativa pelo método de Rietveld para o clínquer S7.5F.....	181
Figura 39. Ajuste da curva na análise quantitativa pelo método de Rietveld para o clínquer S7.5FL.....	181
Figura 40. Ajuste da curva na análise quantitativa pelo método de Rietveld para o clínquer S15FL.....	182
Figura 41. Microscopia eletrônica de varredura do clínquer R7.5F.....	182
Figura 42. Microscopia eletrônica de varredura do clínquer contendo 7,5% de SFCC coprocessado (S7.5F).....	183

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição de óxidos das farinhas simuladas para validação do método (DE LA TORRE et al., 2007; HER et al., 2022; HÖKFORS et al., 2015; LI et al., 2021; LV et al., 2022; MORSLI et al., 2007; TANG et al., 2022; VELISSARIOU et al., 2019).	67
Tabela 2. Faixa de concentração das curvas analíticas utilizadas para a quantificação dos elementos após lixiviação dos clínqueres, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método utilizado.	74
Tabela 3. Composição de óxidos da farinha crua e módulos químicos dos clínqueres belíticos modelados (DE LA TORRE et al., 2007; MORSLI et al., 2007).	77
Tabela 4. Composição-alvo (wt%), dosagem de matérias-primas (wt%) e módulos químicos da farinha para a produção do clínquer Portland rico em ferrita (MATOS, 2023).	80
Tabela 5. Composição de óxidos do SFCC e das farinhas (wt%) (MATOS, 2023).	81
Tabela 6. Composição de óxidos das matérias-primas (wt%).	84
Tabela 7. Dosagem das matérias-primas (wt.%), módulos químicos da farinha crua e emissões de CO ₂ por descarbonatação (desconsiderando queima de combustíveis) para as formulações de clínquer contendo SFCC otimizadas por modelagem termodinâmica.	88
Tabela 8. Dosagem das matérias-primas (wt.%), módulos químicos da farinha crua e emissões de CO ₂ por descarbonatação (desconsiderando queima de combustíveis) para as formulações de clínquer contendo SFCC otimizadas por modelagem termodinâmica e fixando o MA em 1,6.	90
Tabela 9. Composição prevista do clínquer modelando o aquecimento até 1450 °C seguido do resfriamento rápido (método Scheil-Gulliver).	90

Tabela 10. Diâmetros específicos das matérias-primas baseados em volume.....	107
Tabela 11. Composição de óxidos dos clínqueres (wt%).	112
Tabela 12. Quantificação das fases do clínquer pelo método de Rietveld.	113
Tabela 13. Posições espectrais das bandas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de amostras de clínquer e atribuição de picos vibracionais de acordo com a literatura.....	115
Tabela 14. Concentração dos elementos lixiviados dos clínqueres contendo SFCC coprocessado.....	119
Tabela 15. Composição mineralógica do clínquer Portland convencional durante a clinquerização a 1200, 1300 e 1400 °C.	121
Tabela 16. Emissão de compostos contendo lantanídeos simulada por modelagem termodinâmica da clinquerização de farinhas cruas contendo 10 wt.% de óxido de lantanídeo (1400 °C).	126
Tabela 17. Composição do clínquer belítico após a clinquerização em 1365 °C seguida do resfriamento rápido obtido por modelagem termodinâmica (Mod.) e DRX/Rietveld (Exp.) (DE LA TORRE et al., 2007; MORSLI et al., 2007).	128
Tabela 18. Composição prevista do clínquer HFPC produzido a 1450 °C seguido do resfriamento rápido (método de Scheil-Gulliver).	139
Tabela 19. Composição mineralógica dos clínqueres sintetizados por Matos (2023) determinada por DRX/Rietveld. Os valores entre parênteses representam o erro estimado.....	140

LISTA DE ABREVIATURAS

ACn - Fase não cristalina

AFm - Monossulfoaluminato de cálcio hidratado

AFt - Trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita

ATR - Reflectância total atenuada

C-(A)-S-H - Aluminossilicato de cálcio hidratado

C(A,F) - Cálcio aluminoferrita ($\text{Ca}(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_4$)

$\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ - Cálcio aluminoferrita ($\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_5$)

C_2S - silicato dicálcico (Ca_2SiO_4)

$\text{C}_3(\text{A},\text{F})$ - Cálcio aluminoferrita ($\text{Ca}_3(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_6$)

C_3A - aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)

$\text{C}_3\text{A}_2\text{M}$ - $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$

$\text{C}_3\text{A-o}$ - Aluminato tricálcico ortorrômbico ($\text{Na}_2\text{Ca}_8\text{Al}_6\text{O}_{18}$)

C_3S - silicato tricálcico (Ca_3SiO_5)

C_4AF - Ferroaluminato tetracálcico ($\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$)

CAS Nº - Número de Registro do Chemical Abstracts Service

$\text{CF}_{3,9}$ - $\text{Ca}_2\text{Fe}_{15,57}\text{O}_{25,56}$

CIF - Crystallographic Information File

CP - Cimento Portland convencional

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

DIN - Instituto alemão para normatização

DRX - Difractometria de raios X

DSC - Calorimetria de varredura diferencial

dY - Zeólita Y desaluminada ($\text{Al}_{1,72}(\text{Al}_{0,48}\text{Si}_{9,84}\text{O}_{22,98})$)

EDS - Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva

FRX - Espectroscopia de fluorescência de raios X

FSC - Fator de saturação de CaO

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database

MA - Módulo de alumina (relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$).

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MS - módulo de sílica

PA - Pureza analítica

PF - Perda ao fogo

Q - Quartzo alfa

SFCC - Catalisador de craqueamento catalítico gasto

TG - Análise termogravimétrica

TGA - Análise termogravimétrica derivada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	24
1.1 JUSTIFICATIVA.....	26
1.2 HIPÓTESES	32
1.2.1 Hipótese Geral	32
1.2.2 Hipóteses Específicas	32
1.3 OBJETIVOS.....	33
1.3.1 Objetivo geral	33
1.3.2 Objetivos específicos.....	33
1.4 ORIGINALIDADE	33
1.5 LIMITAÇÕES DA PESQUISA	34
1.6 ESTRUTURA DA PESQUISA.....	35
2 CIMENTOS HIDRÁULICOS	37
2.1 PRODUÇÃO E CARACTERÍSTICAS	37
2.1.1 Cimento Portland convencional	37
2.1.2 Cimento belítico.....	39
2.1.3 Cimento Portland rico em ferrita.....	40
2.2 HIDRATAÇÃO	40
2.3 PROPRIEDADES MACROSCÓPICAS.....	42
2.4 COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS	42
2.4.1 Catalisador de craqueamento catalítico fluido gasto (SFCC)	43
2.4.2 Coprocessamento do SFCC.....	45
2.5 RISCO AMBIENTAL DO COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS	48
3 MODELAGEM TERMODINÂMICA DA CLINQUERIZAÇÃO	50
4 PROGRAMA EXPERIMENTAL	57
4.1 ETAPA 1 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DA CLINQUERIZAÇÃO COMO FERRAMENTA PARA OTIMIZAR A DOSAGEM DE FARINHAS CONTENDO MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS	58
4.1.1 Caracterização das matérias-primas.....	58
4.1.2 Proporcionamento das farinhas cruas por modelagem termodinâmica.....	60

4.1.3 Ensaio de fusibilidade por microscopia de aquecimento	65
4.1.4 Validação do método de dosagem das farinhas.....	66
4.2 ETAPA 2 – EFEITO DO SFCC E SUAS IMPUREZAS SOBRE A ESTABILIDADE DAS FASES DO CLÍNQUER	68
4.2.1 Caracterização das matérias-primas.....	68
4.2.2 Produção dos clínqueres.....	69
4.2.3 Análise termogravimétrica, análise termogravimétrica derivada e calorimetria de varredura diferencial (TG, DTG e DSC)	71
4.2.4 Difractometria de raios X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld	71
4.2.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	72
4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (MEV e EDS)	72
4.2.7 Ensaio de lixiviação	73
4.3 ETAPA 3 – EFEITO DOS LANTANÍDEOS NA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DO CLÍNQUER PORTLAND AVALIADO POR MODELAGEM TERMODINÂMICA..	74
4.3.1 Modelagem termodinâmica	74
4.4 ETAPA 4 – MODELAGEM TERMODINÂMICA APLICADA NA PRODUÇÃO DO CLÍNQUER BELÍTICO DOPADO COM METAIS ALCALINOS	76
4.4.1 Modelagem termodinâmica	76
4.4.2 Estudo de caso.....	77
4.5 ETAPA 5 – EFEITO DO SFCC E SUAS IMPUREZAS NO CLÍNQUER PORTLAND RICO EM FERRITA.....	78
4.5.1 Modelagem termodinâmica	78
4.5.2 Estudo de caso.....	79
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
5.1 ETAPA 1 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DA CLINQUERIZAÇÃO COMO FERRAMENTA PARA OTIMIZAR A DOSAGEM DE FARINHAS CONTENDO MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS	83

5.1.1 Caracterização das matérias-primas	83
5.1.2 Maximização do teor de C_3S	86
5.1.3 Considerações sobre a fase fundida	94
5.1.4 Considerações sobre o resfriamento	99
5.1.5 Estrutura do método de dosagem das farinhas	101
5.1.6 Conclusões parciais do capítulo	103
5.2 ETAPA 2 – EFEITO DO SFCC E SUAS IMPUREZAS SOBRE A ESTABILIDADE DAS FASES DO CLÍNQUER	105
5.2.1 Caracterização das matérias-primas	105
5.2.2 Análise termogravimétrica, análise termogravimétrica derivada e calorimetria de varredura diferencial (TG, DTG e DSC)	107
5.2.3 Difratomia de raios X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld	108
5.2.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	113
5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (MEV e EDS)	115
5.2.6 Lixiviação do clínquer contendo SFCC coprocessado	119
5.2.7 Conclusões parciais do capítulo	119
5.3 ETAPA 3 – EFEITO DOS LANTANÍDEOS NA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DO CLÍNQUER PORTLAND AVALIADO POR MODELAGEM TERMODINÂMICA	121
5.3.1 Composição de um clínquer Portland convencional (CPC) durante o aquecimento	121
5.3.2 Composição dos clínqueres dopados com lantanídeos a 1200 °C	122
5.3.3 Composição dos clínqueres dopados com lantanídeos a 1400 °C	124
5.3.4 Emissões	125
5.3.5 Conclusões parciais do capítulo	126
5.4 ETAPA 4 – MODELAGEM TERMODINÂMICA APLICADA NA PRODUÇÃO DO CLÍNQUER BELÍTICO DOPADO COM METAIS ALCALINOS	128

5.4.1 Composição do clínquer após o resfriamento	128
5.4.2 Evolução das fases durante a clinquerização	129
5.4.3 Viscosidade da fase fundida durante a clinquerização.....	132
5.4.4 Conclusões parciais do capítulo	134
5.5 ETAPA 5 – EFEITO DO SFCC E SUAS IMPUREZAS NO CLÍNQUER PORTLAND RICO EM FERRITA.....	136
5.5.1 Modelagem termodinâmica da produção do HFPC.....	136
5.5.2 Validação experimental da modelagem preditiva para o HFPC contendo SFCC	140
5.5.3 Conclusões parciais do capítulo	142
6 CONCLUSÕES	144
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	147
8 ATIVIDADES DESENVOLVIDAS DURANTE O DOUTORADO	148
8.1 ARTIGOS DA TESE DE DOUTORADO	148
8.2 OUTRAS PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DO DOUTORADO (MARÇO 2020 - AGOSTO 2023).....	148
8.3 CAPÍTULOS DE LIVROS (MARÇO 2020 - AGOSTO 2023).....	150
8.4 PUBLICAÇÕES EM EVENTOS (MARÇO 2020 - AGOSTO 2023)	151
8.5 PREMIAÇÕES DURANTE O PERÍODO DO DOUTORADO (MARÇO 2020 - AGOSTO 2023).....	152
8.6 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS (MARÇO 2020 - AGOSTO 2023).....	153
8.7 CURSOS (MARÇO 2020 - AGOSTO 2023).....	153
8.8 INTERCÂMBIOS ACADÊMICOS (MARÇO 2020 - AGOSTO 2023).....	154
REFERÊNCIAS	155
APÊNDICE	178

1 INTRODUÇÃO

A produção mundial de cimento é de aproximadamente 4,3 bilhões de toneladas por ano (IEA, 2022), com um consumo médio de matérias-primas de cerca de 1,5 toneladas para cada tonelada de cimento fabricado (VDZ, 2021; HUNTZINGER; EATMON, 2009). Essa indústria é responsável por elevados impactos ambientais associados às emissões de CO₂ no processo de produção e na extração e transporte de insumos. A exploração de matérias-primas naturais pode levar à exaustão de recursos, desmatamento, desestabilização do solo e outros efeitos prejudiciais (KUMAR, 2010). A revisão bibliográfica realizada neste estudo não verificou dados quantitativos especificamente relacionados ao desmatamento atribuído à indústria do cimento. No entanto, o documentário “*The Story of Lumshnong*”, de Aarti Shrivastava, reporta as consequências da extração de calcário para a indústria de cimento na Índia, detalhando os impactos sobre a fauna, flora e qualidade de vida dos povos originários da região.

Nesse cenário, a valorização de resíduos ou subprodutos de diferentes processos como matérias-primas em fornos de clínquerização é uma prática comum para reduzir os impactos ambientais associados à extração de recursos naturais, aos custos de produção, ao volume de resíduos depositados em aterro e à emissão de gases de efeito estufa (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011). Além disso, essa abordagem tem um viés sustentável, uma vez que a maioria dos elementos potencialmente contaminantes que poderiam estar presentes em matérias-primas alternativas são imobilizados no clínquer (DEOLALKAR, 2016). No entanto, é importante destacar que esses subprodutos contêm elementos além daqueles essenciais para a composição do cimento Portland (Ca, Si, Fe, Al, O), que podem alterar o desenvolvimento das fases durante a produção. Esses elementos minoritários podem comprometer significativamente as propriedades do cimento, exigindo um método adequado de dosagem que considere as particularidades desses subprodutos industriais.

Diversos estudos têm explorado o coprocessamento de matérias-primas alternativas na produção do clínquer Portland (AL-DHAMRI; MELGHIT, 2010; BOGUSH et al., 2020; LIN et al., 2017; MATOS et al., 2022b). Essa abordagem pode aprimorar a sustentabilidade da fabricação e as propriedades do produto, otimizando a composição do clínquer e o processo de clínquerização (HUNTZINGER; EATMON,

2009). Por outro lado, a presença de elementos potencialmente contaminantes pode limitar o processo de produção em escala industrial, alterar a estabilidade das fases do clínquer, emitir gases poluentes durante a clínquerização e contaminar o meio ambiente por lixiviação de compostos perigosos (BOGUSH et al., 2020; LEE et al., 2021). Nesse sentido, o coprocessamento de matérias-primas alternativas deve sempre estar associado ao estudo dos efeitos de impurezas na composição das fases do clínquer e à avaliação do risco ambiental.

As equações de Bogue estimam a composição teórica ou potencial do clínquer Portland (HEWLETT; LISKÁ, 2017; TAYLOR, 1989). Esse método ou suas derivações, combinadas com índices químicos (fator de saturação da cal, módulo de alumina e módulo de sílica), são os mais frequentemente utilizados para o proporcionamento da farinha crua em pesquisas e aplicações industriais. Os cálculos assumem a reação completa das matérias-primas para formar os compostos do clínquer em condições de equilíbrio e ignoram o possível efeito de impurezas (MEHTA; MONTEIRO, 2013). No entanto, as equações fornecem apenas composições aproximadas e os clínqueres industriais apresentam pequenas diferenças em relação às previsões teóricas. Além disso, as divergências podem ser ainda maiores quando há impurezas presentes, devido aos impactos na estabilidade das fases de clínquer, o que afeta as propriedades finais do cimento (MOHAMED et al., 2017).

Variações de temperatura, composição da atmosfera do forno, presença de elementos minoritários e ausência de condições de equilíbrio durante o resfriamento podem influenciar o desenvolvimento das fases de clínquer, reduzindo a precisão das composições de fase estimadas pelos cálculos de Bogue (BARRY; GLASSER, 2000; HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020). Além disso, elementos minoritários presentes em matérias-primas ou combustíveis também influenciam o processo de clínquerização (SCRIVENER et al., 2022). A natureza e a quantidade desses elementos podem levar a mudanças notáveis em diversos aspectos, incluindo a morfologia e proporção das fases de clínquer (BOGUSH et al., 2020), a formação de fases minoritárias (MADEJ; BORIS, 2019), a temperatura ideal de clínquerização (LIU et al., 2021), o tempo de tratamento térmico no forno (BARROS; TENÓRIO; ESPINOSA, 2004), a viscosidade da fase fundida (SENGUPTA, 2020), as transformações durante o resfriamento (FAURE et al., 2019), o polimorfismo das

principais fases (DA et al., 2021b) e a reatividade do clínquer (DING et al., 2023). Nesse cenário, a modelagem termodinâmica é uma ferramenta alternativa para considerar todas essas variáveis e expandir o escopo de materiais alternativos utilizáveis.

A modelagem termodinâmica permite o desenvolvimento de simulações que consideram a variabilidade da composição química das matérias-primas e as condições adotadas durante o tratamento térmico. Ao calcular o efeito de uma ampla gama de óxidos traços, a técnica aumenta a precisão das previsões de fases, auxiliando na solução de problemas associados à síntese do clínquer preparado com matérias-primas contendo impurezas (BARRY; GLASSER, 2000; HÖKFORS; ERIKSSON; VIGGH, 2014; SIMONI et al., 2021). Embora a modelagem termodinâmica tenha permitido avanços no processo de clínquerização e na previsão do impacto de elementos minoritários, seu potencial para otimizar o processo de dosagem da farinha crua do clínquer permanece inexplorado. Essa aplicação pode aprimorar o entendimento do efeito combinado de elementos minoritários e permitir a maximização do coprocessamento de matérias-primas alternativas em fornos de cimento, produzindo clínqueres mais sustentáveis.

1.1 JUSTIFICATIVA

Um dos maiores desafios na fabricação de cimento em escala industrial é reduzir a variabilidade da composição das fases do clínquer ao longo da produção. Essa variabilidade decorre do uso de matérias-primas alternativas, como resíduos ou subprodutos, contendo impurezas que podem induzir mudanças nas temperaturas de transformação das fases dentro do forno e durante o processo de resfriamento (MOHAMED et al., 2017). Diferentes impurezas podem estabilizar ou desestabilizar fases silicosas específicas em relação a outras, induzir a formação de novas fases do clínquer e comprometer a reatividade e estabilidade do cimento quando hidratado (GUO et al., 2022; KLEIB et al., 2021; LIN et al., 2017; TANG et al., 2022). Ferramentas de modelagem preditiva podem mitigar todos esses fatores. Elas permitem a identificação de formulações de farinha crua otimizadas, reduzindo programas experimentais, otimizando a dosagem de farinhas cruas contendo matérias-primas alternativas e possibilitando uma interpretação mais ampla de conjuntos limitados de dados empíricos.

Resíduos aluminosos têm sido matérias-primas alternativas relevantes na produção de clínquer (ABDUL-WAHAB et al., 2021; AMER et al., 2022; BALTAKYS et al., 2021; GINEIKA; SIAUCIUNAS; BALTAKYS, 2019; ISTERI et al., 2020, 2022; PEYS et al., 2022; SRIWONG et al., 2020). Eles permitem a redução dos impactos ambientais associados à extração de argilas naturais, como desmatamento, destruição ou degradação da superfície do solo, instabilidade de encostas, erosão e assoreamento (KUMAR, 2010). O SFCC é um subproduto do processo de craqueamento catalítico fluidizado em unidades de refino de petróleo e estima-se que sua geração mundial seja de cerca de 360.000 toneladas por ano, implicando em custos para deposição em aterros sanitários adequados (NGUYEN et al., 2018). Devido às elevadas quantidades de Al_2O_3 e SiO_2 (geralmente totalizando mais de 80%), o SFCC é classificado como um potencial substituto parcial de matérias-primas no cimento (DA et al., 2020; DE OLIVEIRA et al., 2022; DOS SANTOS et al., 2021; LIU et al., 2019). Em diversos estudos, o SFCC foi coprocessado na fabricação do clínquer para reduzir custos de produção e energia, mas seu teor de substituição nas farinhas cruas foi limitado a 4% em massa (AL-DHAMRI; MELGHIT, 2010; LIN et al., 2017; MATOS et al., 2022b).

A composição das matérias-primas complementares, os índices químicos (fator de saturação de CaO, módulo de alumina e módulo de sílica) e a composição desejada do clínquer influenciam o teor de SFCC coprocessado. No entanto, a reduzida reatividade e resistência à compressão do clínquer contendo mais de 4% de SFCC foram atribuídas ao efeito de impurezas no material e à formação de altos níveis de aluminato tricálcico (LIN et al., 2017). Maximizar o teor de silicato tricálcico poderia melhorar a reatividade e resistência à compressão do sistema produzido com SFCC. Nesse sentido, acredita-se que aplicar um método de dosagem de farinha crua usando modelagem termodinâmica permitiria a consideração da influência de elementos minoritários nas fases de clínquer, no teor de fase fundida, na estabilidade do clínquer, nas fases de transição e na reatividade potencial do cimento. Assim, pode ser possível maximizar o teor de SFCC reciclável no clínquer, garantindo os requisitos de reatividade, apropriada disposição de resíduos, segurança ambiental (lixiviação e volatilização) e a redução do custo de uso e exploração de matérias-primas naturais.

A solidificação de metais no clínquer foi relatada como alterada pelo teor adicionado, tecnologia industrial, tempo de processamento e outras impurezas

(BLOIS; LAY-EKUAKILLE, 2021; WANG et al., 2022). A presença de não-metais pode reduzir a temperatura de estabilização dos polimorfos de C_2S (Ca_2SiO_4), alterando a hidraulicidade do cimento e as propriedades mecânicas das pastas (SAIDANI et al., 2021). Vários estudos têm investigado o efeito de metais alcalinos e de transição na estabilidade dos aluminatos e seus polimorfos (GHAZI; JAMSHIDI-ZANJANI; NEJATI, 2022; ZHU et al., 2021). Embora extensas pesquisas tenham sido realizadas sobre o efeito de metais e não-metais no clínquer, a presença de lantanídeos como La, Pr, Eu, Gd, Nd e Ce precisa de investigações adicionais.

O número limitado de pesquisas sobre a influência dos lantanídeos na produção de clínquer foi justificado pelos teores restritos desses elementos em materiais alternativos comuns ($<0,1\%$ em massa) (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011). No entanto, o aumento do volume de resíduos da indústria do petróleo coprocessados em fornos de cimento nos últimos anos exige novas investigações sobre o efeito dessas impurezas na clinquerização e nas emissões de gases. Como exemplo, os óxidos de lantânio e cério compreendiam até $5,1\%$ e $1,6\%$ do SFCC, respectivamente (RESTREPO et al., 2020; XUE et al., 2020). O SFCC foi coprocessado em investigações anteriores para substituir a bauxita na produção de clínquer (AL-DHAMRI; MELGHIT, 2010; LIN et al., 2017; MATOS et al., 2022b). No entanto, os resultados não examinaram os efeitos dos lantanídeos na composição mineralógica do clínquer nem seu potencial de emissão durante a clinquerização.

Entender os mecanismos de ação desses lantanídeos pode ser um desafio tecnológico. Isso demanda a execução de um programa experimental extenso e complexo, consumindo recursos financeiros e tempo. Nesse sentido, a modelagem termodinâmica é uma solução útil. Ela aplica o princípio de minimização da energia de Gibbs para estimar a composição do clínquer ao longo da fabricação. Investigações prévias estabeleceram como uma ferramenta precisa para determinação de fases (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020; MONTROYA et al., 2021). A modelagem permite otimizar abordagens experimentais, analisando o efeito de dopantes na composição das fases sólida, líquida e gasosa ao longo da clinquerização (BALE et al., 2016; HÖKFORS et al., 2015; HÖKFORS; ERIKSSON; VIGGH, 2014). Ela foi previamente aplicada para avaliar o efeito de FeO , K_2O , MgO , Na_2O , SiO_2 , SO_3 e TiO_2 na clinquerização (CANTALUPPI et al., 2021; CHENG et al., 2021; TAZUDDIN; AIYER; CHATTERJEE, 2020). No entanto, novas investigações poderiam ampliar o

entendimento do efeito dos lantanídeos incorporados nas matérias-primas do clínquer devido ao coprocessamento de matérias-primas alternativas.

Após a emissão de CO₂ associada à extração, transporte e descarbonatação das matérias-primas, o tratamento térmico e a moagem do clínquer são os principais responsáveis pelo consumo de combustíveis fósseis e consequentes emissões de carbono durante a fabricação do cimento (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011). O processo de clinquerização na produção de cimento Portland comum (CPC) ocorre em altas temperaturas, em torno de 1450 °C (HEWLETT; LISKA, 2017). Estima-se que até 130 kg de combustíveis de fontes não renováveis sejam consumidos para cada tonelada de CPC produzida (MORSLI et al., 2007). Nesse sentido, diversos estudos têm investigado alternativas para reduzir as emissões e os impactos ambientais associados ao consumo de combustíveis fósseis na fabricação de cimento. As alternativas incluem a redução da temperatura de clinquerização, o uso de combustíveis alternativos, o desenvolvimento de novos cimentos e a fabricação de ligantes alternativos sem tratamento térmico (DEOLALKAR, 2016).

Uma diminuição na temperatura de clinquerização de até 150 °C pode ser obtida através da produção do cimento belítico (ZHANG et al., 2022c). Ele possui compostos similares ao CPC, mas com níveis mais elevados de C₂S em vez de C₃S (KURDOWSKI, 2014). A predominância de C₂S se deve à temperatura de clinquerização, que geralmente não atinge o ponto de reação máxima dessa fase e CaO para formar C₃S (>1400 °C) (HEWLETT; LISKA, 2017). O cimento belítico tem cinética de hidratação retardada, produzindo os mesmos produtos hidratados que o CPC, porém com proporções diferentes de CH/C-S-H e menor liberação de calor de hidratação nas idades iniciais (MEHTA; MONTEIRO, 2013). Essa característica é fundamental para aplicações em concreto com grandes volumes ou onde alta resistência à compressão não é necessária nas idades iniciais. A semelhança com a composição química do CPC anidro e hidratado e a possibilidade de usar as mesmas matérias-primas e processos de fabricação classificam o cimento belítico como facilmente adaptável à infraestrutura existente na indústria de CPC. Portanto, é uma possível alternativa para mitigar as emissões associadas à fabricação de cimento, reduzindo a temperatura de clinquerização.

A sustentabilidade do cimento belítico pode ser aprimorada pelo coprocessamento de materiais alternativos e subprodutos industriais como

substituição de matérias-primas naturais ou combustíveis. Essa abordagem reduz os impactos ambientais relacionados à extração de recursos naturais e ao esgotamento de fontes não renováveis (DEOLALKAR, 2016). No entanto, os metais alcalinos são um tipo de impureza amplamente encontrada nesses materiais alternativos (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011). Investigações anteriores relataram a alteração da estrutura cristalina do C_3A e C_2S no CPC produzido com matérias-primas dopadas com sódio ou potássio (GIES; KNÖFEL, 1987; KRISHNAN et al., 2023).

Para o cimento belítico, os álcalis Na e K foram usados como ativadores para melhorar a reatividade do C_2S (DE LA TORRE et al., 2007; MORSLI et al., 2007). No entanto, entender seus efeitos na mineralogia do clínquer em todas as etapas de fabricação é essencial para aprimorar os requisitos operacionais. Além disso, é importante compreender como esses elementos promovem a formação de novos compostos no cimento. Nesse sentido, o uso de ferramentas computacionais que simulam os processos termodinâmicos da clínquerização pode ampliar o entendimento dos efeitos dos metais alcalinos na estabilidade das fases do clínquer belítico durante a fabricação.

Uma segunda alternativa ao CPC é o clínquer Portland rico em ferrita (HFPC). Esse material possui elevado teor da fase ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) (~20%) e quantidades limitadas de C_2S e aluminato tricálcico (C_3A) (HUANG et al., 2019). Essa composição reduz o consumo de calcário natural na farinha crua e consequentemente diminui as emissões de CO_2 associadas à descarbonatação das matérias-primas (NOGUCHI et al., 2021). Além disso, essa distribuição das fases promove a diminuição do calor de hidratação e elevada resistência à abrasão, à tração na flexão e ao ataque por sulfatos (ZHANG et al., 2022d). Esse conjunto de características são essenciais para aplicações de concretos de grandes volumes e expostos à água do mar, tornando o HFPC amplamente utilizado para cimentação de poços de petróleo (ZHANG et al., 2022a). Nesse contexto, o coprocessamento do SFCC como matéria-prima na fabricação do HFPC é uma alternativa promissora, uma vez que permite a reciclagem do resíduo para utilização na própria indústria geradora.

Matos (2023) investigou o coprocessamento do SFCC na produção do clínquer para cimentos para cimentação de poços de petróleo (cimentos Tipo G). Embora as técnicas experimentais aplicadas no estudo tenham comprovado a viabilidade da aplicação, investigações adicionais aplicando a modelagem termodinâmica poderiam

ampliar o entendimento sobre a evolução das fases ao longo da clínquerização e o mecanismo de ação das impurezas do SFCC. A fase C_4AF é frequentemente reportada como a principal incorporadora de impurezas por ser uma das últimas fases a se consolidarem ao longo do resfriamento do clínquer (HEWLETT; LISK, 2017; MARINHO; GLASSER, 1984; MÉRIOT et al., 2023). Nesse sentido, os cálculos termodinâmicos permitem explorar o potencial de combinação química dos elementos minoritários oriundos de materiais alternativos e a alteração dessa propriedade em sistemas ricos em C_4AF .

Tendo em vista os pontos trazidos à discussão, este estudo promove um maior entendimento do efeito de impurezas de matérias-primas alternativas coprocessadas na produção do clínquer Portland convencional e alternativos aplicando a modelagem termodinâmica. Pela riqueza das possibilidades, a pesquisa foi dividida em cinco etapas. Na primeira foi proposto um método de dosagem e otimização da farinha crua utilizando a modelagem termodinâmica e microscopia de aquecimento como ferramentas para simulação de sistemas e tomada de decisão. O método visou o coprocessamento de resíduos ricos em alumina e a maximização da reatividade do clínquer Portland. Na segunda etapa, foram produzidas em escala laboratorial as farinhas com formulações otimizadas em um estudo de caso coprocessando o SFCC. Os clínqueres resultantes foram então avaliados quanto ao risco ambiental e à estabilidade das fases na presença de elementos minoritários do SFCC. A etapa seguinte aplicou a modelagem termodinâmica para ampliar a compreensão do efeito dos lantanídeos na clínquerização. Elementos dessa classe são frequentemente encontrados em resíduos da indústria de petróleo, porém ainda inexplorados na literatura sobre produção de clínquer. A quarta etapa investigou o efeito do sódio e potássio na fabricação do clínquer belítico utilizando a modelagem termodinâmica validada com dados experimentais da literatura. A última etapa analisou a influência do SFCC coprocessado no clínquer Portland rico em ferrita (HFPC) por meio de cálculos termodinâmicos e técnicas experimentais.

Apesar de estarem associadas a diferentes tipos de cimentos e aplicações (dosagem, efeito das impurezas e produção de cimentos Portland convencional, belítico e rico em ferrita), todas as rotas exploradas são caminhos possíveis para alcançar um desenvolvimento sustentável. São soluções de aplicação da modelagem

termodinâmica visando otimizar o coprocessamento de resíduos na produção de cimento, reduzindo as emissões de CO₂ associadas e a extração de recursos naturais.

1.2 HIPÓTESES

1.2.1 Hipótese Geral

A modelagem termodinâmica da clínquerização permite investigar com acurácia o comportamento de diversas impurezas oriundas de matérias-primas alternativas coprocessadas em diferentes tipos de clínquer.

1.2.2 Hipóteses Específicas

(1) A modelagem termodinâmica da clínquerização é a ferramenta de maior precisão para predição das fases do clínquer Portland e otimização da formulação das farinhas contendo matérias-primas residuais ricas em alumina;

(2) O SFCC pode ser aplicado como fonte de aluminossilicato em cimentos e suas impurezas não promovem efeitos deletérios sobre a estabilidade das fases ou lixiviação de elementos potencialmente contaminantes do clínquer Portland;

(3) O SFCC pode ser aplicado como fonte de aluminossilicato em cimentos e suas impurezas não produzem efeitos deletérios sobre a estabilidade das fases e reatividade potencial do clínquer Portland;

(4) A modelagem termodinâmica é capaz de prever a influência dos lantanídeos na estabilidade das fases do clínquer Portland e o potencial de incorporação desses elementos na formação de novos compostos e gases poluentes;

(5) A modelagem termodinâmica permite simular com acurácia o comportamento de metais alcalinos durante a produção do clínquer belítico e a predição é compatível com resultados experimentais reportados na literatura;

(6) A produção do clínquer Portland rico em ferrita e o efeito dos elementos minoritários do SFCC coprocessado na farinha podem ser previstos por meio da modelagem termodinâmica e são compatíveis com resultados experimentais.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

Investigar o efeito de impurezas de matérias-primas alternativas coprocessadas na produção do clínquer Portland convencional, com altos teores de ferrita e belíticos aplicando a modelagem termodinâmica.

1.3.2 Objetivos específicos

(1) Desenvolver um método de dosagem e otimização da farinha crua por modelagem termodinâmica visando o coprocessamento de resíduos ricos em alumina e a maximização da reatividade do clínquer Portland;

(2) Avaliar experimentalmente o efeito das impurezas do SFCC coprocessado como fonte de aluminossilicatos na estabilidade das fases e lixiviação de elementos potencialmente contaminantes do clínquer Portland;

(3) Investigar o efeito dos lantanídeos La, Pr, Eu, Gd, Nd e Ce na produção do clínquer Portland por meio da modelagem termodinâmica, avaliando a estabilidade das fases, formação de novos compostos e emissões;

(4) Avaliar por meio da modelagem termodinâmica o efeito dos metais alcalinos sódio e potássio na evolução das fases durante a fabricação do clínquer belítico;

(5) Investigar o efeito das impurezas do SFCC coprocessado na produção do clínquer Portland rico em ferrita.

1.4 ORIGINALIDADE

A originalidade desta pesquisa está principalmente relacionada à proposição de um método de dosagem por modelagem termodinâmica visando maximizar o uso de matérias-primas residuais ricas em alumina e a reatividade do clínquer Portland. O estudo de caso sobre o SFCC teve implicações positivas, tais como a otimização da combinação química das impurezas do resíduo, a maximização da reatividade do cimento, a redução do consumo de calcário e argila naturais e a destinação adequada do SFCC. A utilização do método proposto para a dosagem do clínquer permitiu produzir clínqueres com até 15 wt% de SFCC, ultrapassando o limite de 4% verificado na literatura para um teor correspondente de C_3S e menores emissões de CO_2 associadas à descarbonatação do calcário na produção. A síntese do clínquer e análise do efeito dos elementos minoritários foi uma abordagem inovadora para

avaliação do coprocessamento do SFCC e permitiu verificar os efeitos e mecanismos de estabilização de elementos como lantânio, titânio, níquel, sódio, magnésio e fósforo.

Embora os resíduos da indústria de petróleo frequentemente contenham um teor considerável de lantanídeos, o mecanismo de ação desses elementos permanecia inexplorado na literatura. Nesse sentido, este estudo investigou pela primeira vez os mecanismos de ação dos lantanídeos ao longo da clinquerização. A análise se aprofundou na formação de novos compostos e emissões contendo esses elementos. De modo análogo, o sódio e potássio constituem uma das principais impurezas do SFCC. O presente estudo foi precursor ao detalhar os novos compostos formados a partir da incorporação desses elementos durante a síntese do clínquer belítico modelada por meio de cálculos termodinâmicos.

Em última instância, esta pesquisa investigou o efeito do SFCC e suas impurezas na produção do clínquer Portland rico em ferrita (HFPC). Trata-se do primeiro estudo analisando a evolução das fases durante a clinquerização do HFPC por meio da modelagem termodinâmica. A análise do efeito do SFCC e suas impurezas permitiu ainda verificar a alteração do potencial de coprocessamento ambientalmente seguro de subprodutos industriais baseados na alteração da composição química do clínquer.

A modelagem termodinâmica foi utilizada como uma ferramenta complementar às técnicas experimentais, buscando otimizar decisões e concentrar esforços em questões relevantes de pesquisa. Os resultados desta pesquisa podem trazer soluções importantes para a fabricação e otimização da produção de cimentos mais sustentáveis.

1.5 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

O programa experimental desta pesquisa foi delimitado visando aprofundar a investigação no recorte definido e considerando os fatores limitantes relativos à infraestrutura para produção dos clínqueres. Foi utilizada uma amostra única do resíduo de catalisador de craqueamento catalítico (SFCC) proveniente de uma unidade de refino de petróleo brasileira. Foram sintetizadas oito amostras de clínquer Portland em forno estático aplicando as temperaturas máximas de clinquerização de 1360 e 1450 °C.

Como forma de contornar alguns dos fatores limitantes à execução da pesquisa, parte do programa experimental foi executado na *University of Leeds* (Inglaterra), na *Missouri University of Science and Technology* (Estados Unidos) e nas Universidades Federais do Rio de Janeiro (UFRJ) e do Rio Grande do Sul (UFRGS). A caracterização das matérias-primas por técnicas analíticas foi realizada na Universidade Federal da Bahia (UFBA) e na UFRJ. A modelagem termodinâmica foi aplicada com o apoio da UFRGS e da *Missouri University of Science and Technology* (Estados Unidos). A microscopia de aquecimento e síntese dos clínqueres foram realizadas em colaboração com a UFRGS. A caracterização dos clínqueres e o mapeamento das impurezas do SFCC foram executados nos laboratórios da UFBA e da *University of Leeds*.

1.6 ESTRUTURA DA PESQUISA

Este documento está estruturado em oito capítulos. O segundo capítulo revisa conceitos fundamentais sobre o cimento Portland, seu processo de hidratação e as principais propriedades macroscópicas que influenciam em seu desempenho. É apresentado o conceito de coprocessamento de resíduos na indústria cimenteira, com foco especial no coprocessamento do catalisador de craqueamento catalítico fluido gasto (SFCC). Além disso, são discutidos os riscos ambientais associados ao coprocessamento de resíduos na produção de cimento.

O terceiro capítulo apresenta a modelagem termodinâmica da clinquerização, explorando os aspectos teóricos e os modelos matemáticos utilizados para descrever o comportamento das reações envolvidas na formação do clínquer. Nessa seção são também revisadas investigações prévias que aplicaram cálculos termodinâmicos para modelagem preditiva das fases do clínquer.

O capítulo quatro detalha o programa experimental e a metodologia da pesquisa. A seção é dividida em cinco etapas, cada uma abordando diferentes aspectos relacionados à produção do clínquer contendo matérias-primas alternativas e o efeito de suas impurezas. O capítulo cinco descreve os resultados e discussões de cada etapa apresentada no capítulo anterior analisada separadamente. As discussões têm como ênfase as propriedades do clínquer, formações de novos compostos e as implicações do uso de matérias-primas alternativas na produção.

O capítulo seis sintetiza as principais conclusões da pesquisa destacando as contribuições para o conhecimento na área de produção de cimento e as respostas obtidas para os objetivos propostos. O capítulo sete apresenta sugestões para trabalhos futuros que possam dar continuidade ou aprofundar os temas abordados nesta tese de doutorado. São identificadas possíveis lacunas e questões em aberto que poderiam ser exploradas por futuros pesquisadores.

O capítulo oito descreve diversas colaborações e atividades desenvolvidas pela autora durante o período do doutorado. São listados os artigos da tese de doutorado, outras publicações realizadas, capítulos de livros, participações em eventos, cursos realizados e intercâmbios acadêmicos realizados durante o período da pesquisa. A seção de referências lista as fontes e documentos consultados ao longo da pesquisa de doutorado. O apêndice contém informações complementares relevantes para a compreensão da pesquisa, como dados experimentais adicionais, gráficos, tabelas e outros elementos que não foram incluídos no corpo principal da tese.

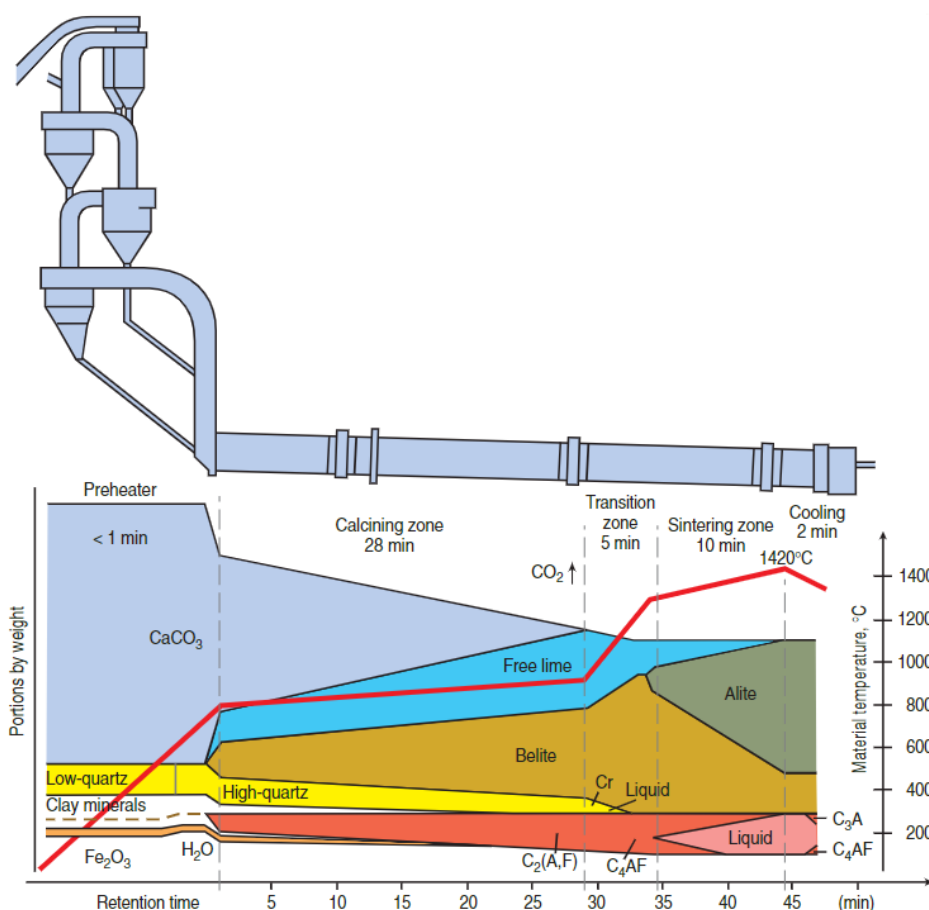
2 CIMENTOS HIDRÁULICOS

2.1 PRODUÇÃO E CARACTERÍSTICAS

2.1.1 Cimento Portland convencional

O clínquer Portland é um produto intermediário da fabricação do cimento Portland. O processo de clinquerização ocorre a partir da sinterização de materiais contendo óxido de cálcio, sílica, alumina e óxido de ferro, usualmente a cerca de 1450 °C (HEWLETT; LISKA, 2017). As matérias-primas, em geral calcário e argila, são inicialmente misturadas formando uma farinha crua, que é então moída, pré-aquecida e direcionada para um forno rotativo, no qual os diferentes componentes da mistura reagem entre si sob altas temperaturas (DEOLALKAR, 2016).

Figura 1. Transformação de farinha crua em clínquer durante a fabricação de cimento. A linha vermelha (escala da direita) demonstra a evolução da temperatura (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011).



A queima do calcário libera CO_2 na forma de gás (44 wt.%) e disponibiliza CaO para reagir com outros elementos presentes na farinha crua, formando os principais minerais do clínquer, como silicato tricálcico - C_3S ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), silicato dicálcico - C_2S

($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), aluminato tricálcico - C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e ferroaluminato tetracálcico - C_4AF ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) (HEWLETT; LISKA, 2017). Apesar da variedade de fases do clínquer, esses quatro componentes são os mais representativos, com seus respectivos teores geralmente variando entre 45 e 60%, 15 e 30%, 6 e 12% e 6 e 8% (MEHTA; MONTEIRO, 2013). O CaO que não reagiu é identificado como cal livre e deve ser limitado ao mínimo. Via de regra, outras fases minoritárias estão presentes em quantidades menores que 2% (DEOLALKAR, 2016). O clínquer é então combinado com gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e moído até uma dimensão de partículas tipicamente menor que $50 \mu\text{m}$, resultando no cimento Portland (MEHTA; MONTEIRO, 2013).

As propriedades das pastas, argamassas e concretos dependem fundamentalmente da composição mineralógica e da área superficial específica do cimento (HEWLETT; LISKA, 2017). Os silicatos conferem ao material hidratado resistência à compressão nas idades iniciais (C_3S) e a longo prazo (C_2S). Os aluminatos atuam principalmente no tempo disponível para manipulação do cimento hidratado antes da moldagem das peças (C_3A), na estabilidade dimensional e resistência a ataques químicos (C_4AF e C_3A) (DEOLALKAR, 2016).

Mudanças na composição e proporcionamento das matérias-primas no processo de fabricação do clínquer impactam no desempenho e qualidade do cimento produzido. A dinâmica das reações no forno é frequentemente modificada pelas impurezas, ou seja, elementos minoritários além da composição de óxidos essencial para a formação do clínquer Portland (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3) (WINTER, 2009). Essas impurezas são introduzidas durante a clinquerização através da composição das matérias-primas, dos aditivos ou dos combustíveis utilizados nos fornos (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011).

Elementos como sódio e potássio, por exemplo, podem substituir o Ca na estrutura cristalina do C_3A . Nesse processo, a estrutura cúbica não pode mais ser preservada, tornando-se distorcida e dando lugar aos polimorfos ortorrômbicos e monoclinicos. A distorção do polimorfo cúbico do C_3A devido à incorporação de impurezas pode promover efeitos deletérios durante a hidratação do cimento. A depender do teor de sulfatos e da reatividade das fases, pode, por exemplo, ocorrer o efeito de pega instantânea (HEWLETT; LISKA, 2017). Em outros casos, o zinco pode substituir o silício no C_2S , tornando a fase mais reativa e permitindo reduzir a

temperatura de clinquerização (TAO et al., 2019). Componentes minoritários como SO_3 ou MgO alteram a composição da fase líquida intersticial durante a sinterização, direcionando à formação de polimorfos do C_3S (DE NOIRFONTAINE et al., 2012; HEWLETT; LISKA, 2017).

Elementos minoritários provenientes de matérias-primas alternativas podem causar tanto efeitos positivos quanto negativos. Atualmente, um dos desafios da produção de cimento é a criação de modelos de formulação que considerem os efeitos das impurezas sobre a estabilidade das fases que compõem o clínquer. Uma dosagem eficiente do clínquer pode permitir a destinação adequada e o uso seguro de maiores teores de matérias-primas residuais contendo elementos potencialmente contaminantes, ao passo em que promove a sustentabilidade do cimento Portland.

2.1.2 Cimento belítico

O processo de clinquerização na produção de cimento Portland convencional ocorre em altas temperaturas, em torno de $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (HEWLETT; LISKA, 2017). Esse tratamento térmico e a moagem do clínquer são as principais etapas responsáveis pelo consumo de combustíveis fósseis e consequentes emissões de CO_2 durante a fabricação do cimento (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011). Estima-se que sejam consumidos até 130 kg de combustíveis de fontes não renováveis para cada tonelada de OPC produzida, emitindo entre 300 e 500 kg de CO_2 na queima do combustível (MORSLI et al., 2007). Nesse sentido, diversos estudos têm investigado alternativas para redução de emissões e impactos ambientais associados ao consumo de combustíveis fósseis na fabricação de cimento. As alternativas incluem a redução da temperatura de clinquerização (mantendo o tempo de residência no forno), o uso de combustíveis alternativos, o desenvolvimento de novos cimentos e a fabricação de ligantes alternativos sem tratamento térmico (DEOLALKAR, 2016).

Uma diminuição na temperatura de clínquer de até $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ser obtida através da produção de cimento Portland belítico (ZHANG et al., 2022c). Ele possui compostos semelhantes ao CPC, mas com níveis mais elevados de C_2S em vez de C_3S (KURDOWSKI, 2014). A predominância do silicato dicálcico resulta da temperatura de clinquerização, que geralmente não atinge o ponto de reação máxima do C_2S e CaO para formar C_3S ($>1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) (HEWLETT; LISKA, 2017). O cimento belítico tem cinética de hidratação retardada, produzindo os mesmos produtos hidratados que o CPC, mas com menor calor de hidratação nas idades iniciais

(MEHTA; MONTEIRO, 2013). Essa característica é fundamental para aplicações em concretos com grandes volumes ou onde não seja necessária elevada resistência à compressão nas primeiras idades. A semelhança com a composição química do CPC anidro e hidratado e a viabilidade de utilização das mesmas matérias-primas e processos de fabricação classificam o cimento belítico como facilmente adaptável à infraestrutura existente na indústria de CPC. Portanto, é uma possível alternativa para mitigar as emissões associadas à fabricação de cimento através da redução da temperatura de clínquerização.

A sustentabilidade do cimento belítico pode ser melhorada por meio do coprocessamento de materiais alternativos e subprodutos industriais como substituição de matérias-primas naturais ou combustíveis. Essa abordagem reduz os impactos ambientais relacionados à extração de recursos naturais e ao esgotamento de fontes não renováveis (DEOLALKAR, 2016).

2.1.3 Cimento Portland rico em ferrita

O clínquer Portland rico em ferrita (HFPC) é um material com elevado teor de ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) (~20%) e quantidades limitadas de silicato dicálcico (C_2S) e aluminato tricálcico (C_3A) (HUANG et al., 2019). O HFPC apresenta uma distribuição de fases que promove a diminuição do calor de hidratação e elevada resistência à abrasão, à tração na flexão e ao ataque por sulfatos e cloretos (ZHANG et al., 2022a). Sendo, portanto, utilizado em diversas aplicações, incluindo concretos de grandes volumes, expostos à água do mar, para pavimentação ou revestimento de poços de petróleo.

2.2 HIDRATAÇÃO

Quando o cimento Portland entra em contato com água, inicia-se o processo de dissolução tanto do sulfato de cálcio quanto dos minerais provenientes do clínquer (silicatos e aluminatos). A fase líquida torna-se então rapidamente saturada com íons cálcio, sulfato, aluminato e hidroxilas (WINTER, 2009). As espécies iônicas combinam-se entre si e, dentro de poucos minutos, surgem cristais aciculares de trissulfoaluminato de cálcio hidratado, conhecido como etringita (AFt). Poucas horas após o primeiro contato com a água, há a formação de cristais prismáticos de hidróxido de cálcio (portlandita) e de pequenos cristais fibrosos de silicato de cálcio hidratado que começam a preencher os vazios anteriormente ocupados pela água e pelas

partículas do cimento em dissolução. A depender da razão alumina/sulfato do cimento Portland, a etringita pode se tornar instável após alguns dias e se decompor para formação de monossulfoaluminato de cálcio hidratado, monossulfato (AFm) (MEHTA; MONTEIRO, 2013).

As propriedades de resistência à compressão, estabilidade dimensional e durabilidade da pasta de cimento depende fundamentalmente das características microestruturais (tipo, teores e distribuição de sólidos e vazios) das fases sólidas resultantes da hidratação (HEWLETT; LISKA, 2019). O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) compõe de 50 a 60 por cento do volume de sólidos em uma pasta de cimento Portland completamente hidratada e confere resistência à compressão do material, fator atribuído às forças de van der Waals e ao tamanho dos poros do gel (MEHTA; MONTEIRO, 2013). A fase hidróxido de cálcio (portlandita) corresponde a cerca de 25% do volume dos sólidos da pasta e tem papel importante ao manter o sistema alcalino ($\text{pH} > 12$), aprimorando o desempenho frente a ataques químicos (HEWLETT; LISKA, 2019).

A quantificação da composição mineralógica de pastas de cimento é um desafio devido à presença de diversas fases não cristalinas. A esse grupo pertencem o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), monossulfato e outros compostos que podem surgir diante da presença de elementos minoritários na mistura (DURDZIŃSKI et al., 2017). A análise termogravimétrica (TG) permite a identificação das fases hidratadas da pasta cimentícia, no entanto, muitas vezes resultados quantitativos só podem ser obtidos para o hidróxido de cálcio. Tal limitação ocorre em razão da proximidade entre as temperaturas de decomposição térmica de muitos dos hidratos. A água combinada total liberada na faixa de 35 °C a 200 °C compreende a desidratação das fases C-(A)-S-H, etringita, monossulfato, e monocarboaluminato (RAMACHANDRAN et al., 2002). A difratometria de Raios X (DRX) combinada ao método de Rietveld permite quantificar as fases cristalinas da pasta, mas não é capaz de distinguir os diversos componentes não cristalinos. Embora diversos estudos tenham apresentado técnicas para quantificação de amorfo no DRX, a identificação e quantificação precisa das fases de forma individualizada permanece como um desafio (SNELLINGS; BAZZONI; SCRIVENER, 2014).

2.3 PROPRIEDADES MACROSCÓPICAS

Além das propriedades microscópicas, o cimento precisa atender às especificações relacionadas ao seu comportamento durante as etapas de manipulação, mistura, aplicação e endurecimento. O desempenho em cada fase consiste em diferentes manifestações dos processos químicos em andamento durante a hidratação. Com base nos tipos, teores e taxas de reatividade dos compostos da reação, é possível projetar cimentos com características especiais visando cada tipo de aplicação (MEHTA; MONTEIRO, 2013).

Para aplicação na construção civil, a normativa vigente no Brasil é a NBR 16697 - Cimento Portland – Requisitos (ABNT, 2018), que abrange os cimentos convencionais comercializados no país. A norma delimita os tipos de cimento Portland como comum sem adição (CP I), comum com adição (CP I-S), composto com escória granulada de alto-forno (CP II-E), composto com material carbonático (CP II-F), composto com material pozzolânico (CP II-Z), de alto-forno (CP III), pozzolânico (CP IV), de alta resistência inicial (CP V ARI) e branco (CPB). Como critérios de desempenho, são apresentados parâmetros para as propriedades de finura, tempo de pega, expansibilidade e resistência à compressão axial (1, 3, 7, 28 e 91 dias).

O coprocessamento de resíduos na produção de cimento é uma alternativa com grande potencial de redução dos impactos ambientais, econômicos e sociais associados ao processo produtivo do cimento e ao descarte do resíduo. A destinação de grandes volumes de resíduos industriais ocorre de forma mais eficiente quando aplicada em escala industrial. Para tanto, é essencial que o cimento resultante do coprocessamento atenda aos requisitos de aplicação e funcionalidade estabelecidos pelas normativas específicas. Além disso, é também importante que o resíduo possua compatibilidade satisfatória com as matérias-primas já utilizadas em cada fábrica.

2.4 COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS

Coprocessamento é a utilização de resíduos seja como matéria-prima ou como fonte de energia para substituir recursos minerais naturais e combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás em processos industriais (LAMAS; PALAU; CAMARGO, 2013). Os materiais residuais utilizados para o coprocessamento são chamados combustíveis e matérias-primas alternativos.

O uso de combustível residual em fábricas de cimento é uma prática comum e que proporciona redução dos custos de produção, preservação das reservas de combustíveis fósseis, diminuição do volume de resíduos depositados em aterros e de resíduos queimados e redução do efeito estufa global (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011). Alguns exemplos de resíduos de elevada capacidade calorífica utilizados para esse fim são pneus inservíveis, casca de arroz, bagaço de açaí e outros.

O coprocessamento nas matérias-primas ocorre pela substituição parcial dos materiais por alternativas residuais sem comprometer significativamente as propriedades do cimento (DEOLALKAR, 2016). Alguns exemplos de matérias-primas alternativas são resíduos agroindustriais, lamas e cascalho residual de perfuração que possuam em sua composição elevados teores de silício, cálcio, alumínio e/ou ferro.

O descarte de resíduos em fornos de cimento pode ser econômico e ecológico, pois a maioria dos contaminantes contidos nos resíduos são efetivamente destruídos ou solidificados no clínquer do cimento (COLOMBO et al., 2003; SOBIK-SZOŁTYSEK; WYSTALSKA, 2019). Para o coprocessamento, é fundamental que a composição do resíduo ou do subproduto considerado para uso na mistura bruta do clínquer seja compatível com a das matérias-primas do cimento que eles substituem ou complementam (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011). Como exemplo, a composição característica do SFCC, em geral com óxidos de silício e alumina somando mais de 80%, é compatível com a composição de óxidos essencial para produção do clínquer (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_4). Com base nesse critério, o SFCC classifica-se como um potencial substituto parcial da matéria-prima na fabricação do cimento.

2.4.1 Catalisador de craqueamento catalítico fluido gasto (SFCC)

O resíduo de catalisador de craqueamento catalítico (SFCC) é um subproduto do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado em unidades de refino de petróleo e estima-se que sua geração mundial seja de cerca de 360.000 toneladas por ano (NGUYEN et al., 2018). Os graduais avanços tecnológicos e a otimização das tecnologias de produção de combustíveis atualmente utilizadas têm levado a uma crescente demanda por produtos de petróleo refinado de alto grau e, conseqüentemente, a um aumento contínuo da quantidade de resíduo gerado (FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016). A maior parte é descartada em aterros

industriais (ALONSO-FARIÑAS et al., 2020). Atualmente, com o aumento contínuo do volume de resíduo e a extensão da classificação como resíduo perigoso (DA et al., 2020; FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016), observa-se um intenso desenvolvimento de técnicas de processamento e tratamento do SFCC.

A composição básica do SFCC consiste em uma fase de aluminossilicato constituída principalmente pela zeólita do tipo faujasita (FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016; NUNES; COSTA, 2017) e geralmente apresenta elementos minoritários como Pb, Cr, Cu, Zn, Ni, La, V, Fe, Co, Sb, Mo e Sn (DA et al., 2020; LIU et al., 2019). Por se tratar de um resíduo inorgânico com baixa cristalinidade, tamanho médio de 60-100 μm (RAMEZANI; EMAMI; NEMAT, 2017), constituído principalmente por Al_2O_3 e SiO_2 (> 80%), diversos estudos avaliaram sua aplicação como Material Cimentício Suplementar (MCS) (ALONSO-FARIÑAS et al., 2020; DA et al., 2020; LEMOS; DA CUNHA; DWECK, 2017).

Diversas pesquisas relataram o uso eficiente do SFCC na produção de argamassas, concretos e outros materiais cimentícios. A incorporação de 5 a 10% de SFCC com relação à massa de cimento acelera a hidratação (CHEN; TSENG; HSU, 2004; PACEWSKA; WILIŃSKA; BUKOWSKA, 2000). O resíduo altera a estrutura da matriz de concretos elevando a resistência à compressão, reduzindo a porosidade e promovendo maior resistência à ação do gelo-degelo (PACEWSKA et al., 2002). No entanto, sua aplicação como substituto do cimento Portland comum é limitada a 15% em massa, levando a menores resistências à compressão ao ultrapassar este teor (ALONSO-FARIÑAS et al., 2020; DA et al., 2020). Além disso, a lixiviação de elementos potencialmente contaminantes é uma preocupação geral na aplicação do SFCC em matrizes cimentícias. Embora estudos recentes tenham verificado que a incorporação de até 15% de SFCC não ultrapassa os limites de lixiviação de contaminantes estabelecidos pelas normativas em vigor, observa-se uma redução da capacidade de solidificação/estabilização quando expostos à água do mar (DA et al., 2020; SANTOS et al., 2021). Desse modo, a abordagem de utilização do SFCC como adição ou substituição em materiais cimentícios ainda é limitada tanto pelo teor máximo de resíduo potencialmente reciclável, quanto pelas questões associadas à aplicação segura em ambientes agressivos.

Uma alternativa promissora para imobilização dos elementos contaminantes do SFCC é o seu coprocessamento na etapa de clínquerização durante a produção do

cimento Portland. Na queima das matérias-primas (~1450 °C), os metais pesados são quimicamente incorporados na estrutura cristalina das fases do clínquer (COLOMBO et al., 2003). Estudos sobre o risco ambiental dessa abordagem com outros resíduos indicaram que os teores de metais pesados lixiviados do cimento hidratado reduziram expressivamente conforme a temperatura de sinterização foi elevada (> 950 °C) (CUI et al., 2004). Portanto, o coprocessamento do SFCC no cimento tem o potencial de viabilizar a destinação adequada para o resíduo, reduzir os impactos e custos da utilização de matérias-primas naturais, bem como atender aos requisitos de segurança ambiental.

2.4.2 Coprocessamento do SFCC

A primeira abordagem de coprocessamento do SFCC foi o seu uso combinado com argila marinha para produção de tijolos (SUN et al., 2001). Os produtos dessa aplicação atingiram todos os requisitos normativos específicos para tijolos comerciais e foram efetivos na estabilização de contaminantes como vanádio e níquel. A estabilização do vanádio foi governada principalmente pela temperatura de processamento, de modo que ocorreu por encapsulamento para queima até 1050 °C e por incorporação quando aplicadas temperaturas mais elevadas. A incorporação foi o principal mecanismo de estabilização do níquel, ocorrendo idealmente a partir de 1100 °C. Chou *et al.* (2009) utilizaram SFCC de três origens diferentes para produção de tijolos queimados. A substituição da argila natural e xisto por 30% de SFCC promoveu maior estabilidade térmica e dimensional, além de atingirem propriedades compatíveis às dos tijolos produzidos com as matérias-primas convencionais.

O SFCC também foi combinado com argila natural, carbonato de bário e talco como matérias-primas na produção de esferas cerâmicas resistentes à abrasão para uso em moinhos (LIANG et al., 2010). O resíduo foi considerado de alta reatividade em razão do elevado teor de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, polimorfo de baixa cristalinidade, e do seu reduzido tamanho de partícula. O uso do SFCC como alternativa à alumina comercial aprimorou as propriedades de taxa de adsorção de água, teor de vazios, densidade aparente, resistência à flexão, microdureza e taxa de atrito. A queima à 1410 °C durante 2 h promoveu a formação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, conferindo desempenho superior até mesmo ao de esferas convencionais de cobblestone e permitindo uma redução de 40% do tempo de moagem.

Ramezani et al. (2017) combinaram o SFCC ao caulim e resíduo de serpentina (mineral subproduto da mineração de cromita) visando a síntese de cerâmica de cordierita para aplicação em produtos refratários. Os autores obtiveram amostras com até 96,4% de cordierita quando sinterizadas à 1400 °C e com menor porosidade e coeficiente de expansão térmica quando comparadas a cerâmicas comerciais equivalentes. Além disso, a calcinação do SFCC induz à formação de AlVO_4 , estabilizando o vanádio (elemento potencialmente contaminante) através do mecanismo de incorporação na estrutura cristalina insolúvel.

O SFCC, devido ao seu elevado teor de Al_2O_3 e SiO_2 , tem potencial para ser coprocessado na síntese de mulita, mineral amplamente aplicado em materiais refratários. Liang et al. (2011) sintetizaram mulita através da queima do SFCC em temperaturas na faixa de 1300 a 1350 °C. Embora tenha ocorrido a formação de mulita rica em sílica ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), parte do SiO_2 do SFCC permaneceu inerte devido ao esgotamento do Al_2O_3 disponível. Os sistemas mulita-sílica em materiais refratários apresentam resistência térmica moderada e não podem ser utilizados em temperaturas acima de 1400 °C, em razão do aumento das falhas por fluência resultante da fase vítrea promovida pelo SiO_2 excedente. Visando contornar essa limitação, Vargas et al. (2018) propuseram a síntese da mulita pelo coprocessamento do SFCC combinado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. Ao variar a temperatura para 1600 °C, a mulita rica em sílica formada a 1500 °C incorpora o Al_2O_3 adicional, convertendo-se em mulita rica em alumina ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). A modificação promoveu maior estabilidade térmica em elevadas temperaturas, permitindo o seu uso como revestimento de tijolos refratários e aprimorando a sua resistência ao ataque químico por K_2CO_3 . Restrepo et al. (2020) avaliaram a síntese de mulita a partir do SFCC com elevados teores de lantânio ($\text{La}_2\text{O}_3 \approx 5\% \text{ wt}$). O sistema silicoaluminato dopado com La promoveu a formação de uma microestrutura constituída por grãos de mulita tubulares intertravados aprisionando o SiO_2 remanescente. Além disso, a presença do lantânio aprimorou as propriedades da mulita eliminando o custo de produção devido à adição de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial para produção de revestimentos refratários para uso em temperaturas menores que 1200 °C e conferiu maior resistência à fluência nesses cenários.

O clínquer, componente básico do processo de produção do cimento Portland, é constituído por óxidos de cálcio, silício, alumínio e ferro. Em razão dos elevados teores

de SiO_2 e Al_2O_3 no SFCC, o resíduo tem potencial para ser utilizado como matéria-prima alternativa às fontes naturais desses óxidos. Al-Dhamri e Melghit (2010) substituíram integralmente a bauxita por SFCC na produção do clínquer (3,5% da massa do material antes da queima) e obtiveram amostras com propriedades químicas e físicas compatíveis com os padrões e especificações para testes de cimento Portland. Os resultados viabilizaram a redução do consumo de bauxita, rocha natural cujo processo de extração ocasiona deterioração das camadas superficiais do solo, supressão vegetal, desestabilização de encostas, erosão e assoreamento (KUMAR, 2010). No entanto, questões importantes, como a lixiviação de metais pesados provenientes do SFCC coprocessado no clínquer, só foram esclarecidas por Lin et al. (2017). Os autores substituíram por SFCC até 8% da mistura para clínquerização, desta vez visando a substituição da areia quartzosa (fonte de sílica na farinha). Os resultados do procedimento de lixiviação de característica de toxicidade (TCLP) indicaram que todas as amostras atenderam aos limites regulamentares e apresentaram uma retenção mínima de 99,94% para o chumbo.

O consumo médio de matéria-prima para a produção de cimento é de cerca de 1,6 mg/mg de cimento (HUNTZINGER; EATMON, 2009). O Brasil, com uma produção anual de cimento de cerca de 56,6 milhões de toneladas por ano (SNIC, 2019), nos termos das pesquisas citadas, teria potencial para utilização de 1,2 (AL-DHAMRI; MELGHIT, 2010) e até 2,8 (LIN et al., 2017) milhões de toneladas do SFCC por ano como substituto de recursos naturais. Por outro lado, o coprocessamento de resíduos no cimento depende de fatores como viabilidade econômica, distância de transporte e receptividade por parte da indústria produtora de cimento. Desse modo, é de interesse geral explorar o aumento do teor de SFCC na composição do clínquer, favorecendo a destinação adequada e segura desse resíduo.

As pesquisas de Al-Dhamri e Melghit (2010) e Lin et al. (2017) contribuíram para o avanço do conhecimento sobre a técnica de coprocessamento do SFCC na produção de cimento. Em contrapartida, destacam-se como lacunas a serem exploradas: utilização de métodos computacionais para dosagem das matérias-primas do clínquer visando contornar o efeito das impurezas do SFCC na mistura; Análise do efeito dos elementos minoritários do SFCC (Pb, Cr, Cu, Zn, Ni, La, V, Fe, Co, Sb, Mo e Sn), tanto no risco ambiental do uso dos cimentos (lixiviação e

volatilização de elementos tóxicos) quanto na estabilidade de fases do clínquer e no processo de hidratação e evolução das propriedades a longo prazo.

2.5 RISCO AMBIENTAL DO COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS

Uma das principais preocupações com relação ao coprocessamento de resíduos na produção de cimento é o risco ambiental associado à volatilização e lixiviação de elementos potencialmente contaminantes. O processamento em alta temperatura de compostos contendo metais pesados, tal como a clínquerização, emite metais em forma de partículas e de vapor. Esses elementos podem então ser absorvidos pelo corpo humano diretamente por inalação ou ser dispersos pelo vento e precipitados provocando a contaminação do solo ou da água (LV et al., 2018). A solubilização e lixiviação dos contaminantes pode ocorrer quando os elementos não são suficientemente imobilizados na estrutura cristalina do clínquer. Dessa maneira, quando o cimento é aplicado e a estrutura entra em contato com a água, os contaminantes podem ser lixiviados e facilmente transferidos para o ecossistema e a cadeia alimentar (KARIM et al., 2018).

A contaminação do meio ambiente por metais pesados ocasiona comprometimento da biota, incluindo alterações na sequência do DNA dos seres vivos (MANI et al., 2007; MARKAD et al., 2015). Partindo desse princípio, a caracterização dos elementos contaminantes e a avaliação da toxicidade por volatilização e lixiviação são de fundamental importância para garantir a segurança ambiental e de saúde associada ao coprocessamento do SFCC na produção de cimento.

A mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados é função da força de ligação entre o metal e a estrutura do composto mineral que o contém (SINGH; KALAMDHAD, 2013). A parcela do metal com ligação fraca pode, portanto, lixiviar facilmente na água. Por ser função da composição mineralógica tanto de origem do resíduo quanto dos compostos formados no clínquer, o grau de imobilização de elementos contaminantes após o coprocessamento no cimento pode variar. O coprocessamento de subprodutos industriais na produção do cimento já se mostrou eficiente para imobilização de elementos contaminantes (DA et al., 2021a; LIN et al., 2012; PAPAMARKOU et al., 2018). Em contrapartida, outros estudos identificaram limitações na aplicação da técnica, apresentando uma redução significativa da taxa de fixação de elementos como Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, As e Zr ao variar o teor do resíduo coprocessado (CONG et al., 2015; LIU et al., 2018; PUERTAS et al., 2010).

Para o SFCC, apenas um estudo abordou a lixiviação quando coprocessado na produção do clínquer e, ainda assim, de forma limitada aos elementos Pb, Cr, Cu, Zn, Cd e Ni (LIN et al., 2017). Deve se considerar, no entanto, que o SFCC geralmente apresenta outros elementos minoritários (La, V, Fe, Co, Sb, Mo e Sn) que precisam ser analisados para comprovar a sua aplicação segura e com reduzidos impactos ambientais.

3 MODELAGEM TERMODINÂMICA DA CLINQUERIZAÇÃO

Um dos maiores desafios da produção industrial de cimento é manter a homogeneidade da composição mineralógica dos clínques. Tal variabilidade decorre tanto da utilização de matérias-primas ou subprodutos industriais contendo impurezas quanto por mudanças na temperatura no interior do forno e durante o processo de resfriamento (MOHAMED et al., 2017), ou ainda, a partir da alteração no tipo de combustível utilizado. Em razão dessa complexidade nas reações químicas, a estabilidade das principais fases do clínquer é comprometida (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF), impactando assim nas propriedades finais do cimento. Atualmente, dois métodos principais são utilizados para dosagem das matérias-primas e estimativa da composição mineralógica do clínquer. São eles, o método da composição potencial de Bogue e a modelagem computacional considerando modelos termodinâmicos teóricos e a minimização da energia de Gibbs (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020).

Os cálculos de Bogue são utilizados para estimar a composição teórica do clínquer Portland (HEWLETT; LISKA, 2017; TAYLOR, 1989). Essas fórmulas, juntamente com índices químicos como fator de saturação de CaO , módulo de alumina e módulo de sílica, são amplamente empregadas no proporcionamento dos ingredientes na fabricação da farinha crua em pesquisas e processos industriais. Essas equações presumem que as matérias-primas reagem completamente para formar os compostos do clínquer em condições de equilíbrio, sem levar em conta possíveis impurezas (MEHTA; MONTEIRO, 2013). Contudo, é importante destacar que essas equações fornecem apenas estimativas aproximadas, uma vez que os clínques produzidos industrialmente podem apresentar pequenas variações em relação às previsões teóricas. Essas discrepâncias podem ser ainda maiores quando impurezas estão presentes, afetando a estabilidade das fases do clínquer e, consequentemente, influenciando as propriedades finais do cimento (MOHAMED et al., 2017).

Alterações na temperatura, composição da atmosfera no forno, a presença de elementos minoritários e a falta de condições de equilíbrio durante o resfriamento podem ter um impacto no desenvolvimento das fases do clínquer, resultando em uma redução da precisão das estimativas de composição das fases obtidas pelos cálculos de Bogue (BARRY; GLASSER, 2000; HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020).

Além disso, os elementos minoritários presentes nas matérias-primas ou nos combustíveis alternativos também têm influência no processo de clínquerização (SCRIVENER et al., 2022). Por outro lado, a composição potencial de Bogue é a abordagem mais usual industrialmente, pois determina a composição de forma mais rápida e sem demanda por mão de obra especializada, por apenas aplicar os teores dos óxidos nas equações de 1 a 4 (HEWLETT; LISKA, 2017).

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

$$C_2S = 2,8675 \cdot SiO_2\% - 0,7544 \cdot C_3S\% \quad (2)$$

$$C_3A = 2,6504 \cdot Al_2O_3\% - 1,6920 \cdot Fe_2O_3\% \quad (3)$$

$$C_4AF = 3,0432 \cdot Fe_2O_3\% \quad (4)$$

A natureza e quantidade das impurezas podem ocasionar mudanças notáveis em diversos aspectos, tais como a forma e proporção das fases do clínquer (BOGUSH et al., 2020), a formação de fases minoritárias (MADEJ; BORIS, 2019), a temperatura ideal para a clínquerização (LIU et al., 2021), o tempo de tratamento térmico no forno (BARROS; TENÓRIO; ESPINOSA, 2004), a viscosidade da fase fundida (SENGUPTA, 2020), as transformações durante o resfriamento (FAURE et al., 2019), o polimorfismo das principais fases (DA et al., 2021b) e a reatividade do clínquer (DING et al., 2023). Motivados pelas limitações dos métodos experimentais e visando aprimorar a aplicação de matérias-primas residuais na formulação de novas composições de cimento no contexto da redução das emissões de CO₂, foram criados métodos computacionais para modelagem preditiva das fases do clínquer. Nesse sentido, o método surge como uma ferramenta alternativa para considerar todas essas variáveis e ampliar as possibilidades de materiais alternativos potencialmente utilizáveis no clínquer.

Os softwares mais frequentemente utilizados para modelagem da clínquerização são os MTDData (DAVIES et al., 2002), FactSage (BALE et al., 2016), CALPHAD (DE NOIRFONTAINE et al., 2012), SimCem (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020) e Thermo-Calc (ANDERSSON et al., 2002). De modo geral, os programas utilizam bases de dados de propriedades termodinâmicas, processam o cálculo buscando atingir a mínima energia livre de Gibbs para o sistema e apresentam como resultado o diagrama de fases de equilíbrio para cada cenário.

O método de minimização da energia de Gibbs é uma técnica utilizada em softwares de modelagem termodinâmica para calcular as condições de equilíbrio termodinâmico de um sistema químico complexo. Esse método baseia-se no princípio de que, a condição de equilíbrio de um sistema ocorre quando sua energia de Gibbs total é minimizada, o que implica que o sistema está em um estado termodinamicamente estável (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020). A energia de Gibbs (entalpia livre) é uma grandeza termodinâmica que associa informações sobre a energia interna, pressão, volume, temperatura e a entropia do sistema (BALE et al., 2016). Sua minimização ocorre a partir do ajuste das composições das fases presentes no sistema, de modo que a energia de Gibbs total seja a menor possível. Em programas de modelagem computacional da clinquerização, são utilizados bancos de dados, que contêm informações sobre as propriedades termodinâmicas de diversos compostos em diferentes condições de temperatura e pressão. Nesse sentido, a ferramenta considera todas as possíveis fases existentes em um dado sistema combinadas aos dados termodinâmicos para calcular a energia de Gibbs em cada cenário.

O algoritmo de otimização ajusta iterativamente as fases utilizando métodos numéricos para determinar a composição com a mínima energia livre de Gibbs. O FactSage é o programa com a mais ampla base de dados para modelagem termodinâmica das reações em altas temperaturas (JUNG; VAN ENDE, 2020). Ele processa os dados da composição química de entrada no sistema e os armazena na forma de funções de energia de Gibbs. Atualmente, o programa emprega quatorze modelos de soluções, incluindo os polinômios Redlich-Kister ou Legendre associados a diferentes extrapolações de ordem superior (Kohler, Muggianu e Toop), além dos modelos quasi-químico, de Pitzer e de sub-redes (BALE et al., 2016). Após o processo de minimização, as composições das fases em equilíbrio são determinadas, permitindo a previsão do comportamento do sistema químico diante de alterações na temperatura, pressão e composição (JUNG; VAN ENDE, 2020). Essa ferramenta é particularmente útil em áreas como metalurgia, petrologia, geologia e engenharia de materiais, onde se deseja entender e prever as fases presentes em sistemas complexos sob diferentes condições termodinâmicas.

Os estudos precursores sobre a diminuição das emissões de CO₂ visavam reduzir o consumo de energia durante a clinquerização. Contudo, os modernos fornos

industriais para produção do clínquer estão atualmente se aproximando da máxima eficiência termodinâmica possível (SHARMA et al., 2021). Nesse contexto, são necessárias investigações adicionais envolvendo a redução das emissões de CO₂ por meio do coprocessamento de matérias-primas alternativas.

Dentre as principais vantagens da modelagem termodinâmica está o aumento da precisão dos cálculos preditivos da composição mineralógica, visando solucionar problemas associados à síntese do clínquer com matérias-primas contendo impurezas. Permitindo, portanto, otimizar a dosagem para o uso de maiores teores de materiais residuais e o estudo dos gases emitidos durante a clinquerização. Como principais fatores limitantes do método, pontua-se que muitas bases de dados associadas a esses programas não estão disponíveis gratuitamente e, a depender do elemento potencialmente contaminante, os modelos termodinâmicos teóricos podem ainda estar incompletos (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020).

A utilização de métodos adequados para a modelagem da composição mineralógica durante a síntese do clínquer viabiliza um estudo mais abrangente visando maximizar o teor de resíduos e outros subprodutos industriais coprocessados no clínquer. Além disso, a análise por meio de métodos computacionais permite avaliação dos efeitos da atmosfera do forno e dos gases emitidos pela volatilização dos elementos das matérias-primas.

Barry e Glasser (2000) demonstraram por meio da modelagem termodinâmica do sistema $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ que os cálculos preditivos são ferramentas importantes na otimização do processo de fabricação do cimento Portland. Os autores evidenciaram o efeito da temperatura sobre o início da formação e a composição da fração fundida nas reações de clinquerização. Além disso, a modelagem foi indicada como o método mais preciso para a previsão de fases do clínquer, uma vez que permite simular as condições do resfriamento fora do equilíbrio termodinâmico (BARRY; GLASSER, 2000). Isto é, a cada etapa do resfriamento brusco simulado, as fases cristalinas solidificadas no aquecimento não reagem com a fração fundida, determinando-se um novo equilíbrio entre o fundido e os sólidos recém-formados (CAHN; HASSEN, 1996). Os autores abordaram ainda o uso da modelagem para previsão do comportamento de sistemas dopados com sódio, enxofre, cloro e ferro bivalente, evidenciando a importância da técnica para a análise do efeito de impurezas.

Thompson e Argent (2007) utilizaram o FactSage para simulação dos efeitos do coprocessamento de impurezas como MgO, ZnO, Cr₂O₃ e NiO nas diferentes zonas de um forno rotativo industrial. O estudo reportou que o Zn possui volatilidade limitada e no máximo 4% do elemento é liberado na corrente de gás do forno após o contato com a zona de altas temperaturas. De modo análogo, o Cr e Ni demonstraram ser imobilizados no clínquer, exibindo uma taxa de volatilização inferior à do Zn.

A modelagem termodinâmica pelo FactSage foi aplicada para a investigação dos efeitos da atmosfera do forno industrial sobre a qualidade do clínquer. Simulações da clinquerização em ar enriquecido de oxigênio foram validadas em escala industrial (HÖKFORS; ERIKSSON; VIGGH, 2014). O estudo demonstrou que a adição de 1500 m³/h de oxigênio permitiu acelerar a taxa de alimentação dos fornos industriais, aumentando a produção do clínquer em 17,5% e reduzindo a energia específica consumida em cerca de 12%. Em um estudo sequencial, os autores demonstraram ainda os efeitos de impurezas contendo fósforo sobre a estabilidade dos silicatos no clínquer (HÖKFORS et al., 2015). A modelagem termodinâmica foi validada experimentalmente e comprovou a solubilidade do P₂O₅ no C₂S, formando Ca₃P₂O₈ e alterando a estabilidade do C₃S no clínquer.

Prasad et al. (2018) investigaram a valorização da escória de alto-forno (37% CaO, 35% SiO₂ e 20% Al₂O₃) na produção de clínquer. Para tanto, os autores utilizaram a modelagem termodinâmica para estimar o teor de ideal de cal adicionada na farinha para promover a formação de C₂S e C₃S durante a clinquerização. O estudo identificou nas simulações e validou experimentalmente que a adição de 14,4 a 25% de cal promoveu a formação de clínquer belítico e diminuiu gradualmente a temperatura de formação da fase fundida. De modo análogo, Tazuddin et al. (2020) aplicaram os cálculos termodinâmicos na investigação do efeito de agentes mineralizantes (CaF₂, AlF₃, MgSiF₆, Na₂SiF₆, CaCl₂, ZnO e CaSO₄) na produção do clínquer. Os autores identificaram que os mineralizadores contendo flúor foram mais eficazes na redução das temperaturas de clinquerização e de formação da fase fundida. No entanto, essa otimização diminuiu o teor de C₃S e aumentou o C₂S no sistema, indicando que o uso indiscriminado pode ter impacto significativo nas propriedades do cimento. Além dessa abordagem, os autores ainda utilizaram as simulações termodinâmicas para compreender o efeito de óxidos minoritários comumente presentes nas matérias-primas do clínquer, incluindo o SO₃, Na₂O, K₂O,

TiO₂ e MgO. Embora todos esses óxidos tenham aumentado a formação de fase fundida, apenas o Na₂O, K₂O e MgO aprimoraram a estabilização do C₃S. Deve-se considerar, no entanto, que esses minoritários têm seus teores limitados na produção industrial. Na e K podem promover a formação de C₃A ortorrômbico, alterando o tempo de enrijecimento da pasta de cimento (KIRCHHEIM et al., 2009). O MgO livre pode causar problemas derivados da sua expansão durante a hidratação do cimento (HEWLETT; LISKA, 2017).

Montoya et al. (2021) aplicaram a modelagem termodinâmica pelo FactSage buscando avaliar os efeitos da substituição gradual do Al₂O₃ pelo Fe₂O₃ na farinha de um clínquer Portland convencional (79,72% CaCO₃, 14,20% SiO₂, 3,43% Al₂O₃ e 2,65% Fe₂O₃). O estudo ampliou a compreensão sobre a viabilidade de uso de matérias-primas residuais ricas em ferro, muitas vezes subutilizadas na produção do clínquer. Os autores demonstraram que a incorporação do Fe₂O₃ aprimorou a formação do C₂(A,F) em detrimento do C₃A. Como consequência, houve um incremento do CaO livre no sistema para reagir com o C₂S, aumentando o teor de C₃S no clínquer. A validação experimental sugeriu ainda que o C₄AF tem a maior capacidade de incorporar impurezas da farinha, enquanto o C₃S possui as maiores restrições na formação de soluções sólidas.

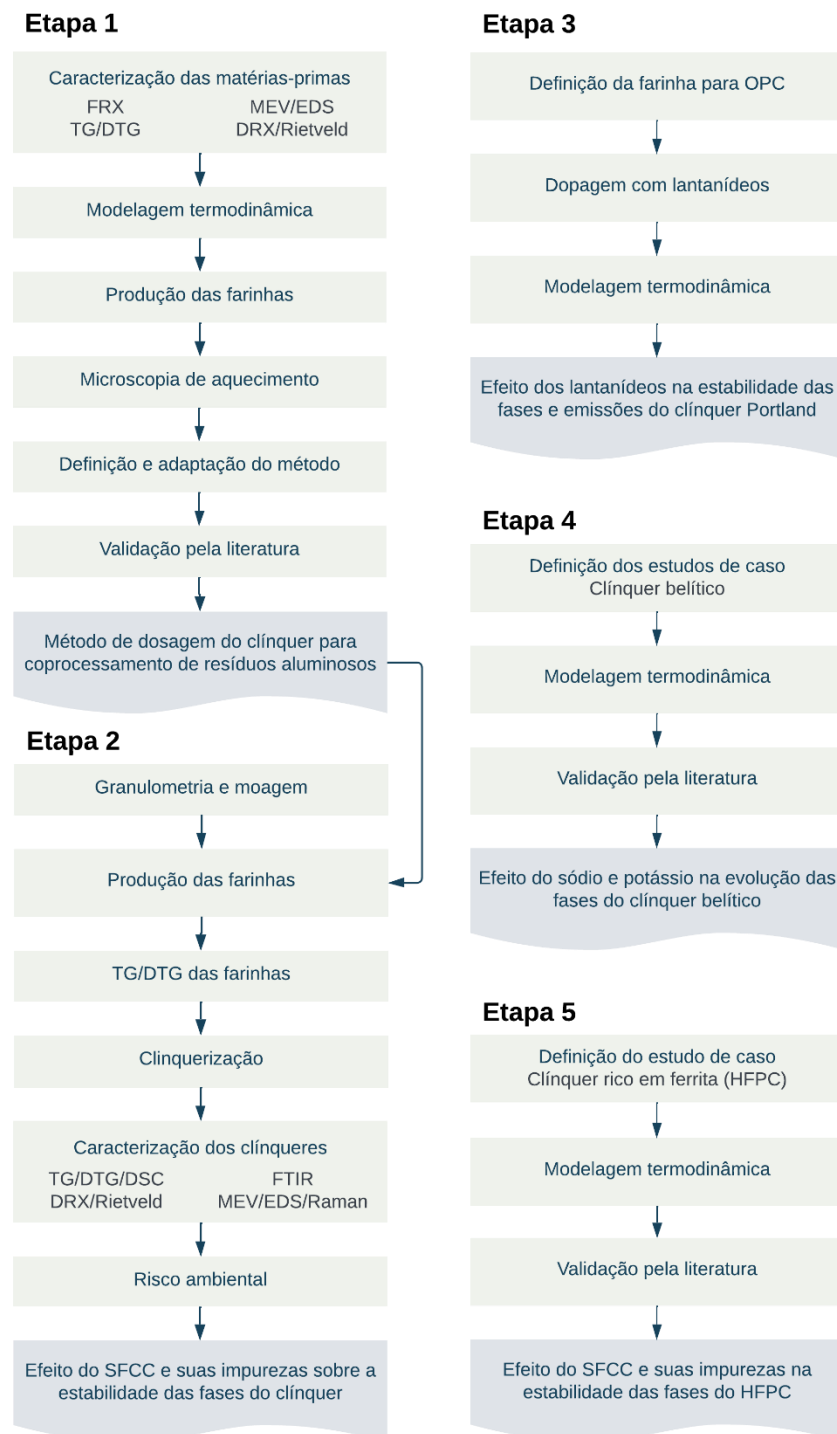
Os bancos de dados termodinâmicos atuais para modelagem do FactSage (versão 7.3 2021) não incluem informações sobre a formação de ye'elimita (3CaO.3Al₂O₃.CaSO₄), limitando o seu uso para predição das fases do cimento sulfoaluminato de cálcio (CSA). No entanto, Hertel et al. (2021) propuseram uma adaptação dos cálculos termoquímicos incluindo dados para a ye'elimita definidos em estudos prévios (WANG et al., 2011). Os autores simularam a fabricação do cimento sulfoaluminato de cálcio ferrítico (CSAF) contendo 35% de lama vermelha (resíduo de bauxita) coprocessada na farinha. A modelagem termodinâmica apresentou uma precisão expressivamente maior com os dados experimentais quando comparada às estimativas das equações de Bogue modificadas. Esse comportamento foi atribuído à consideração das soluções sólidas de CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ e fases contendo titânio. No entanto, é importante considerar que as adaptações dos cálculos não incluíram a incorporação de metais alcalinos na ye'elimita, que é um fator recorrente na produção industrial e altera as propriedades do cimento.

A modelagem termodinâmica permite analisar o efeito dos elementos minoritários de matérias-primas alternativas e da atmosfera do forno, considerando a influência nas fases e estabilidade do clínquer, no teor de fase fundida, nas fases de transição e na reatividade potencial do cimento. Nesse sentido, essa é uma ferramenta ainda pouco explorada, mas com potencial de otimizar processos na busca pelo desenvolvimento sustentável. A presente pesquisa explora diferentes rotas de aplicação da modelagem visando otimizar o coprocessamento de resíduos na produção, permitindo reduzir as emissões de CO₂ associadas e o uso de matérias-primas naturais.

4 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental executado (Figura 2) investigou o efeito de impurezas de matérias-primas alternativas coprocessadas na produção do clínquer Portland convencional e alternativos aplicando a modelagem termodinâmica.

Figura 2. Fluxograma do programa experimental.



Este estudo fez parte de uma colaboração acadêmica. Parte do programa experimental foi executado na *University of Leeds* (Inglaterra), na *Missouri University of Science and Technology* (Estados Unidos) e nas Universidades Federais do Rio de Janeiro (UFRJ) e do Rio Grande do Sul (UFRGS). A caracterização das matérias-primas por técnicas analíticas foi realizada na Universidade Federal da Bahia (UFBA) e na UFRJ. A modelagem termodinâmica foi aplicada com o apoio da UFRGS e da *Missouri University of Science and Technology* (Estados Unidos). A microscopia de aquecimento e síntese dos clínqueres foram realizadas em colaboração com a UFRGS. A caracterização dos clínqueres e o mapeamento das impurezas do SFCC foram executados nos laboratórios da UFBA e da *University of Leeds*.

O programa experimental foi dividido em cinco etapas. Na primeira etapa foi desenvolvido um método de dosagem e otimização da farinha crua utilizando a modelagem termodinâmica e microscopia de aquecimento como ferramentas para simulação de sistemas e tomada de decisão. O método visou o coprocessamento de resíduos ricos em alumina e a maximização da reatividade do clínquer Portland. Na segunda etapa, foram produzidas em escala laboratorial as farinhas com formulações otimizadas em um estudo de caso coprocessando o SFCC. Os clínqueres resultantes foram então avaliados quanto ao risco ambiental (lixiviação) e à estabilidade das fases na presença de elementos minoritários do SFCC. A etapa seguinte aplicou a modelagem termodinâmica para ampliar a compreensão do efeito dos lantanídeos na clinquerização. Elementos dessa classe são frequentemente encontrados em resíduos da indústria de petróleo, porém ainda inexplorados na literatura sobre produção de clínquer. Por essa mesma razão, a quarta etapa investigou o efeito do sódio e potássio na fabricação do clínquer belítico utilizando a modelagem termodinâmica validada com dados experimentais da literatura. A última etapa analisou a influência do SFCC coprocessado no clínquer Portland rico em ferrita (HFPC) por meio de cálculos termodinâmicos e técnicas experimentais.

4.1 ETAPA 1 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DA CLINQUERIZAÇÃO COMO FERRAMENTA PARA OTIMIZAR A DOSAGEM DE FARINHAS CONTENDO MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS

4.1.1 Caracterização das matérias-primas

Neste estudo, foram utilizados resíduo de catalisador de craqueamento catalítico (SFCC) e reagentes de pureza analítica: óxido de silício (SiO_2 ; CAS 60676-86-0),

óxido de ferro III (Fe_2O_3 ; CAS 1309-37-1), óxido de alumínio (Al_2O_3 ; CAS 1344-28-1) e carbonato de cálcio (CaCO_3 ; CAS 471-34-1). Os materiais de pureza analítica (PA) foram aplicados para isolar os efeitos das impurezas e elementos potencialmente contaminantes do SFCC. A composição das matérias-primas foi utilizada como entrada nos cálculos termodinâmicos para proposição do método de dosagem.

4.1.1.1 Espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX)

A composição química das matérias-primas foi determinada por FRX, utilizando o equipamento modelo S8 Tiger (Bruker). As amostras de aproximadamente 8 g foram analisadas na forma de pastilhas de 34 mm de diâmetro, moldadas com auxílio de uma prensa mecânica e aplicação de carga de 150 N. A composição de óxidos obtida foi corrigida pelo índice de perda ao fogo (PF), visando considerar os teores dos óxidos de carbono e hidrogênio não detectados pela técnica. A PF foi determinada por análise termogravimétrica.

4.1.1.2 Análise termogravimétrica, análise termogravimétrica derivada e análise térmica diferencial (TG, DTG e DTA)

As matérias-primas foram submetidas à análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) em um analisador térmico modelo SDT Q 600 (TA Instruments). Aproximadamente 10 mg das amostras em pó foram colocadas em cadinhos de alumina e analisadas de 25 a 1000 °C sob uma vazão de N_2 de 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e a uma taxa de aquecimento de 1 °C. min^{-1} . Após a temperatura do sistema atingir 35 °C, uma isoterma foi aplicada por 60 min para eliminar a água residual livre (não combinada) e em seguida o ensaio prosseguiu sob uma taxa de aquecimento de 10 °C. min^{-1} (NEVES JUNIOR et al., 2019). As análises foram realizadas no Núcleo de Ensino e Pesquisa em Materiais e Tecnologias de Baixo Impacto Ambiental na Construção Sustentável (NUMATS) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

4.1.1.3 Difratomia de raios X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld

A identificação da composição mineralógica do SFCC foi realizada por difratometria de raios X (DRX), com o uso do difratômetro modelo Empyrean (Malvern Panalytical) com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda_1 = 1,5405980$ e $\lambda_2 = 1,5444260$) a 21 °C e tubo de raios X operado a 45 kV e 40 mA. A medição foi realizada em superfície plana da amostra em pó compactada na forma de pastilha. O difratograma foi obtido na faixa

de 2 θ de 5° a 70° e varredura em modo contínuo a 0,01°/s. Durante a varredura a amostra foi rotacionada a 15 rpm em torno do eixo vertical do goniômetro para aprimorar as estatísticas das partículas e minimizar o efeito da orientação preferencial.

As fases cristalinas presentes no material foram identificadas com o auxílio do programa computacional HighScore Plus versão 3.0.5, com base de dados centrada no sistema ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Com base nas fases cristalinas identificadas na análise qualitativa da difratometria de Raios X, procedeu-se a caracterização da composição mineralógica do SFCC. As fases foram quantificadas com o auxílio do software GSAS II versão 3913, que utilizou o método de Rietveld e arquivos CIF (*Crystallographic Information File*) obtidos a partir do sistema ICSD.

O refinamento pelo método de Rietveld consiste em otimizar os parâmetros para obter a melhor concordância possível entre os padrões do difratograma experimental e calculado. No software GSAS II os parâmetros gerais refinados foram o fator de escala, a curva de Background (polinômio de Chebyshev de ordem 8), o deslocamento da altura da amostra e os parâmetros de rede das células unitárias. O resultado do refinamento correspondeu à fração mássica de cada fase cristalina identificada.

A amostra foi preparada através da moagem em moinho micronizador modelo McCrone (Retsch) por 15 min a uma velocidade de 1000 rpm. Cerca de 2 g de amostra foram dissolvidos em 2 mL de álcool isopropílico e moídos com auxílio de 48 cilindros de óxido de zircônio como elementos de moagem. Para quantificação do teor de fases não cristalinas do SFCC, também foi preparada uma amostra com 20wt% de Al₂O₃ α (CAS 1344-28-1, pureza de 99,99%). Após a moagem, o material foi seco em estufa a 40 °C por 12 horas. O teor de fases não cristalinas (ACn) foi determinado pelo método do padrão interno aplicando a Equação 5, onde R_{st} é o teor de Al₂O₃ α quantificado pelo método de Rietveld e W_{st} é a fração mássica do padrão adicionado ao material (ARANDA; DE LA TORRE; LEÓN-REINA, 2012).

$$ACn = 10^4 \cdot (1 - (W_{st}/R_{st})) / (100 - W_{st}) \quad [wt\%] \quad (5)$$

4.1.2 Proporcionamento das farinhas cruas por modelagem termodinâmica

O método de dosagem proposto calcula a composição da farinha crua visando incluir o SFCC como fonte de alumina e maximizar o teor de C₃S no clínquer. Os

sistemas modelados foram projetados para usar até 20% em massa de SFCC na farinha, que foi dosada usando o FactSage versão 7.3 (BALE et al., 2016). As simulações utilizaram bancos de dados termodinâmicos para componentes gasosos (FactPS) e óxidos nas fases sólida, líquida (fundida) e em solução (FToxid) (BALE et al., 2016; HÖKFORS et al., 2015).

A abordagem de modelagem adotada foi aplicada seguindo as seguintes considerações: (1) O número de óxidos considerados para cada sistema foi limitado a 14 devido ao tempo de processamento dos dados. Os tempos de processamento para modelos com mais óxidos ultrapassaram 24 horas; (2) A etapa inicial considerou a clinquerização até 1450 °C; (3) A modelagem considerou um passo de 0,5% no teor de cada matéria-prima para cada cenário; (4) A faixa de teores para cada matéria-prima foi delimitada considerando os valores usuais para clinquerização de um cimento Portland tipo I (cimento com no máximo 5% de outros materiais) (HEWLETT; LISKA, 2017). Nesse sentido, o teor de CaCO_3 PA variou de 75 a 100% da fração complementar ao SFCC na farinha crua. Para SiO_2 AP e Fe_2O_3 PA, as faixas aplicadas foram de 0 a 25%; (5) O conteúdo de SFCC (5, 10, 15 e 20%) foi fixado para cada sistema; (6) 2.601 cenários (composições de farinhas cruas) foram modelados; (7) A formulação ideal das matérias-primas foi definida como o cenário de máxima formação de C_3S em 1450 °C.

Como dados de entrada, as proporções das matérias-primas foram variadas usando as composições dos óxidos e equações em sistemas lineares. Os teores de óxido de cada matéria-prima foram normalizados para 100%, considerando os teores de Al_2O_3 , CaO , CO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , NiO , P_2O_5 , SiO_2 , SO_3 , TiO_2 e ZnO . O teor de CO_2 foi calculado pela perda de massa entre 500 e 1000 °C na análise termogravimétrica. A pressão do sistema foi ajustada para 1 atm. A clinquerização foi à 1450 °C, temperatura na qual o Fator de Saturação de Cal (FSC) é estabelecido e a reação do CaO para formar C_3S é otimizada (HEWLETT; LISKA, 2017; TAYLOR, 1997). Além disso, essa é uma temperatura típica para produção do clínquer convencional (HEWLETT; LISKA, 2017). No entanto, esse valor pode ser ajustado no método de acordo com a aplicação pretendida.

O programa computacional FactSage permite a inserção de equações de primeiro grau para cada óxido de entrada, possibilitando a modelagem de diversos sistemas de forma automatizada em função de uma variável comum. O método de

dosagem proposto utiliza essa ferramenta combinada com um conjunto de sistemas lineares, visando abranger uma gama de cenários possíveis ao variar a dosagem de matérias-primas.

O cálculo do programa consistiu em três etapas principais. Para cada óxido, foi necessário definir uma equação linear para simular todos os cenários. A variável independente (X) foi o teor de SiO₂ PA, e a variável dependente (Y) foi o teor de óxido no cenário. O coeficiente angular (A) foi calculado conforme a Equação 6. Onde A_i é o coeficiente angular de cada óxido, n é o número total de óxidos considerados no sistema e a_{i,j} é o teor de cada óxido, sendo i referente ao óxido e j referente à matéria-prima.

$$\begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \dots \\ A_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & a_{1,3} & a_{1,4} \\ a_{2,1} & a_{2,2} & a_{2,3} & a_{2,4} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n,1} & a_{n,2} & a_{n,3} & a_{n,4} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (6)$$

O coeficiente linear (B) para cada óxido foi calculado a partir da Equação 7. Onde Sfixo é o teor fixo de SFCC para o sistema, Cmax é o teor máximo de CaCO₃ PA na farinha crua (100 - Sfixo - Ffixo), Smin é o teor mínimo de SiO₂ PA (0%) e Ffixo é a quantidade de Fe₂O₃ PA fixado no sistema (variando em incrementos de 0,5% entre 0 e 25%).

$$\begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \dots \\ B_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & a_{1,3} & a_{1,4} \\ a_{2,1} & a_{2,2} & a_{2,3} & a_{2,4} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n,1} & a_{n,2} & a_{n,3} & a_{n,4} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_{\text{fixo}} \\ C_{\text{max}} \\ S_{\text{min}} \\ F_{\text{fixo}} \end{bmatrix} \quad (7)$$

Até este ponto, o método permite modelar a clinquerização de farinhas cruas com o módulo de alumina (MA), relação Al₂O₃/Fe₂O₃, variando livremente. As amostras dosadas por este método foram denominadas S5, S10, S15 e S20, de acordo com o teor de SFCC.

A quantidade de SFCC foi fixada para simplificar as equações e aprimorar os tempos de cálculo. Nenhuma fonte adicional de alumina foi introduzida e a otimização foi baseada no teor máximo previsto de C₃S. Consequentemente, a dosagem das matérias-primas complementares variou entre os diferentes sistemas. À medida que o teor de SFCC aumentou, a disponibilidade de CaO para a formação de C₃S diminuiu. Como resultado, cada teor de SFCC coprocessado tem um potencial máximo para a

formação de C_3S . Nesse sentido, a abordagem convencional de estabelecer uma composição alvo de clínquer e dosar a farinha crua variando continuamente o teor do material alternativo restringiria o potencial de coprocessamento do SFCC. Essa restrição limitaria o teor de C_3S previsto e, conseqüentemente, a reatividade do clínquer resultante. Por esse motivo, a quantidade de SFCC foi fixada para fins de simplificação e a discussão se concentrou em dosagens otimizadas. No entanto, o método proposto mapeia o teor de C_3S previsto para todas as combinações possíveis, permitindo a identificação de uma composição alvo específica em todos os casos.

Devido ao elevado teor de alumina do SFCC, o processo de cálculo para maximizar o teor de C_3S tendeu a minimizar o Fe_2O_3 na farinha crua e, conseqüentemente, o MA tendeu a superar os valores típicos observados na produção industrial de clínquer de 1,6 (HEWLETT; LISKA, 2017). No método inicial, seu valor tendia a ultrapassar 25. Portanto, uma segunda etapa foi adicionada, fixando o valor de MA em 1,6. A determinação do termo F_{fixo} (teor de Fe_2O_3 PA) utilizado na Equação 7 passou então a ser calculada a partir da Equação 8. Após adaptação deste método, as amostras dosadas foram denominadas S5F, S10F, S15F e S20F, onde F indica o MA fixado em 1,6. Um exemplo de aplicação das equações do método é apresentado no Apêndice deste documento.

$$F_{fixo} = \frac{S_{fixo} \cdot \%Al_2O_{3SFCC}}{MA \cdot \%Fe_2O_{3Fe_2O_3 AP}} \quad (8)$$

A modelagem computacional foi processada, resultando na composição mineralógica do clínquer em equilíbrio a 1450 °C. Para cada teor de SFCC, foram modelados 2601 cenários. Para a próxima etapa de cada sistema, foi escolhido o cenário com o máximo teor de C_3S . As emissões de CO_2 da descarbonatação do calcário foram calculadas com base na composição otimizada das farinhas cruas. O cálculo assumiu que todo o cálcio está presente no $CaCO_3$ e considerou a composição de óxidos dos materiais para determinar a quantidade de clínquer produzida para cada tonelada de matéria-prima.

Após a dosagem da farinha crua, a composição mineralógica dos sistemas foi modelada simulando o tratamento térmico na produção industrial. O processamento foi aplicado utilizando o módulo de equilíbrio do FactSage e adotando todo o conjunto de saídas disponíveis no sistema. O cálculo da composição de equilíbrio foi aplicado

entre 1000 e 1450 °C com passos de 10 °C. A simulação do resfriamento foi realizada utilizando o modelo Scheil-Gulliver (25 °C/s) (HÖKFORS et al., 2015). Nesse caso, a temperatura e as fases obtidas após a conversão máxima da fase fundida (formada na temperatura máxima de clinquerização) em sólidos foram determinadas durante o resfriamento do sistema (a partir de 1450 °C). A fase fundida remanescente após o resfriamento corresponde à composição química das fases não cristalinas do clínquer (ZAJAC et al., 2020).

A modelagem termodinâmica por meio do FactSage considera a estrutura romboédrica do silicato tricálcico (Ca_3SiO_5) (HÖKFORS et al., 2015). Para o silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), o programa apresenta os polimorfos γ , α' e α representados pelos índices s1, s2 e s3 (BALE et al., 2016). Além dos sólidos, as simulações detalham a composição química das fases fundida e gasosa.

As principais fases do clínquer são comumente relatadas como soluções sólidas devido à inclusão de elementos minoritários em suas estruturas cristalinas (HEWLETT; LISKÁ, 2017; KURDOWSKI, 2014; TAYLOR, 1997). Os polimorfos triclinicos e monoclinicos do Ca_3SiO_5 (T1, T2, T3, M1, M2 e M3) são distorções de sua fase romboédrica (HEWLETT; LISKÁ, 2017). Da mesma forma, o Ca_2SiO_4 beta representa uma forma impura de silicato dicálcico, pois o C_2S β puro é instável em condições atmosféricas normais (MIDGLEY, 1952). Embora os cálculos apresentados neste estudo não tenham incluído soluções sólidas de silicatos, a modelagem considerou novas fases resultantes da incorporação de elementos minoritários (Mg_2SiO_4 , Ni_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 , Ca_2MnO_4 , $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_6$ e outros), além de soluções sólidas de fases aluminato. O clínquer Portland normalmente possui fases contendo alumínio, como aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF). O C_3A ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) tem estrutura cúbica, mas pode incorporar metais alcalinos e ser convertido em uma forma ortorrômbica (GOBBO; SANT'AGOSTINO; GARCEZ, 2004). Nesse sentido, a incorporação de sódio pode resultar na formação de $\text{Na}_2\text{Ca}_8\text{Al}_6\text{O}_{18}$ (ANDRADE NETO et al., 2022; KIRCHHEIM et al., 2011). O C_4AF tem a fórmula $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$, com a relação Al/Fe variando de acordo com a composição da farinha e as condições de clinquerização (TAYLOR, 1997). O C_4AF também pode conter até 10% de outros constituintes à base de Ca, Al, Fe e O (HEWLETT; LISKÁ, 2017). O $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ contém Fe^{3+} em sítios octaédricos e tetraédricos. À medida que o teor de Al é aumentado, ele ocupa preferencialmente os sítios tetraédricos e posteriormente os octaédricos,

modificando a estrutura cristalina (HEWLETT; LISKÁ, 2017). Além disso, o C_4AF frequentemente exibe zonas de composição variável devido ao fracionamento durante o resfriamento (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020).

A modelagem termodinâmica usando o FactSage considera a formação de soluções sólidas de cálcio aluminoferrita, incluindo $Ca(Al,Fe)_2O_4$, $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$ e $Ca_3(Al,Fe)_2O_6$ (BALE et al., 2016), onde (Al,Fe) significa que Al e Fe são intercambiáveis na estrutura. Portanto, a quantificação de $Ca_3(Al,Fe)_2O_6$ no FactSage contém a quantidade de C_3A , e a fração complementar é atribuída a fases intermediárias na formação de C_4AF . Nesse contexto, estudos anteriores discutiram o conteúdo de C_3A e C_4AF como a soma geral das soluções sólidas $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ mencionadas e denominadas C-A-F (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020; HÖKFORS et al., 2015; HÖKFORS; ERIKSSON; VIGGH, 2014). Neste estudo, as soluções são apresentadas individualmente ($C(A,F)$, $C_2(A,F)$ e $C_3(A,F)$) para maior clareza sobre as mudanças de fase de acordo com a composição da farinha.

4.1.3 Ensaio de fusibilidade por microscopia de aquecimento

A microscopia de aquecimento foi utilizada para definir as composições com maior potencial de produção em escala industrial. Como critérios eliminatórios, considerou-se o início do processo de fusão em temperaturas abaixo de 1450 °C ou o colapso após o resfriamento (autopulverização). O teste de fusibilidade foi realizado no microscópio de aquecimento 1600 (LEITZ), disponível no Laboratório de Siderurgia (LaSid) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A análise foi executada de acordo com a norma DIN 51730 - *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens* (DIN, 2022). As amostras de farinha crua foram moldadas em corpos de prova cilíndricos ($\varnothing$ 2 mm x 3 mm) e colocadas em um suporte de alumina na unidade de aquecimento. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente com uma taxa de aquecimento de 12 °C/min até 800 °C, seguida de 10 °C/min até 1450 °C. As amostras foram resfriadas a uma taxa de 35 °C/min de 1450 °C até 200 °C a 1 atm. As taxas de aquecimento variáveis foram utilizadas seguindo a norma DIN 51730 (DIN, 2022).

Para microscopia de aquecimento, as amostras foram selecionadas com base no método de dosagem, visando especificamente aquelas com formação máxima de C_3S . Essas amostras selecionadas foram rotuladas como Si ou SiF, onde a letra "i" denota o teor de SFCC coprocessado e a letra "F" indica que o MA foi fixado em 1,6.

As amostras de referência foram calculadas de acordo com a composição química da farinha crua definida na modelagem para sistemas contendo SFCC. Em outras palavras, para cada amostra com SFCC, foi dosada uma farinha de referência correspondente contendo CaCO_3 PA, SiO_2 PA, Al_2O_3 PA e Fe_2O_3 PA. A dosagem aplicou o método dos mínimos quadrados, visando isolar o efeito de elementos potencialmente contaminantes do SFCC. Os teores dos principais óxidos (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3) nas amostras de referência e SFCC foram então aproximados e os elementos minoritários do SFCC foram destacados.

4.1.4 Validação do método de dosagem das farinhas

Os resultados, parâmetros e tendências observados no método de dosagem foram validados com base em 21 amostras de clínquer sintetizadas em oito estudos anteriores (DE LA TORRE et al., 2007; HER et al., 2022; HÖKFORS et al., 2015; LI et al., 2021; LV et al., 2022; MORSLI et al., 2007; TANG et al., 2022; VELISSARIOU et al., 2019). A validação consistiu em simular os clínqueres produzidos por esses autores e comparar os resultados com as tendências observadas neste estudo. A modelagem termodinâmica seguiu a metodologia apresentada no método de dosagem de farinha crua (Item 4.1.2). As publicações foram escolhidas com base nos seguintes critérios: Apresentavam a composição da farinha crua por FRX e análise termogravimétrica (TG); detalharam as condições de temperatura e a taxa de aquecimento durante a clínquerização; foram publicadas em um periódico revisado por pares; abordaram a síntese de clínquer Portland ou clínquer autopulverizável à base de silicatos. A composição detalhada da farinha crua e a temperatura de clínquerização é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição de óxidos das farinhas simuladas para validação do método (DE LA TORRE et al., 2007; HER et al., 2022; HÖKFORS et al., 2015; LI et al., 2021; LV et al., 2022; MORSLI et al., 2007; TANG et al., 2022; VELISSARIOU et al., 2019).

ID	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	SrO	SO ₃	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	ZnO	Cl	F	T (°C)	Ref
01	58,16	16,17	5,05	5,39	1,04	0,65	8,08	0,25	0,00	0,85	3,25	0,04	0,08	0,42	0,04	0,03	0,51	1380	(TANG et al., 2022)
02	64,75	21,37	4,31	5,42	0,64	0,32	2,87	0,00	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1450	(VELISSARIOU et al., 2019)
03	68,91	24,48	3,22	0,82	0,39	0,67	1,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1500	(LI et al., 2021)
04	65,29	24,28	4,90	4,38	0,32	0,01	0,73	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1470	(HER et al., 2022)
05	65,50	23,75	4,80	4,32	0,31	0,14	0,87	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1470	(HER et al., 2022)
06	65,68	20,82	4,44	2,79	1,29	0,21	2,77	0,23	0,00	1,64	0,03	0,00	0,00	0,00	0,02	0,09	0,00	1500	(HÖKFORS et al., 2015)
07	66,56	21,25	6,34	5,23	0,27	0,13	0,07	0,01	0,09	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1450	(MORSLI et al., 2007)
08	61,74	24,56	6,23	5,13	2,01	0,12	0,06	0,01	0,09	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1360	(MORSLI et al., 2007)
09	62,59	24,90	6,31	5,21	0,27	0,50	0,07	0,01	0,09	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1360	(MORSLI et al., 2007)
10	62,81	25,00	6,34	5,23	0,27	0,13	0,07	0,01	0,09	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1360	(DE LA TORRE et al., 2007)
11	62,35	24,81	6,29	5,19	1,01	0,13	0,07	0,01	0,09	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1360	(DE LA TORRE et al., 2007)
12	61,97	24,65	6,25	5,15	0,26	1,50	0,07	0,01	0,09	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1360	(DE LA TORRE et al., 2007)
13	53,90	36,10	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1400	(LV et al., 2022)
14	47,90	32,10	20,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1400	(LV et al., 2022)
15	56,40	33,60	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1400	(LV et al., 2022)
16	50,10	29,90	20,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1400	(LV et al., 2022)
17	58,60	31,40	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1400	(LV et al., 2022)
18	62,20	27,80	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1400	(LV et al., 2022)
19	56,70	23,30	20,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1400	(LV et al., 2022)
20	57,90	22,10	20,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1400	(LV et al., 2022)
21	58,90	21,10	20,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1400	(LV et al., 2022)

4.2 ETAPA 2 – EFEITO DO SFCC E SUAS IMPUREZAS SOBRE A ESTABILIDADE DAS FASES DO CLÍNQUER

4.2.1 Caracterização das matérias-primas

Foram utilizados resíduo de catalisador de craqueamento catalítico (SFCC) e reagentes de pureza analítica: óxido de silício (SiO_2 ; CAS 60676-86-0), óxido de ferro III (Fe_2O_3 ; CAS 1309-37-1), óxido de alumínio (Al_2O_3 ; CAS 1344-28-1) e carbonato de cálcio (CaCO_3 ; CAS 471-34-1). Os materiais de pureza analítica (PA) foram aplicados para isolar os efeitos das impurezas e elementos potencialmente contaminantes do SFCC.

4.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (MEV e EDS)

O MEV/EDS foi utilizado para captura de imagens de alta resolução para avaliar a morfologia do SFCC *in natura* e mapear os elementos quantitativamente na superfície do material. Para tanto, o SFCC foi impregnado com resina epóxi e polido utilizando uma combinação de pasta de diamante e folhas de carboneto de silício. As seções polidas foram cobertas com carbono e as imagens foram adquiridas no modo de elétron retroespalhado utilizando o microscópio Zeiss EVO MA15. O instrumento foi operado a uma tensão de aceleração de 20 kV com uma distância de 8,9 mm. As imagens foram coletadas com ampliação de 1000, 2000 e 4000 vezes. O mapeamento do silício, alumínio, ferro, lantânio, níquel, vanádio, titânio e sódio foram registrados ao longo da superfície durante 2 horas.

4.2.1.2 Distribuição de partículas por difração a laser

A distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas foi determinada usando um analisador de tamanho de partícula de difração a laser Mastersizer 3000 (Malvern Instruments) equipado com um acessório Aero S para dispersão de pó seco. O instrumento analisa o tamanho das partículas na faixa de 0,01 a 3500 μm e foi operado com uma pressão de dispersão de ar de 2 bar a uma taxa de alimentação de 35%. Cada análise foi realizada em triplicata e com índice de absorção de 0,1.

4.2.1.3 Moagem das matérias-primas

O SFCC e o Al_2O_3 PA foram beneficiados por moagem, a fim de atingirem $D_{50\%}$ abaixo de 45 μm e aprimorar a reatividade durante a síntese do clínquer. Para tanto,

foi utilizado um moinho planetário de bolas modelo PM 100 da Retsch localizado no Laboratório de Cimentação (LAbCim) do Centro Interdisciplinar de Energia e Meio Ambiente (CIEnAm) da UFBA. O jarro de 500 mL foi carregado com 200 g do material e 1600 esferas metálicas de aço inoxidável de 5 mm de diâmetro. A moagem foi aplicada por 10 min sob uma velocidade de 300 rpm.

4.2.2 Produção dos clínques

4.2.2.1 Produção das farinhas

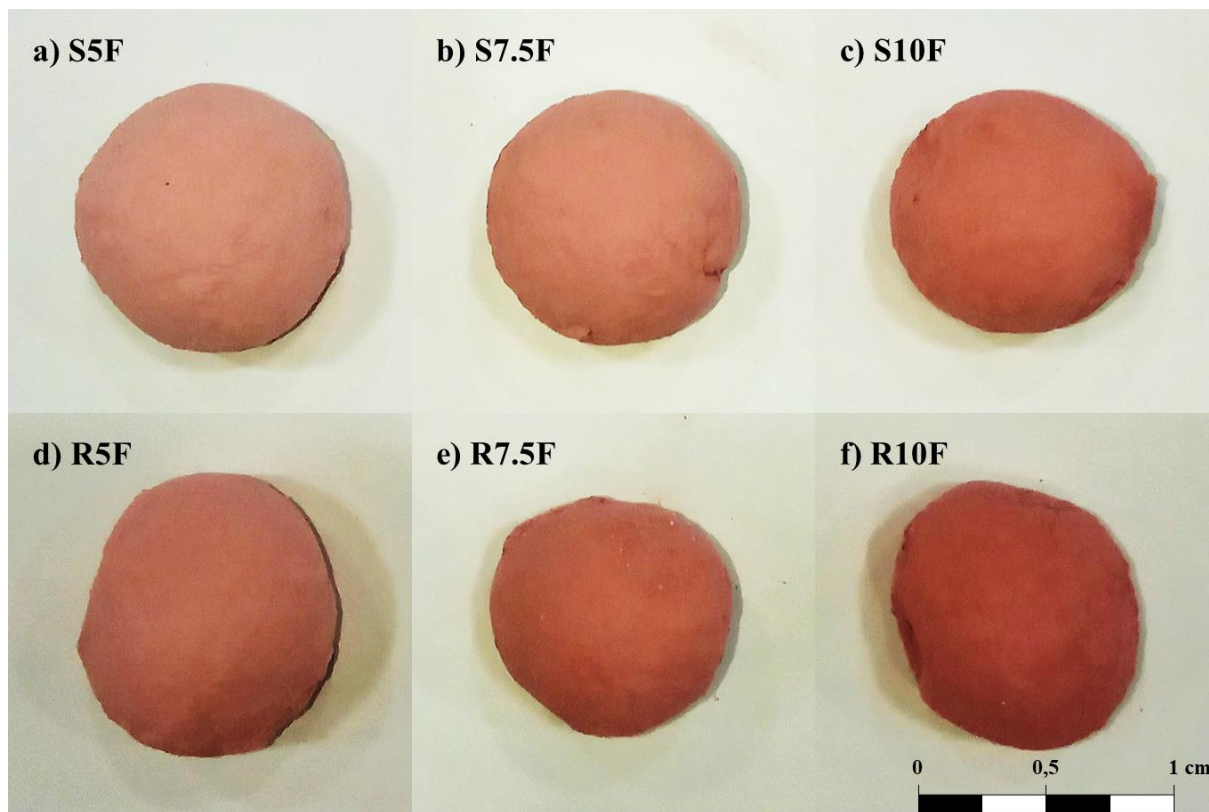
A primeira etapa de produção das farinhas consistiu na homogeneização das matérias-primas (200 g) em um agitador de tubos rotativo com movimento vertical tipo rotisserie (Figura 3a). Foi aplicada a rotação de 200 rpm por 30 minutos. Após a homogeneização, a farinha foi então combinada com água deionizada (80% wt) e moldada em pelotas de cerca de 1 g e 1 cm de diâmetro (Figura 3b), que posteriormente foram secas em estufa a 105 °C durante 24 h.

Figura 3. Equipamento para homogeneização das farinhas (a) e pelotas produzidas para clinquerização (b).



A Figura 4 apresenta as pelotas das amostras de farinha para os clínques produzidos para validação experimental em forno estático. Foram produzidas seis farinhas, compreendendo os sistemas com SFCC em até 20%, composições de referência e com o MA tanto livres quanto fixados em 1,6.

Figura 4. Pelotas das misturas para produção dos clínqueres. S: SFCC; R: Referência; 5, 7,5 ou 10: teor de SFCC coprocessado; F: MA fixado em 1,6.



4.2.2.2 *Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica derivada (TG e DTG) das farinhas*

As amostras das farinhas precursoras experimentais ($D_{\text{máx}} \leq 75 \mu\text{m}$) foram avaliadas por análise termogravimétrica (TG) em um analisador térmico modelo STA 409 PC Lux (Netzsch). Aproximadamente 1 g das amostras em pó foram colocadas em cadinhos de alumina e analisadas de 25 a 1450 °C em atmosfera de ar sintético sob uma vazão de 50 mL.min⁻¹ e a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório de Siderurgia (LaSid) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.2.2.3 *Clinquerização*

A clinquerização das farinhas foi realizada pelo tratamento térmico em forno com capacidade máxima de 1600 °C (Jung). As amostras foram condicionadas em cadinhos de magnesita, produzidos a partir de tijolos refratários utilizados em revestimento de fornos de alta temperatura.

A clinquerização partiu da temperatura ambiente com uma taxa de 30 °C/min até 900 °C e permaneceu em uma isoterma por 30 min para descarbonatação do CaCO₃.

Em seguida foram aquecidas até 1450 °C a 11 °C/min e permaneceram nessa temperatura por 60 min para a completa formação das fases do clínquer. Após a clinquerização, as amostras foram imediatamente resfriadas com ventilação mecânica, visando evitar a decomposição e instabilidade das fases, bem como a formação de C₂S como polimorfo do tipo γ .

Para reduzir a variabilidade entre as amostras de referência e com SFCC, ambas foram submetidas simultaneamente ao mesmo processo de clinquerização. Desse modo, ao final de cada clinquerização foi produzido aproximadamente 75 g de cada tipo de clínquer.

4.2.2.4 Moagem do clínquer

Em temperatura ambiente, as amostras foram homogeneizadas, para reduzir uma possível variabilidade decorrente das queimas, e moídas em moinho de bolas planetário PM 100 (Retsch) equipado com um jarro de moagem de aço inoxidável de 500 cm³. O jarro de moagem foi carregado com 50 esferas de aço inoxidável (ϕ = 10 mm) e 25 g de amostra. O clínquer foi moído por 10 min sob velocidade de rotação de 400 rpm. Após a moagem as amostras foram homogeneizadas e embaladas a vácuo para evitar pré-hidratação e carbonatação das fases.

4.2.3 Análise termogravimétrica, análise termogravimétrica derivada e calorimetria de varredura diferencial (TG, DTG e DSC)

Os clínqueres foram analisados por TG e DSC simultaneamente no equipamento de modelo STA 449 F3 (NETZSCH), a fim de identificar possíveis reações de hidratação e carbonatação da amostra durante a manipulação. Para tanto, aproximadamente 10 mg das amostras em pó foram colocadas em cadinhos de alumina e analisadas de 25 a 1000 °C sob uma vazão de N₂ de 50 mL.min⁻¹ e a uma taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹.

4.2.4 Difratometria de raios X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld

A identificação da composição mineralógica dos clínqueres foi realizada por difratometria de raios X (DRX), com o uso do difratômetro modelo Empyrean (Malvern Panalytical) com radiação Cu K α (λ_1 = 1,5405980 e λ_2 = 1,5444260) a 21 °C e tubo de raios X operado a 45 kV e 40 mA. A medição foi realizada em superfície plana das amostras em pó compactadas na forma de pastilhas. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2 θ de 10° a 70° e varredura em modo contínuo a 0,013°/s. Durante a

varredura as amostras foram rotacionadas a 15 rpm em torno do eixo vertical do goniômetro para aprimorar as estatísticas das partículas e minimizar o efeito da orientação preferencial.

As fases cristalinas presentes nos clínqueres foram identificadas com o auxílio do programa computacional HighScore Plus versão 3.0.5, com base de dados centrada no sistema ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Com base nas fases cristalinas identificadas na análise qualitativa da difratometria de Raios X, procedeu-se a caracterização da composição mineralógica. As fases foram quantificadas com o auxílio do software GSAS II versão 3913, que utilizou o método de Rietveld e arquivos CIF (*Crystallographic Information File*) obtidos a partir do sistema ICSD. Os parâmetros gerais refinados foram o fator de escala, a curva de Background (polinômio de Chebyshev de ordem 8), o deslocamento da altura da amostra e os parâmetros de rede das células unitárias.

As amostras foram preparadas através da moagem em moinho micronizador modelo McCrone (Retsch) por 15 min a uma velocidade de 1000 rpm. Cerca de 2 g de amostra foram dissolvidos em 2 mL de álcool isopropílico e moídos com auxílio de 48 cilindros de óxido de zircônio como elementos de moagem. Após a moagem, as amostras foram secas em estufa a 40 °C por 12 horas.

4.2.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada no espectrômetro modelo Spectrum Two (Perkin Elmer) com módulo de Reflectância Total Atenuada (ATR). Essa técnica foi aplicada para verificação de possíveis mudanças nas ligações químicas das fases do clínquer devido à incorporação das impurezas oriundas do SFCC. As amostras foram preparadas no moinho micronizador, conforme descrito no item 4.2.4. Em seguida, o material foi depositado sobre a superfície de um cristal de diamante e exposto a um feixe infravermelho. Os espectros dos clínqueres foram registrados na faixa de número de onda entre 4000 e 400 cm⁻¹.

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (MEV e EDS)

O MEV/EDS foi utilizado para captura de imagens de alta resolução para avaliar a distribuição das fases e mapear os elementos quantitativamente na superfície de

um nódulo de clínquer de aproximadamente 1 cm de diâmetro. Os nódulos foram impregnados com resina epóxi e polidos sequencialmente com lixas abrasivas de carboneto de silício (SiC) de gramatura 2500, 1200 e 600. Em seguida, a seção transversal plana foi polida com pasta de diamante de 1 µm e cobertas com carbono. As imagens foram coletadas no modo de elétron retroespalhado utilizando o microscópio Zeiss EVO MA15. O instrumento foi operado a uma tensão de aceleração de 20 kV com uma distância de 8,8 mm. O mapeamento do silício, alumínio, ferro, magnésio, sódio, lantânio, níquel, vanádio, titânio e fósforo foram registrados ao longo da superfície.

4.2.7 Ensaio de lixiviação

O ensaio de lixiviação foi aplicado para avaliar o risco ambiental dos clínqueres contendo SFCC coprocessado. O experimento foi uma adaptação das normas NBR 10005 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos (ABNT, 2004) e TCLP - *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (USEPA, 1992). A primeira etapa consistiu na determinação da solução de extração a ser utilizada no ensaio de lixiviação e verificada a partir do pH da amostra. Nesse processo, 5 g do material foi combinado a 96,5 g de água ultrapura e depositados em um bquer de vidro com capacidade de 250 mL. O conjunto foi então selado e homogeneizado 5 min com o auxílio de um agitador magnético. Após esse período, caso o pH da mistura fosse menor ou igual 5,0, utiliza-se a solução de extração nº 1 (ABNT, 2004). Caso contrário, são adicionados 3,5 mL de HCl 1N, o sistema é homogeneizado, coberto com vidro de relógio, aquecido a 50 °C durante 10 min, esfriado e então o pH é novamente medido. Se o pH for menor ou igual a 5,0, utiliza-se a solução de extração nº 1. Caso contrário, usa-se a solução nº 2.

Na etapa seguinte a amostra foi combinada à solução extratora (20 vezes a massa da amostra) e submetida à agitação mecânica em um misturador com velocidade de 230 rpm, durante 18 h a 25 °C. A mistura foi então filtrada em filtro seringas com porosidade de 1 µm e condicionada em tubos tipo Falcon previamente descontaminados em solução de ácido nítrico (HNO₃) a 10 % por 24 h. As soluções filtradas constituem a amostra do lixiviado, cujo pH foi medido. As amostras foram mantidas refrigeradas de forma a conservar suas características até que fossem submetidas às análises químicas para determinação e quantificação dos elementos

lixiviados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

A quantificação dos elementos lixiviados do clínquer foi realizada em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) do Laboratório de Cimentação (Labcim) do CIENAM/UFBA. Cerca de 9,6 mL do material filtrado foi acidificado com 0,4 mL de uma solução de ácido nítrico (HNO₃) a 50, a fim de se obter um pH 2,0. O conjunto foi então analisado em triplicata. As curvas analíticas (Tabela 1) foram preparadas nas mesmas condições das amostras, para a quantificação dos elementos potencialmente contaminantes.

Tabela 2. Faixa de concentração das curvas analíticas utilizadas para a quantificação dos elementos após lixiviação dos clínqueres, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método utilizado.

Elemento	Faixa de concentração (µg/L)	R ²	LD (µg/L)	LQ (µg/L)
Ba				
Co				
Cr				
Fe				
La				
Mn				
Mo				
Ni				
Sb				
Sc				
Ti				
V				
Zn				

4.3 ETAPA 3 – EFEITO DOS LANTANÍDEOS NA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DO CLÍNQUER PORTLAND AVALIADO POR MODELAGEM TERMODINÂMICA

4.3.1 Modelagem termodinâmica

A modelagem termodinâmica foi adotada para estimar a composição mineralógica dos clínqueres produzidos no estudo teórico. O *software* FactSage versão 8.2 foi aplicado às simulações. Ele contém parâmetros de modelo otimizados para a minimização da energia livre de Gibbs das fases da solução para cálculos de equilíbrio do clínquer (BALE et al., 2016). Bancos de dados termodinâmicos para componentes gasosos (FactPS) e óxidos nas fases sólida, líquida e de solução

(FToxid) foram usados para calcular a composição das fases durante a produção (BALE et al., 2016; HÖKFORS et al., 2015). A pressão do sistema foi fixada em 1 atm e a temperatura de clinquerização em 1400 °C. Como dados de entrada, foi utilizada a composição das matérias-primas do clínquer para um cimento Portland convencional (CP) (69,5% CaO, 22,0% SiO₂, 5,0% Al₂O₃ e 3,5% Fe₂O₃). Os lantanídeos foram adicionados individualmente como óxidos (La₂O₃, Ce₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Pr₂O₃ e Nd₂O₃) em até 10 wt.% da farinha crua em incrementos de 0,05 wt.%. Esses elementos foram escolhidos por serem os mais frequentemente reportados em amostras de SFCC em estudos prévios. A influência dos dopantes na composição das fases foi avaliada a 1200, 1300 e 1400 °C durante a clinquerização. O processamento foi aplicado utilizando o módulo de equilíbrio do *software* e adotando todo o conjunto de produtos disponíveis no sistema. Os silicatos de cálcio são quantificados como C₃S e C₂S. A modelagem termodinâmica usando o FactSage considera soluções sólidas de cálcio aluminoferrita, como Ca₂(Al,Fe)₂O₅ (C₂(A,F) e Ca₃(Al,Fe)₂O₆ (C₃(A,F)) (BALE et al., 2016; HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020; HÖKFORS et al., 2015). Onde (Al,Fe) significa Al e Fe são variáveis na estrutura. A solução sólida modelada C₂(A,F) está associada principalmente ao teor de ferrita no PC, Ca₂(Al_xFe_{1-x})₂O₅, frequentemente denominado como C₄AF (HEWLETT; LISKA, 2017). O teor de aluminato tricálcico ou C₃A (Ca₃Al₂O₆) está incluído na solução sólida C₃(A,F), e a fração complementar corresponde a fases intermediárias no desenvolvimento do C₄AF (HÖKFORS et al., 2015). A modelagem termodinâmica permitiu quantificar outros sólidos, incluindo óxido de cálcio livre (CaO) e novos compostos formados a partir da combinação química dos lantanídeos (LaAlO₃, NdAlO₃, PrAlO₃, EuAlO₃, GdAlO₃, Gd₄Al₂O₉, CeO₂, Ce₆O₁₁ e Ce₁₈O₃₁) (BALE et al., 2016). A fase líquida calculada correspondeu ao teor da fase fundida formada durante a clinquerização. A fração fundida é desenvolvida principalmente através da fusão dos aluminatos (Ca(Al,Fe)₂O₄, Ca₂(Al,Fe)₂O₅ e Ca₃(Al,Fe)₂O₆) a partir de 1250 °C, atingindo seu máximo na temperatura final de clinquerização e depois ressolidificando durante o resfriamento do clínquer (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011; HEWLETT; LISKA, 2017). Este estudo teve como objetivo analisar o efeito dos lantanídeos durante o aquecimento na produção do clínquer (1200, 1300 e 1400 °C). A emissão de compostos contendo lantanídeos foi identificada pela quantificação das fases gasosas durante a clinquerização a 1400 °C por meio de cálculos termodinâmicos no FactSage versão 8.2.

4.4 ETAPA 4 – MODELAGEM TERMODINÂMICA APLICADA NA PRODUÇÃO DO CLÍNQUER BELÍTICO DOPADO COM METAIS ALCALINOS

4.4.1 Modelagem termodinâmica

Os cálculos termodinâmicos foram aplicados para avaliar os efeitos dos metais alcalinos Sódio (Na) e Potássio (K) na estabilidade das fases do clínquer belítico e na viscosidade da fase fundida durante o processo de clinquerização. Para a modelagem foi utilizado o FactSage versão 8.2. O *software* contém parâmetros otimizados baseados na minimização da energia livre de Gibbs das soluções para os cálculos de equilíbrio das fases do clínquer (BALE et al., 2016). Bancos de dados termodinâmicos para componentes gasosos (FactPS) e óxidos nas fases sólida, líquida e de solução (FToxid) foram selecionados para quantificar as fases formadas durante a clinquerização (BALE et al., 2016; HÖKFORS et al., 2015). A pressão do sistema foi ajustada para 1 atm. O processamento foi aplicado utilizando os módulos de Equilíbrio e Viscosidade e adotando todo o conjunto de produtos disponíveis no sistema.

Os silicatos de cálcio foram quantificados como Ca_3SiO_5 (C_3S) e Ca_2SiO_4 (C_2S). A modelagem utilizando o FactSage considera soluções sólidas de cálcio aluminoferrita, incluindo $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2\text{O}_6$ ($\text{C}_3(\text{A,F})$), $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ ($\text{C}_2(\text{A,F})$), $\text{Ca}(\text{Al,Fe})\text{O}_4$ ($\text{C}(\text{A,F})$) e $\text{Ca}(\text{Al,Fe})_3\text{O}_{10}$ ($\text{C}(\text{A,F})_3$) (BALE et al., 2016; HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020; HÖKFORS et al., 2015). Onde, (Al,Fe) significa Al e Fe são intercambiáveis na estrutura. A solução sólida modelada $\text{C}_2(\text{A,F})$ está associada principalmente com o teor de ferrita no cimento Portland, $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$, frequentemente chamada de C_4AF (HEWLETT; LISKA, 2017). O conteúdo de aluminato tricálcico ou C_3A ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) está incluído na solução sólida de $\text{C}_3(\text{A,F})$, e o conteúdo complementar corresponde a fases intermediárias no desenvolvimento de C_4AF (HÖKFORS et al., 2015).

A modelagem termodinâmica permitiu quantificar outros sólidos, incluindo $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, MgO , CaO e fases relacionadas à combinação química dos metais alcalinos (K_2CaSiO_4 , KAlSiO_4 , K_2MgSiO_4 , KAlO_2 , $\text{K}_2\text{Ca}_6\text{Si}_4\text{O}_{15}$, $\text{Na}_2\text{Ca}_8\text{Al}_6\text{O}_{18}$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_{16}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$, NaAlSiO_4 , $\text{Na}_2\text{MgFeSiO}_3$, $\text{Na}_2\text{MgFeSiO}_4$) (BALE et al., 2016). A fase líquida calculada correspondeu ao teor da fase fundida formada durante a clinquerização e sua viscosidade foi determinada ao longo das simulações da fabricação. A fração fundida foi desenvolvida principalmente através da fusão dos aluminatos ($\text{Ca}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2\text{O}_6$, $\text{Na}_2\text{Ca}_8\text{Al}_6\text{O}_{18}$ e KAlO_2) a

partir de 1010 °C, atingindo seu máximo na temperatura final de clinquerização e, em seguida, ressolidificando durante o resfriamento do clínquer (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011; HEWLETT; LISKA, 2017).

Este estudo avaliou o efeito dos metais alcalinos (K e Na) na estabilidade das fases do clínquer belítico durante o aquecimento na clinquerização e analisando a viscosidade da fase fundida.

4.4.2 Estudo de caso

A composição mineralógica das farinhas cruas de clínquer belítico sintetizadas experimentalmente em investigações anteriores foi utilizada como entrada para os cálculos termodinâmicos (DE LA TORRE et al., 2007; MORSLI et al., 2007) (Tabela 3). Cinco amostras foram modeladas. Uma farinha crua de clínquer belítico não dopada (B) como referência, dois sistemas dopados com 1,0 e 2,0 wt.% de K₂O (B1.0K e B2.0K) e dois com 0,5 e 1,5 wt.% de Na₂O (B0.5Na e B1.5Na). A composição dos óxidos foi normalizada para a soma dos óxidos principais (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Na₂O e K₂O), e a temperatura de clinquerização foi de 1365 °C.

Tabela 3. Composição de óxidos da farinha crua e módulos químicos dos clínqueres belíticos modelados (DE LA TORRE et al., 2007; MORSLI et al., 2007).

Óxidos (wt.%)	B	B1.0K	B2.0K	B0.5Na	B1.5Na
CaO	62,90	62,44	61,83	62,68	62,06
SiO ₂	25,04	24,85	24,60	24,94	24,69
Al ₂ O ₃	6,35	6,30	6,24	6,32	6,26
Fe ₂ O ₃	5,24	5,20	5,14	5,22	5,16
MgO	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07
Na ₂ O	0,13	0,13	0,12	0,50	1,50
K ₂ O	0,27	1,01	2,01	0,27	0,26
FSC	76	76	76	76	76
MS	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16
MA	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21

FSC: Fator de saturação do CaO; MS: Módulo de sílica; MA: Módulo de alumina.

As publicações foram escolhidas com base nos seguintes critérios: Apresentavam a composição da farinha crua obtida por espectrometria de fluorescência de raios X (XRF); detalharam as condições de temperatura e a taxa de aquecimento durante a clinquerização; foram publicadas em periódicos revisados por pares; abordaram a síntese do clínquer belítico contendo impurezas; detalham uma quantificação confiável da composição mineralógica do clínquer obtida por

difratometria de raios X combinada com o método de Rietveld (XRD/Rietveld); fixaram os módulos químicos para evidenciar o efeito dos metais alcalinos eliminando a interferência nas proporções dos óxidos principais do clínquer. O fator de saturação do CaO (Equação 9), módulo de sílica (Equação 10) e módulo de alumina (Equação 11) foram considerados como parâmetros químicos (SENGUPTA, 2020). Os parâmetros, tendências e resultados observados na modelagem termodinâmica foram validados experimentalmente com base nas cinco amostras de clínquer belítico produzidas nos estudos publicados (DE LA TORRE et al., 2007; MORSLI et al., 2007).

$$FSC = 100 \%CaO / (2,8 \%SiO_2 + 1,65 \%Al_2O_3 + 0,35 \%Fe_2O_3) \quad (9)$$

$$MS = \%SiO_2 / (\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3) \quad (10)$$

$$MA = \%Al_2O_3 / \%Fe_2O_3 \quad (11)$$

4.5 ETAPA 5 – EFEITO DO SFCC E SUAS IMPUREZAS NO CLÍNQUER PORTLAND RICO EM FERRITA

4.5.1 Modelagem termodinâmica

A modelagem termodinâmica foi aplicada para prever a composição mineralógica dos clínquer Portland rico em ferrita, simulando o tratamento térmico na produção industrial. O software FactSage versão 7.3 (BALE et al., 2016) foi utilizado para realizar o cálculo. O programa considera modelos termodinâmicos teóricos e minimização da energia de Gibbs (GHAZIZADEH et al., 2020; HÖKFORS et al., 2015; LOTHENBACH et al., 2010). Bancos de dados termodinâmicos para componentes gasosos (FactPS) e óxidos nas fases sólida, líquida e em solução (FToxid) foram usados para calcular as fases durante a produção (BALE et al., 2016; HÖKFORS et al., 2015).

Como dados de entrada, os óxidos e suas frações mássicas foram aplicados a cada farinha crua, considerando os teores de Al_2O_3 , CaO , CO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , NiO , P_2O_5 , SiO_2 , SO_3 , TiO_2 e ZnO . O teor de CO_2 na farinha foi quantificado com base na perda de massa entre 500 e 800 °C por análise termogravimétrica. A temperatura de clinquerização foi fixada em 1450 °C e a pressão do sistema foi de 1 atm. Os dados foram processados usando o módulo de equilíbrio do software e ativando todo o conjunto de saídas disponíveis no banco de dados. A

evolução das fases durante o processo de clínquerização foi calculada entre 900 e 1450 °C com passos de 10 °C. O modelo Scheil-Gulliver foi utilizado para simular o resfriamento (HÖKFORS et al., 2015). Ele determina a temperatura e as fases obtidas após a conversão máxima da fase fundida (líquido formado na temperatura mais alta de clínquerização) em sólidos durante o resfriamento do sistema. A fase fundida remanescente após o resfriamento é equivalente à composição química da fração não cristalina do clínquer (ZAJAC et al., 2020).

O silicato tricálcico modelado pelo FactSage possui estrutura romboédrica (HÖKFORS et al., 2015). Por outro lado, o silicato dicálcico apresenta os polimorfos: gama, alfa e alfa prime (BALE et al., 2016). O software simula soluções sólidas de ferritas de cálcio e alumínio, incluindo $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ e $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2\text{O}_6$ (BALE et al., 2016). Nessas fases, Al e Fe são intercambiáveis e, portanto, representados como (Al,Fe). $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ corresponde a C_4AF , a fase típica do clínquer Portland relatada como $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$ e com a relação Al/Fe variando de acordo com a composição da farinha crua e condições de clínquerização (TAYLOR, 1997). O $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2\text{O}_6$ no software contém o teor de aluminato tricálcico (C_3A), e o percentual complementar está associado a fases intermediárias na formação do C_4AF . Investigações anteriores sobre modelagem termodinâmica trataram o C_4AF e C_3A combinados como a soma geral de soluções sólidas de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C-A-F) devido à presença dessas fases intermediárias (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020; HÖKFORS et al., 2015; HÖKFORS; ERIKSSON; VIGGH, 2014). Porém, neste estudo, as soluções foram discutidas individualmente ($\text{C}_2(\text{A,F})$ e $\text{C}_3(\text{A,F})$) para promover maior clareza sobre a evolução de fase durante as simulações.

4.5.2 Estudo de caso

A composição mineralógica das farinhas cruas de clínquer Portland rico em ferrita sintetizado experimentalmente em estudo prévio foi utilizada como entrada para os cálculos termodinâmicos (Tabela 4) (MATOS, 2023). Oito amostras foram modeladas. As farinhas foram produzidas utilizando SFCC e reagentes de pureza analítica: carbonato de cálcio (CaCO_3 ; CAS 471-34-1), óxido de silício (SiO_2 ; CAS 60676-86-0), óxido de ferro III (Fe_2O_3 ; CAS 1309-37-1) e óxido de alumínio (Al_2O_3 ; CAS 1344-28-1). Materiais de pureza analítica foram aplicados para isolar os efeitos dos elementos minoritários do SFCC.

As formulações da farinha crua (Tabela 4) foram definidas com base na composição de óxidos dos materiais e aplicando os cálculos de Bogue para determinação da composição de fases do cimento hidráulico (BOGUE, 1929). A composição alvo HFPC foi definida com base nos limites normativos da ISO 10426-1 - *Specification for cements and materials for well cementing* (ISO, 2009). O teor de aluminato tricálcico (C_3A) foi fixado em 3 ou 0%, limites máximo e mínimo estabelecidos pela norma. Para o silicato tricálcico (C_3S), os sistemas foram dosados visando os teores médios e máximos padronizados, ou seja, 55 e 65%, respectivamente. O teor de ferrita (C_4AF) foi maximizado em todos os cenários para ampliar o teor de SFCC coprocessado. Desse modo, uma amostra de referência produzida com reagentes de pureza analítica e outra contendo SFCC como fonte de aluminossilicato foram dosadas para cada composição alvo. As amostras foram nomeadas com base nas três principais variáveis: presença de SFCC (R ou S), teor de C_3A (A0 ou A3) e teor de C_3S (S55 ou S65).

Tabela 4. Composição-alvo (wt%), dosagem de matérias-primas (wt%) e módulos químicos da farinha para a produção do clínquer Portland rico em ferrita (MATOS, 2023).

Amostra	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	SFCC	$CaCO_3$	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	LSC	MS	MA
R.A3.S55	55	24	3	18	0,00	76,69	16,10	3,97	3,24	89	2,1	0,9
S.A3.S55					6,73	76,69	12,71	3,87	0,00	90	2,2	0,8
R.A3.S65	65	14	3	18	0,00	77,44	15,49	4,02	3,05	94	2,0	0,8
S.A3.S65					7,30	77,05	11,74	3,91	0,00	93	2,0	0,9
R.A0.S55	55	21	0	24	0,00	75,72	15,46	5,42	3,40	90	1,7	0,7
S.A0.S55					7,15	75,68	11,85	5,32	0,00	90	1,7	0,6
R.A0.S65	65	11	0	24	0,00	76,43	14,78	5,40	3,39	94	1,6	0,7
S.A0.S65					7,15	76,38	11,18	5,30	0,00	95	1,6	0,6

FSC: Limite de saturação do CaO; MS: Módulo de sílica; MA: Módulo de alumina.

O SFCC da pesquisa de Matos (2023) foi um subproduto industrial fornecido por uma unidade de refinaria de petróleo brasileira diferente da amostra analisada nas etapas 1 e 2 deste estudo. A composição de óxidos das farinhas cruas de SFCC e clínquer (Tabela 5) foi obtida por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) usando um instrumento S8 Tiger (Bruker).

Aproximadamente 97% do SFCC consiste em óxidos de silício, alumínio e ferro. A relação SiO_2/Al_2O_3 é de 1,07 e está de acordo com a faixa verificada em investigações anteriores sobre o SFCC, em que varia entre 0,59 (LIN et al., 2017) e 1,54 (ALONSO-FARIÑAS et al., 2020). As principais impurezas do SFCC foram Fe,

Ni e Ti. O catalisador na indústria é um aluminossilicato (zeólita), apresentado como um sólido cristalino microporoso (RESTREPO et al., 2020; TRAN et al., 2019). O material incorpora impurezas de petróleo (principalmente metais de transição) e gradualmente perde sua atividade catalítica, sendo então descartado como SFCC (RODRÍGUEZ et al., 2013; SU et al., 2000).

Tabela 5. Composição de óxidos do SFCC e das farinhas (wt%) (MATOS, 2023).

Óxidos	SFCC	R.A3.S55	R.A3.S65	R.A0.S55	R.A0.S65	S.A3.S55	S.A3.S65	S.A0.S55	S.A0.S65
SiO ₂	49,33	15,30	14,73	14,70	14,06	15,32	14,68	14,72	14,08
Al ₂ O ₃	46,27	3,48	3,29	3,63	3,61	3,22	3,46	3,40	3,38
Fe ₂ O ₃	1,36	3,89	3,94	5,30	5,28	3,88	3,93	5,30	5,28
CaO	0,17	44,58	45,00	44,01	44,41	44,64	44,84	44,05	44,44
MgO	0,05	0,23	0,24	0,23	0,23	0,24	0,24	0,23	0,24
SO ₃	0,14	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09
P ₂ O ₅	0,32	0,06	0,06	0,05	0,06	0,08	0,08	0,08	0,08
Na ₂ O	0,61	0,04	0,04	0,04	0,04	0,07	0,07	0,07	0,07
ZnO	0,03	95 ppm	92 ppm	0,01	99 ppm	0,01	0,01	0,01	0,01
K ₂ O	0,12	78 ppm	78 ppm	77 ppm	77 ppm	0,02	0,02	0,02	0,02
NiO	0,93	5 ppm	5 ppm	7 ppm	6 ppm	0,06	0,07	0,06	0,06
TiO ₂	0,48	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	0,03	0,03	0,03
MnO	42 ppm	64 ppm	65 ppm	88 ppm	87 ppm	66 ppm	66 ppm	89 ppm	89 ppm
PF:	0,20	32,32	32,63	31,91	32,20	32,36	32,50	31,94	32,22

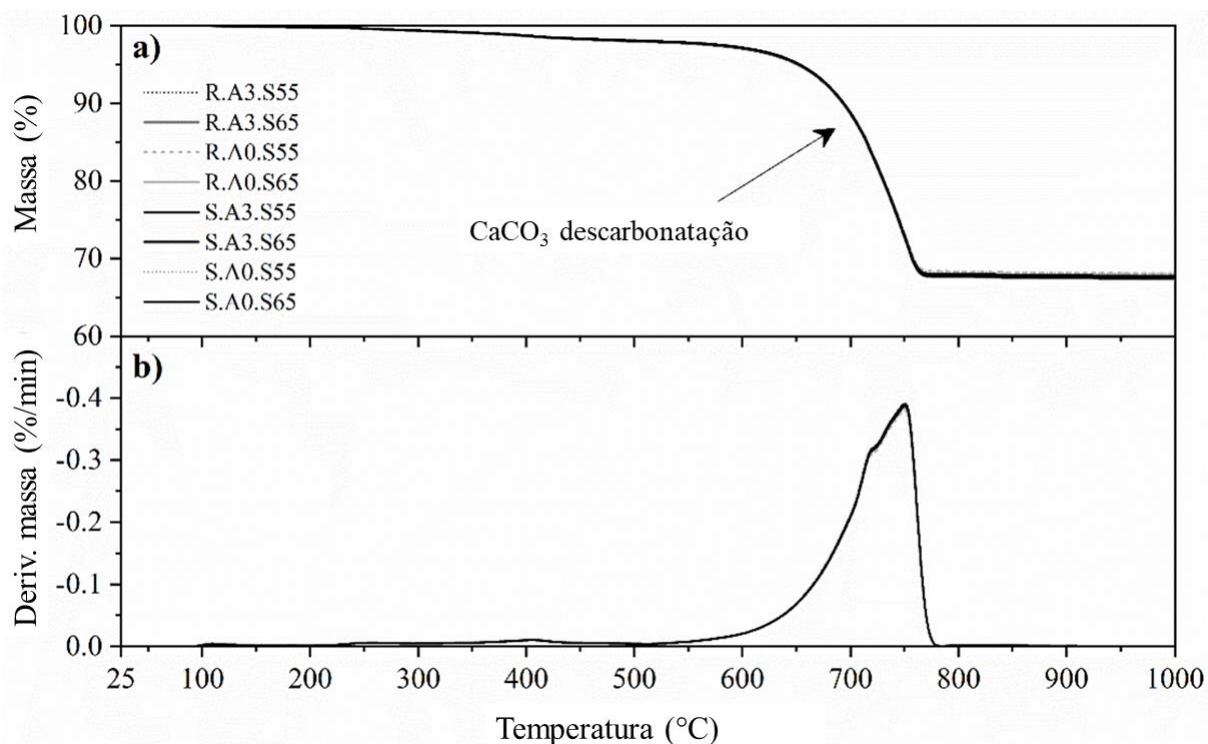
PF: Perda ao fogo (1000 °C) determinada por análise térmica; n.d.: não detectado; ppm: partes por milhão.

As matérias-primas foram secas em estufa a 100 °C por 12 horas. Nesse sentido, a perda ao fogo (LOI) das farinhas cruas (Tabela 5) corresponde substancialmente à decarbonatação do CaCO₃. Essa decomposição libera CO₂ e promove perda de massa entre 500 e 800 °C (Figura 5) (RAMACHANDRAN et al., 2002). As farinhas cruas foram homogeneizadas por 20 minutos usando um moinho de bolas equipado com um pote de moagem de porcelana de 3000 cm³. O frasco foi carregado com 150 g de farinha crua e 10 (Ø = 20 cm), 26 (Ø = 15 cm) e 37 (Ø = 10 cm) esferas de cerâmica, que correspondem a proporções mássicas de esferas: pó de 5: 1.

Os resultados da modelagem termodinâmica foram comparados com as análises experimentais obtidas por Matos (2023). O DRX/Rietveld foi utilizado para quantificar a composição mineralógica dos clínqueres e validar experimentalmente a modelagem preditiva. Os padrões de DRX foram coletados usando um difratômetro D8 Advance (Bruker AXS) (raio de 280 mm) com radiação Cu K α (λ_1 = 0,154060 nm e λ_2 = 0,154439 nm) a 21 °C. Os dados foram obtidos em uma faixa 2 θ de 10 a 65°, com passo de 0,029°, tempo por passo de 3 s e rotação da amostra a 15 rpm. As fases do

clínquer foram quantificadas pelo método Rietveld utilizando o software GSAS II, versão 5497 (TOBY; VON DREELE, 2013), e o *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Os parâmetros refinados foram os fatores de escala de cada fase, os coeficientes da linha de base (polinômio de Chebyshev), o deslocamento da amostra e os parâmetros das células unitárias.

Figura 5. Análise termogravimétrica das farinhas cruas. a) TGA e b) DTG (MATOS, 2023).



A fração não cristalina e cristalina não quantificada (ACn) foi calculada por meio do método do grau de cristalinidade (DOC). Ele estima o ACn calculando as áreas correspondentes aos compostos cristalinos (picos agudos do DRX) e não cristalinos (linha de base suave) em um intervalo de difração (CALLIGARIS et al., 2018; MITTEMEIJER; SCARDI, 2004). A área ACn foi delimitada pelo ajuste de uma função Pseudo-Voigt de pico único na linha de base do difratograma. O teor de ACn corresponde à razão entre as áreas sob a função Pseudo-Voigt e o difratograma (MADSEN; SCARLETT; KERN, 2011).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos no programa experimental.

5.1 ETAPA 1 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DA CLINQUERIZAÇÃO COMO FERRAMENTA PARA OTIMIZAR A DOSAGEM DE FARINHAS CONTENDO MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS

5.1.1 Caracterização das matérias-primas

A composição de óxidos das matérias-primas utilizadas é apresentada na Tabela 6. O SFCC é um resíduo industrial não regenerado ou tratado, coletado em uma refinaria de petróleo na Bahia, Brasil. Os óxidos de silício, alumínio e ferro representam mais de 91 wt% do material. O SFCC apresentou uma relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 0,88. Essa razão está próxima do limite inferior relatado para o SFCC de diferentes fontes na literatura, que varia entre 0,65 (ALONSO-FARIÑAS et al., 2020) e 1,70 (LIN et al., 2017). O SFCC gerado na América do Sul geralmente apresenta valores abaixo de 0,9, característicos de catalisadores com maior estabilidade térmica (SILVA et al., 2016; TROCHEZ et al., 2015; VARGAS et al., 2018). O catalisador antes do uso é composto por uma zeólita (aluminossilicato), um sólido cristalino microporoso (RESTREPO et al., 2020; TRAN et al., 2019).

A amostra contém 2,39 wt% de óxido de lantânio. Esse elemento é incorporado à estrutura da zeólita, aumentando a reatividade catalítica, a estabilidade hidrotérmica e a vida útil durante o craqueamento catalítico (FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016). A zeólita Y modificada com La é normalmente fabricada a partir da conversão de zeólitas NaY, justificando o teor de Na_2O_3 na amostra (DU et al., 2013). Os elementos minoritários mais relevantes do SFCC são metais de transição (Fe, Ni, V e Ti) e P. O fósforo é potencialmente absorvido pela zeólita LaY (HE et al., 2017). Os metais de transição são provenientes do petróleo bruto (RODRÍGUEZ et al., 2013; SU et al., 2000).

O dióxido de silício coloidal (SiO_2 PA) apresentou uma elevada perda ao fogo (9%), pois esse material possui alta capacidade de adsorção de umidade (WANG et al., 2014). Embora as condições de armazenamento tenham sido garantidas, a amostra adsorveu umidade durante o manuseio.

Tabela 6. Composição de óxidos das matérias-primas (wt%).

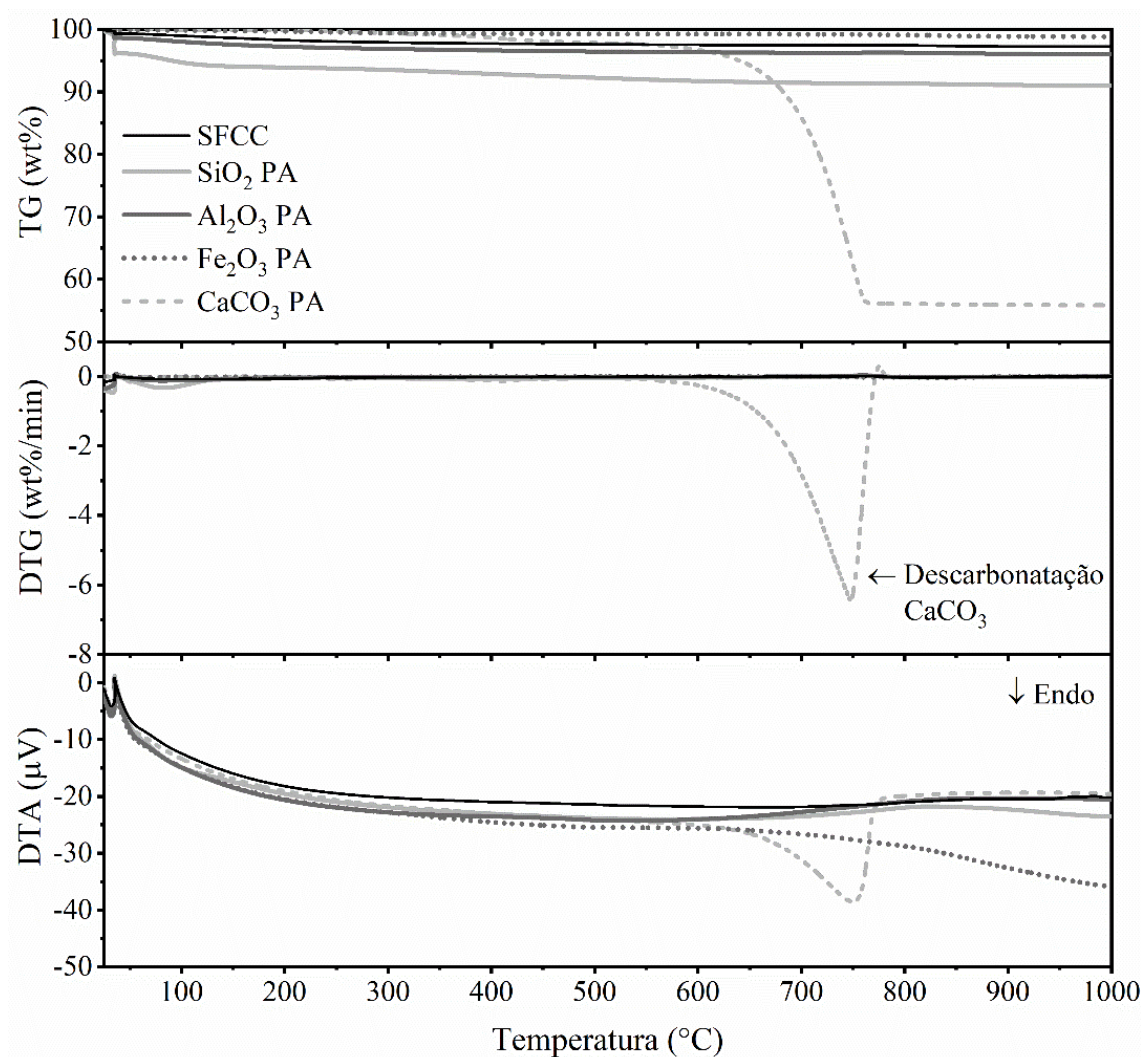
Óxidos (%)	CaCO ₃ PA	SiO ₂ PA	Fe ₂ O ₃ PA	Al ₂ O ₃ PA	SFCC
CaO	54,948 ± 0,035	0,011 ± 0,001	0,021 ± 0,001	0,075 ± 0,002	0,097 ± 0,004
SiO ₂	0,172 ± 0,003	89,556 ± 0,085	0,172 ± 0,006	0,193 ± 0,007	47,969 ± 0,148
Al ₂ O ₃	0,019 ± 0,002	0,515 ± 0,007	0,084 ± 0,005	95,264 ± 0,106	42,095 ± 0,110
Fe ₂ O ₃	0,021 ± 0,001	0,047 ± 0,001	97,535 ± 0,075	0,025 ± 0,001	1,134 ± 0,006
MgO	0,294 ± 0,004	n.d.	n.d.	n.d.	0,028 ± 0,010
SrO	0,256 ± 0,001	n.d.	n.d.	n.d.	0,005 ± 0,000
P ₂ O ₅	0,066 ± 0,002	n.d.	0,019 ± 0,002	0,002 ± 0,005	0,407 ± 0,013
Na ₂ O	0,022 ± 0,010	0,558 ± 0,010	0,096 ± 0,011	0,360 ± 0,011	0,512 ± 0,019
Cr ₂ O ₃	22 ± 8 ppm	n.d.	320 ± 8 ppm	10 ± 15 ppm	n.d.
SO ₃	0,023 ± 0,001	0,263 ± 0,005	0,493 ± 0,006	0,019 ± 0,002	0,097 ± 0,005
MnO	56 ± 6 ppm	n.d.	0,181 ± 0,002	n.d.	39 ± 11 ppm
ZrO ₂	89 ± 28 ppm	48 ± 1 ppm	n.d.	19 ± 2 ppm	143 ± 3 ppm
CuO	17 ± 8 ppm	n.d.	109 ± 8 ppm	19 ± 6 ppm	51 ± 6 ppm
NiO	17 ± 3 ppm	30 ± 2 ppm	148 ± 10 ppm	19 ± 4 ppm	0,889 ± 0,004
La ₂ O ₃	n.d.	n.d.	40 ± 25 ppm	n.d.	2,389 ± 0,024
V ₂ O ₅	6 ± 28 ppm	n.d.	20 ± 34 ppm	48 ± 33 ppm	0,712 ± 0,008
TiO ₂	17 ± 9 ppm	182 ± 12 ppm	59 ± 12 ppm	48 ± 12 ppm	0,518 ± 0,008
K ₂ O	61 ± 5 ppm	n.d.	20 ± 16 ppm	19 ± 9 ppm	0,152 ± 0,005
ZnO	16 ± 3 ppm	9 ± 2 ppm	411 ± 9 ppm	38 ± 3 ppm	119 ± 6 ppm
Sb ₂ O ₃	n.d.	n.d.	20 ± 60 ppm	n.d.	531 ± 23 ppm
MoO ₃	6 ± 4 ppm	n.d.	10 ± 3 ppm	29 ± 4 ppm	29 ± 7 ppm
BaO	56 ± 30 ppm	n.d.	20 ± 26 ppm	67 ± 24 ppm	146 ± 108 ppm
Sc ₂ O ₃	6 ± 38 ppm	n.d.	n.d.	19 ± 10 ppm	58 ± 16 ppm
SeO ₂	17 ± 4 ppm	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Gd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	711 ± 62 ppm	n.d.	505 ± 34 ppm
Eu ₂ O ₃	n.d.	n.d.	168 ± 65 ppm	n.d.	n.d.
Pr ₆ O ₁₁	n.d.	n.d.	89 ± 23 ppm	77 ± 65 ppm	n.d.
CeO ₂	n.d.	n.d.	59 ± 57 ppm	n.d.	107 ± 88 ppm
Nb ₂ O ₅	n.d.	n.d.	20 ± 5 ppm	n.d.	10 ± 0 ppm
Ga ₂ O ₃	n.d.	n.d.	10 ± 4 ppm	151 ± 3 ppm	78 ± 5 ppm
As ₂ O ₃	n.d.	n.d.	10 ± 5 ppm	n.d.	10 ± 8 ppm
Nd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	10 ± 18 ppm	n.d.	n.d.
Sm ₂ O ₃	n.d.	n.d.	10 ± 0 ppm	n.d.	n.d.
PbO	n.d.	n.d.	n.d.	10 ± 4 ppm	39 ± 22 ppm
CoO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	385 ± 10 ppm
SnO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	29 ± 26 ppm
Rb ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10 ± 8 ppm
Y ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10 ± 8 ppm
PF	44,139	9,023	1,174	4,005	2,767

PF: Perda ao fogo por TG (1000 °C); n.d.: Não detectado; ppm: Partes por milhão.

A determinação da PF por análise termogravimétrica (TG) indicou que a perda de massa ocorre em temperaturas abaixo de 100 °C, sendo atribuída à presença de água não combinada (Figura 6). O mesmo comportamento foi observado para o Al₂O₃

PA. As perdas de massa abaixo de 100 °C foram ignoradas nos cálculos de modelagem termodinâmica, uma vez que as farinhas foram secas em estufa a 105 °C antes da clinquerização.

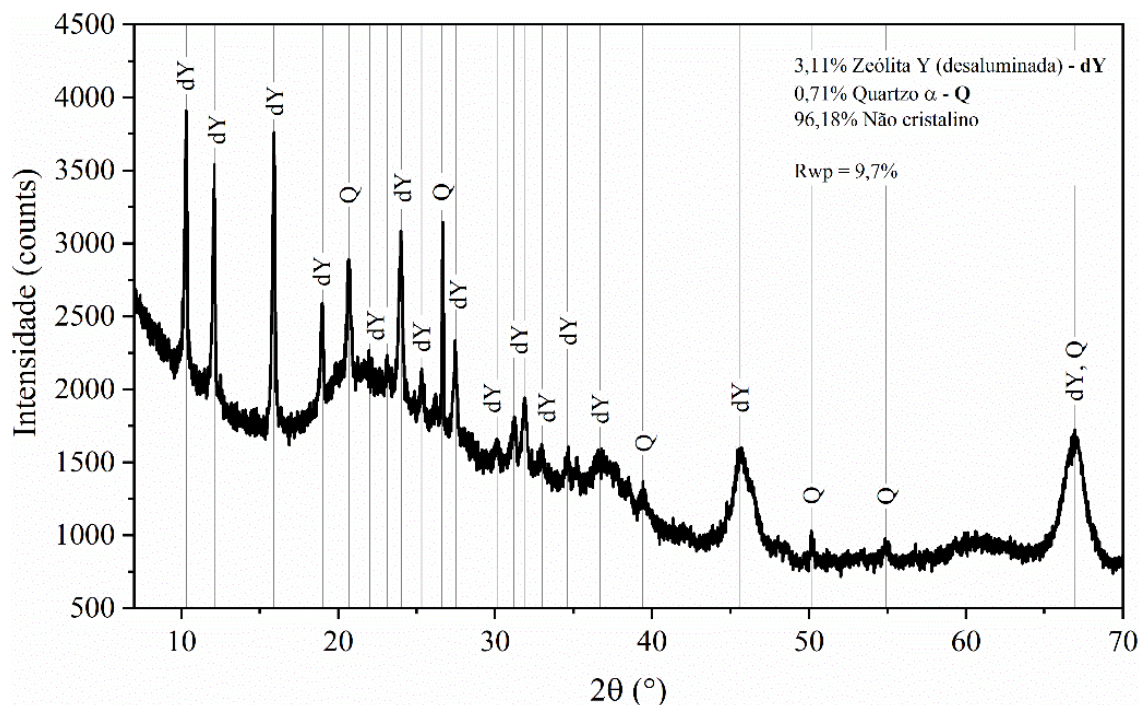
Figura 6. Análises termogravimétricas e térmica diferencial das matérias-primas.



A Figura 7 apresenta a composição mineralógica do SFCC quantificada por DRX/Rietveld. A amostra é composta por zeólita tipo Y desaluminada e quartzo α . Não foram detectados picos atribuídos ao óxido de lantânio ou outras fases à base de La. Isso sugere que o La está incorporado à estrutura da zeólita Y ou altamente disperso na superfície da zeólita (DU et al., 2013; RESTREPO et al., 2020). Os principais tipos de zeólitas utilizadas no craqueamento catalítico são as do tipo Y, X e ZSM-5 (FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016), sendo as zeólitas Y as mais estáveis. A curva de DRX apresenta um halo amorfo verificado pela não linearidade da linha de base. A amostra tem um elevado teor de fases não cristalinas (96,18%). Isso é

atribuído à desaluminação hidrotérmica durante o craqueamento catalítico, decompondo parcialmente a estrutura cristalina da zeólita (RODRÍGUEZ et al., 2013).

Figura 7. Difratoograma de raios X e composição mineralógica do SFCC obtida por DRX/Rietveld. dY: Zeólita Y desaluminada (ICSD 41395, $\text{Al}_{1.72}(\text{Al}_{0.48}\text{Si}_{9.84}\text{O}_{22.98})$); Q: Quartzo (ICSD 83849, SiO_2).



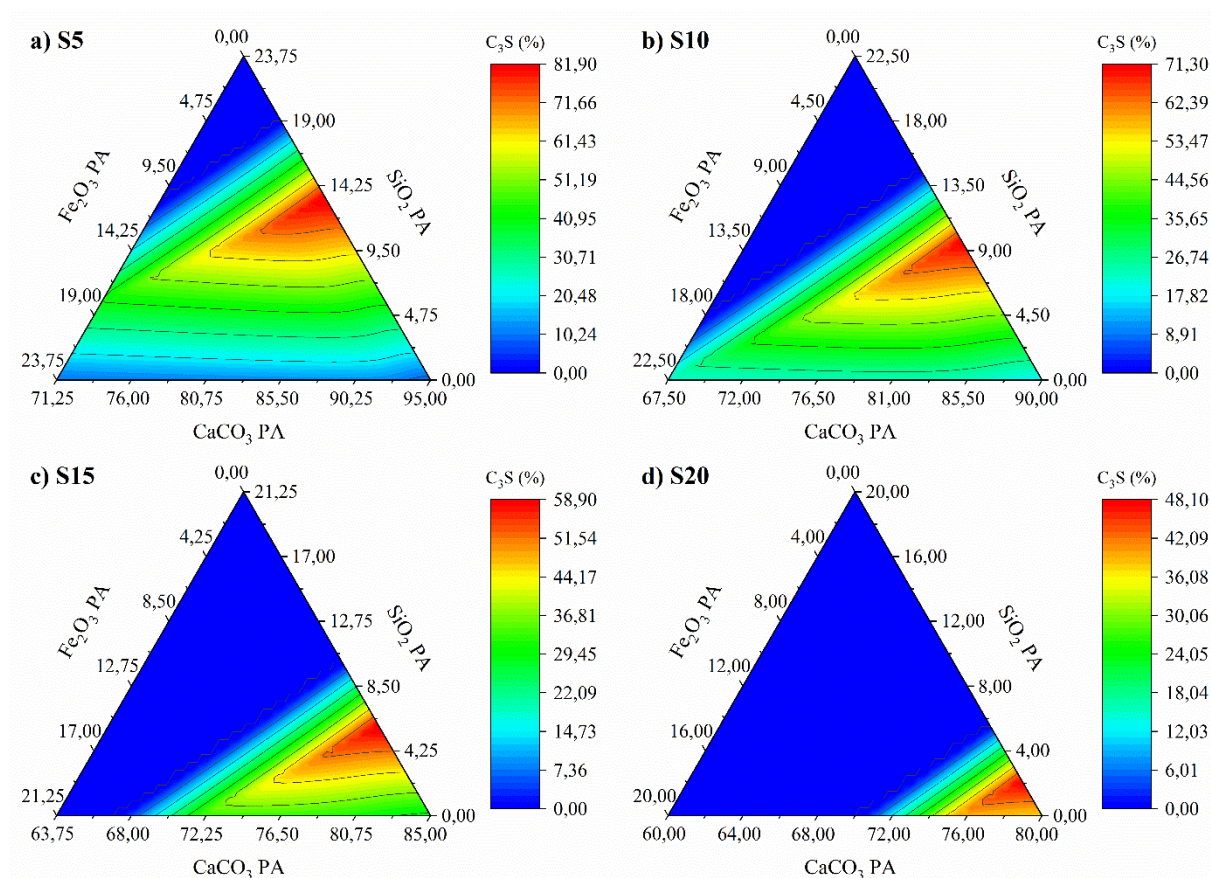
5.1.2 Maximização do teor de C_3S

O C_3S possui elevada reatividade hidráulica e é o principal responsável pelo desenvolvimento da resistência à compressão até 28 dias de hidratação (HEWLETT; LISKA, 2017). Estudos anteriores incorporando 8% de SFCC como matéria-prima residual na produção de clínquer mostraram uma redução de cerca de 30% na resistência à compressão quando comparado à pasta de CPC (LIN et al., 2017). A análise qualitativa de DRX realizada pelos autores também indicou que a intensidade dos picos atribuídos ao C_3S nas amostras de referência foi aproximadamente o dobro da do clínquer SFCC (LIN et al., 2017).

Embora a reatividade potencial do clínquer seja influenciada pelos tipos de materiais utilizados na farinha, um método de dosagem adequado pode otimizar a composição do clínquer independentemente das fontes de matéria-prima. Isso é possível porque a modelagem termodinâmica considera o efeito de elementos minoritários de todas as matérias-primas. Enquanto investigações anteriores sobre o coprocessamento de SFCC empregavam matérias-primas naturais, o presente estudo

se concentra na dosagem de matérias-primas de pureza analítica para isolar os efeitos das impurezas do SFCC. Nesse contexto, a primeira etapa do método de dosagem proposto neste estudo buscou maximizar o teor de C_3S , visando otimizar a reatividade do clínquer e a resistência à compressão do material do cimento quando hidratado. A Figura 8 apresenta os teores de C_3S calculados por modelagem termodinâmica. Todas as imagens foram geradas no software OriginPro 2020 após tratamento e limpeza dos dados.

Figura 8. Resultados da simulação de modelagem termodinâmica mostrando faixas de composição das farinhas em função da formação de C_3S após clinquerização a 1450 °C. As simulações são apresentadas considerando o teor de SFCC coprocessado na farinha crua, onde a) 5% SFCC, b) 10% SFCC, c) 15% SFCC e d) 20% SFCC, respectivamente. PA significa reagente de pureza analítica.



Os diagramas são pseudoternários porque indicam as três matérias-primas complementares ao SFCC. Desse modo, a soma completa 100% ao adicionar na farinha o teor de SFCC coprocessado. Aumentar o teor de SFCC reduz a quantidade de C_3S porque o resíduo é um aluminossilicato e carece de Ca disponível para formar silicatos de cálcio. No entanto, o método mapeia as possíveis combinações de matérias-primas suplementares e indica o ponto de máxima formação de C_3S . Os

resultados evidenciam que a otimização da dosagem permite a produção de clínquer contendo mais C_3S (81,9%) em relação a pesquisas anteriores, que chegaram a 67,2% e 52,5% ao coprocessar 3,5% (AL-DHAMRI; MELGHIT, 2010) e 4,0% (LIN et al., 2017) de SFCC, respectivamente.

A Tabela 7 apresenta a composição da farinha crua para os cenários de máxima formação de C_3S . A otimização prevê um clínquer com aproximadamente 50% de C_3S , mesmo quando 20% de SFCC é coprocessado na farinha. O fator de saturação de CaO (FSC) e o módulo de sílica (MS) tendem para os limites usuais da produção de PC, que são 93 a 98 e 2,2 a 3,3, respectivamente (HEWLETT; LISKA, 2017). O reagente de óxido de ferro adicional (Fe_2O_3 PA) foi otimizado para zero, pois o sistema maximizou o teor de $CaCO_3$ visando atingir cálcio suficiente para o desenvolvimento do C_3S . No entanto, o sistema ainda contém ferro proveniente do SFCC, que contribui para a formação da ferrita (C_4AF). Esta minimização do ferro resulta na maximização do módulo de alumina (MA, relação Al_2O_3/Fe_2O_3).

Tabela 7. Dosagem das matérias-primas (wt.%), módulos químicos da farinha crua e emissões de CO_2 por decarbonatação (desconsiderando queima de combustíveis) para as formulações de clínquer contendo SFCC otimizadas por modelagem termodinâmica.

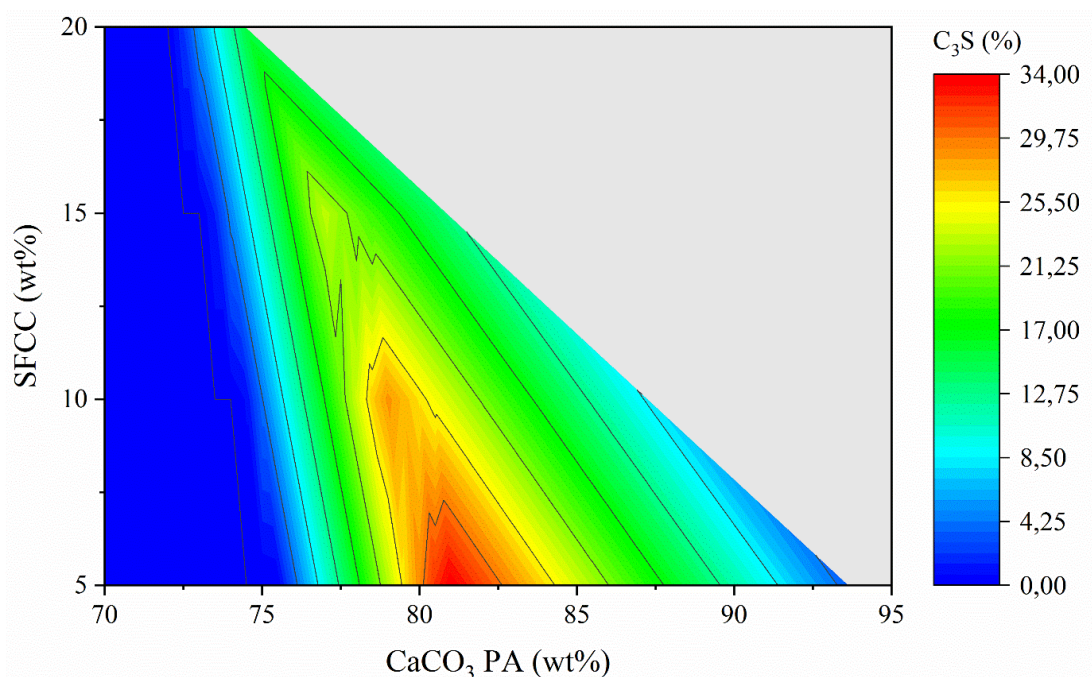
Amostra	SFCC	$CaCO_3$ PA	SiO_2 PA	Fe_2O_3 PA	C_3S max	FSC	MS	MA	Emissões de CO_2 (kg/t de clínquer)
S5	5,00	81,50	13,50	0,00	82%	97	6,6	27,4	543,0
S10	10,00	80,50	9,50	0,00	71%	98	3,1	31,8	532,9
S15	15,00	79,00	6,00	0,00	59%	96	2,0	33,6	517,9
S20	20,00	78,00	2,00	0,00	48%	97	1,3	34,6	508,1

FSC: Fator de saturação de CaO; MS: Módulo de sílica; MA: Módulo de alumina.

O MA está relacionado com a razão C_3A/C_4AF no clínquer (HEWLETT; LISKA, 2017). Um MA alto aumenta a viscosidade da fase fundida durante a clinquerização, retardando a conversão dos silicatos e a formação de C_3S (ZHANG et al., 2022b). Por outro lado, o aumento do teor de ferro na farinha permite temperaturas de clinquerização mais baixas, otimizando o C_3S e limitando o teor de C_2S (ELAKNESWARAN et al., 2019). Lin et al. (2017) relacionaram a reduzida reatividade do clínquer preparado com SFCC ao elevado teor de aluminato tricálcico (19%). É válido ressaltar que o tipo de matéria-prima utilizada no estudo pode ter influenciado a estabilidade do C_3A em detrimento de outras fases. No entanto, o MA elevado (até 35) pode ter contribuído para maximizar o teor de C_3A no clínquer. Nesse contexto, o método de dosagem proposto foi adaptado ajustando o MA para 1,6 a fim de regular o teor de C_3A e otimizar as condições para a formação de C_3S . O valor foi definido

com base na faixa usual para CPC, que varia entre 1,4 e 2,2 (HEWLETT; LISK, 2017). A Figura 9 mostra o diagrama correspondente aos sistemas com o MA fixo em 1,6. Como o SFCC é a única fonte de alumina, o teor de Fe_2O_3 PA foi fixado para cada teor do resíduo. A zona de formação de C_3S diminuiu à medida que o teor de SFCC aumentou, como consequência da depleção de CaCO_3 no sistema. Com isso, o limite de substituição parcial do SFCC nas farinhas é definido pelo teor mínimo de C_3S requerido para a aplicação. Por exemplo, para o clínquer Portland com pelo menos 50% de C_3S , o teor de SFCC coprocessado pode chegar a 15% (Tabela 8).

Figura 9. Diagrama para identificação da dosagem da farinha com máxima formação de C_3S após clinquerização a 1450 °C e com módulo de alumina fixado em 1,6. A área cinza corresponde à região onde o C_3S não é formado.



A Tabela 8 apresenta a composição das farinhas para a produção dos clínques com teores maximizados de C_3S e MA fixado em 1,6. Os módulos químicos são adequados para as faixas recomendadas para o PC (HEWLETT; LISK, 2017). A modelagem termodinâmica permitiu dosar clínquer mais sustentáveis, otimizar a composição da matéria-prima, aprimorar o teor de C_3S e reduzir o teor de CO_2 emitido pelas matérias-primas. Al-Dhamri e Melghit (2010) coprocessaram 3,5% de SFCC e 86,8% de calcário para produzir um clínquer com 67,2% de C_3S . Lin et al. (2017) usaram 4% de SFCC e 78,0% de CaCO_3 e obtiveram 52,5% de C_3S . O calcário é a principal matéria-prima responsável pelas emissões de CO_2 durante o processo de clinquerização, volatilizando cerca de 44% de sua massa como este poluente

(DEOLALKAR, 2016; SIMONI et al., 2022). Nesse sentido, as amostras dosadas são potencialmente mais reativas (mais C_3S) e consomem menos $CaCO_3$ que as amostras reportadas na literatura, diminuindo assim as emissões de CO_2 .

Tabela 8. Dosagem das matérias-primas (wt.%), módulos químicos da farinha crua e emissões de CO_2 por decarbonatação (desconsiderando queima de combustíveis) para as formulações de clínquer contendo SFCC otimizadas por modelagem termodinâmica e fixando o MA em 1,6.

Amostra	SFCC	$CaCO_3$ PA	SiO_2 PA	Fe_2O_3 PA	C_3S max.	FSC	MS	MA	Emissões de CO_2 (kg/t de clínquer)
S5F	5,00	81,00	12,62	1,38	80%	99	4,0	1,6	537,9
S10F	10,00	79,00	8,23	2,77	66%	100	1,8	1,6	517,8
S15F	15,00	77,00	3,85	4,15	52%	100	1,0	1,6	498,3
S20F	20,00	74,46	0,00	5,54	33%	97	0,7	1,6	474,2

FSC: Fator de saturação de CaO ; MS: Módulo de sílica; MA: Módulo de alumina.

A Tabela 9 indica a composição dos clínqueres após a simulação de resfriamento, apresentando tanto aqueles com MA variando livremente (> 27), quanto os com MA fixo em 1,6. O teor de C_3S é um pouco maior quando comparado ao das Tabela 7 e Tabela 8, pois a simulação de resfriamento de Scheil-Gulliver demonstra que a falta de equilíbrio promovida pelo resfriamento rápido permite que mais C_3S seja retido (BARRY; GLASSER, 2000). As sucessivas etapas do cálculo do resfriamento consideram exclusivamente o equilíbrio entre o material fundido remanescente e os sólidos formados a partir de sua solidificação, modificando progressivamente a composição da fase fundida até atingir um ponto eutético (BARRY; GLASSER, 2000).

Tabela 9. Composição prevista do clínquer modelando o aquecimento até $1450\text{ }^{\circ}C$ seguido do resfriamento rápido (método Scheil-Gulliver).

Composição (wt%)	S5	S10	S15	S20	S5F	S10F	S15F	S20F
Ca_3SiO_5	82,62	72,77	60,32	50,22	81,43	67,84	54,25	35,22
$Ca_2SiO_4\ \alpha'$	6,16	8,64	12,52	14,76	4,85	6,49	8,30	10,85
$Ca_2SiO_4\ \alpha$	1,46	0,00	1,04	0,00	0,00	0,00	0,00	5,71
$Ca(Al,Fe)_2O_4$	1,04	1,65	2,85	4,15	0,37	0,37	0,35	0,36
$Ca_2(Al,Fe)_2O_5$	0,19	0,01	0,00	0,00	6,14	10,90	15,59	20,33
$Ca_3(Al,Fe)_2O_6$	2,36	10,43	17,73	24,41	4,12	10,34	16,38	22,11
$Ca_3MgAl_4O_{10}$	1,43	3,38	3,72	3,66	1,14	1,97	2,72	3,32
$Na_2Ca_8Al_6O_{18}$	3,16	0,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$Na_2Ca_3Al_{16}O_{28}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,02	0,00
CaO	0,00	0,64	0,00	0,67	0,66	0,57	0,54	0,00
MgO	0,23	0,04	0,00	0,00	0,26	0,16	0,08	0,00
NiO	0,02	0,09	0,13	0,19	0,12	0,16	0,24	0,30
$Ca_3Ti_2O_7$	0,06	0,15	0,25	0,33	0,07	0,16	0,25	0,32
Fundido	1,26	1,33	1,45	1,62	0,78	0,97	1,24	1,41
$C_4AF + C_3A$	3,59	12,09	20,58	28,56	10,63	21,61	32,32	42,80

Amostras com MA limitado a 1,6 formaram menos C_3S como resultado da diminuição do consumo de $CaCO_3$ na farinha. Esse efeito é mais evidente em níveis mais elevados de SFCC devido ao menor teor de cálcio. Consequentemente, a menor relação Ca/Si levou a um aumento do teor de C_2S (HEWLETT; LISKA, 2017). De acordo com os resultados, até 15% de SFCC pode ser coprocessado na farinha para produzir clínquer Portland convencional com altos teores de C_3S .

Restringir o MA estabilizou o $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$ devido ao aumento do teor de Fe_2O_3 . Na Tabela 9, o C_4AF corresponde à soma de $Ca(Al,Fe)_2O_4$, $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$ e parte de $Ca_3(Al,Fe)_2O_6$ (BALE et al., 2016). Embora não haja limites regulatórios especificamente estabelecidos para o C_4AF , o teor dessa fase costuma variar entre 8 e 13% no clínquer para CPC (HEWLETT; LISKA, 2017) e até 22% no cimento Portland de alto teor de ferrita (HFPC) (DENG et al., 2022). Consequentemente, o coprocessamento de mais de 15% de SFCC seria adequado para sistemas HFPC, nos quais são necessárias propriedades como elevada resistência à abrasão, ao ataque por sulfatos e cloretos, além de reduzir as emissões de CO_2 durante a clínquerização (LV et al., 2023; ZHANG et al., 2021). Ao coprocessar 8% de SFCC no clínquer, Lin et al. (2017) associaram a reduzida resistência à compressão com o elevado teor de C_3A (19%). No presente estudo, embora a modelagem tenha mostrado a quantidade de C_3A incorporada ao teor de $C_3(A,F)$, os resultados indicaram que esse limite não foi ultrapassado mesmo para sistemas dosados com 15% de SFCC. De acordo com a norma europeia (EN 197-1), o limite máximo admissível de C_3A no clínquer é de 9% para o cimento pozolânico resistente ao sulfato (CEM IV) (EN, 2011). A norma brasileira (NBR 16697) não especifica o teor de C_3A para cimentos em geral, mas delimita a 8% o teor em cimentos Portland resistentes a sulfatos (ABNT, 2018). Em contrapartida, a norma americana (ASTM C150-07) permite que esse valor chegue a 15% do clínquer na produção de cimento de alta resistência inicial (tipo III) (ASTM, 2019). Isso implica que até 10% de SFCC (S10F) pode ser coprocessado, atendendo aos requisitos europeus, e até 15% (S15F) de acordo com os padrões americanos e brasileiros. A soma de C_4AF e C_3A aumentou ao fixar o MA à medida que mais Fe_2O_3 foi incorporado ao sistema. No entanto, os valores atendem aos limites usuais (30%) (ASTM, 2019; HEWLETT; LISKA, 2017; KURDOWSKI, 2014) para coprocessamento de até 10% SFCC. Além do teor de C_3A , existem outros fatores determinantes na reatividade do clínquer. A otimização de

sulfatos na produção de cimento pode ajustar os estágios de hidratação mesmo com maiores teores de aluminatos, retardando a reação do C_3A e aprimorando a hidratação do C_3S (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021). Desse modo, a reduzida reatividade do clínquer contendo SFCC de estudos anteriores pode estar associada ao baixo teor de C_3S na amostra e/ou ao ajuste de SO_3 no respectivo cimento.

Outra fase observada foi a $Ca_3MgAl_4O_{10}$ (C_3A_2M), a qual é apontada como um dos primeiros produtos de cristalização do Mg e Al da fase fundida durante o resfriamento (JUNG; SOHN, 2012, 2013). Não foram verificados estudos anteriores relatando a presença de C_3A_2M em amostras experimentais de clínquer e existem algumas incertezas sobre a estabilidade dessa fase como um sólido no clínquer industrial (TAYLOR, 1997). O C_3A_2M foi verificado na modelagem de sistemas $CaO-Al_2O_3-MgO$ (JUNG; SOHN, 2012, 2013) e sintetizado em estudos em escala laboratorial (KAHLENBERG et al., 2019; ZGAMBO et al., 1987), com a taxa de hidratação diretamente associada ao seu grau de cristalinidade. Níveis elevados de SFCC direcionam ao crescimento do teor de C_3A_2M devido à maior disponibilidade de alumina para reagir com o MgO presente no $CaCO_3$ PA (0,29 wt.%). Consequentemente, esse comportamento está associado a uma diminuição do MgO livre. Essa redução é vantajosa, pois a hidratação do MgO é lenta e pode causar expansão deletéria da pasta endurecida através da formação de $Mg(OH)_2$ (HEWLETT; LISKA, 2017). Os teores de MgO estão abaixo do limite requerido para o CP (6,0%) (ASTM, 2019).

A modelagem ainda revelou a formação do aluminato tricálcico ortorrômbico (C_3A-o , $Na_2Ca_8Al_6O_{18}$) (ANDRADE NETO et al., 2022; KIRCHHEIM et al., 2011). Seu teor diminuiu gradualmente à medida que a quantidade de SFCC aumentou e não esteve presente quando o MA foi fixado 1,6. Comparado à forma cúbica, a fase pura do C_3A-o reage mais rapidamente com a gipsita ($CaSO_4.2H_2O$), formando cristais de etringita mais longos e levando a problemas relacionados ao tempo de pega e trabalhabilidade (KIRCHHEIM et al., 2009). O $Na_2Ca_3Al_{16}O_{28}$ é um aluminato de cálcio modificado por sódio. O efeito na hidratação do cimento é desconhecido. Essa fase foi prevista em um estudo prévio apenas em concentrações traço (<0,05) por meio da modelagem termodinâmica do sistema $CaO-Al_2O_3-NaO$ (YU et al., 2020).

A Tabela 9 revela que houve uma diminuição gradual do teor de CaO livre com o aumento do SFCC. Desse modo, o resíduo aprimorou a queimabilidade do clínquer, reduzindo a porcentagem de CaO não combinado. Esse comportamento pode estar relacionado ao aumento do teor de óxido de ferro na farinha crua (HEWLETT; LISKA, 2017). A modelagem termodinâmica indicou que o Ti do SFCC seria estabilizado na forma de $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Essa fase é formada a partir da combinação de perovskita (CaTiO_3) e CaO, cristalizando em sua forma ortorrômbica (LUSQUIÑOS et al., 2001). O $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ e outros tipos de perovskita já foram verificados em cimentos ricos em alumínio (LE SAOUT; IDIR; ROUX, 2019) e sua formação foi associada à interação com o C_4AF (GLOTER et al., 2000; SHARYGIN; SOKOL; VAPNIK, 2008). Ao contrário do titânio, o níquel permanece no clínquer em sua forma de óxido cristalino (NiO). Estudos anteriores mostraram que o Ni adicionado à farinha em até 1,2% não afetou as reações de hidratação do cimento, nem representou risco ambiental por lixiviação da pasta (GINEYS et al., 2011; RACT; ESPINOSA; TENÓRIO, 2003).

A simulação do resfriamento pelo método de Scheil-Gulliver determina a composição após a conversão máxima da fase fundida em sólida durante o resfriamento (HÖKFORS et al., 2015). A fase fundida remanescente após o resfriamento corresponde à fração não cristalina do clínquer (ZAJAC et al., 2020). Aumentar o teor de SFCC implica em um incremento dessa fração não cristalina devido a elementos residuais não combinados quimicamente (Ni, Ti, Na, La, V, P, K, S, Zn e Mn). Níquel (Ni), titânio (Ti) e sódio (Na) exibiram o maior potencial de combinação com fases cristalinas. Por outro lado, lantânio (La), vanádio (V) e fósforo (P) não foram detectados na fração sólida após o resfriamento. A concentração desses elementos no fundido remanescente sugere a sua propensão para se distribuir nas últimas fases a recrystalizar durante o resfriamento, particularmente no C_4AF . Esse comportamento corrobora os achados de Harada et al. (2013), que relataram a concentração de La_2O_3 (3% da farinha crua) nas regiões intersticiais do clínquer, principalmente ao redor do contorno dos grãos de C_3S e C_2S . O coprocessamento de V_2O_5 puro em níveis acima de 0,5% da farinha crua resultou na formação de AlV_2O_6 e CaV_2O_6 (SINYOUNG; KAJITVICHYANUKUL, 2015). Porém, abaixo dessas concentrações de La_2O_3 e V_2O_5 , não foram detectados compostos cristalinos contendo esses elementos. Esse efeito pode explicar a ausência de fases cristalinas contendo esses óxidos nos clínqueres modelados, uma vez que os teores máximos

de La_2O_3 e V_2O_5 na farinha crua (S20F) foram de 0,48% e 0,14%, respectivamente. Consequentemente, são necessários estudos adicionais para explorar o impacto do aumento desses elementos individualmente na farinha crua e mapear sua distribuição nas fases do clínquer. No entanto, os resultados sugerem que a fixação do módulo de alumina em 1,6 aumentou o potencial de combinação de óxidos residuais nas fases cristalinas. Essa característica é essencial para a produção ambientalmente segura de clínquer contendo matérias-primas residuais.

Em comparação com estudos anteriores sobre clínquer Portland contendo SFCC (AL-DHAMRI; MELGHIT, 2010; LIN et al., 2017), a dosagem de farinha crua por modelagem termodinâmica produziu clínqueres potencialmente mais reativos com consumo reduzido de calcário e, portanto, menores emissões de CO_2 . Além dos parâmetros de otimização das matérias-primas, a fixação do módulo de alumina foi essencial para garantir a limitação do C_3A . Amostras com MA definido em 1,6 têm o potencial de serem ambientalmente mais seguras, uma vez que níveis mais altos de elementos minoritários do SFCC podem ser incorporados à fração cristalina do clínquer. Além disso, as amostras dosadas podem produzir clínquer com mais de 50% de C_3S , mesmo quando 15% de SFCC é coprocessado na farinha crua. Embora a pureza das matérias-primas utilizadas com o SFCC possa ter contribuído para a maior estabilização do C_3S no clínquer modelado, os dados relatados neste estudo sugerem que o método de dosagem proposto pode ser aplicado a sistemas contendo fontes alternativas, como calcário natural e argilas. Nesse sentido, o método proposto representa uma estratégia para melhorar a reatividade do clínquer independentemente da pureza das matérias-primas empregadas.

5.1.3 Considerações sobre a fase fundida

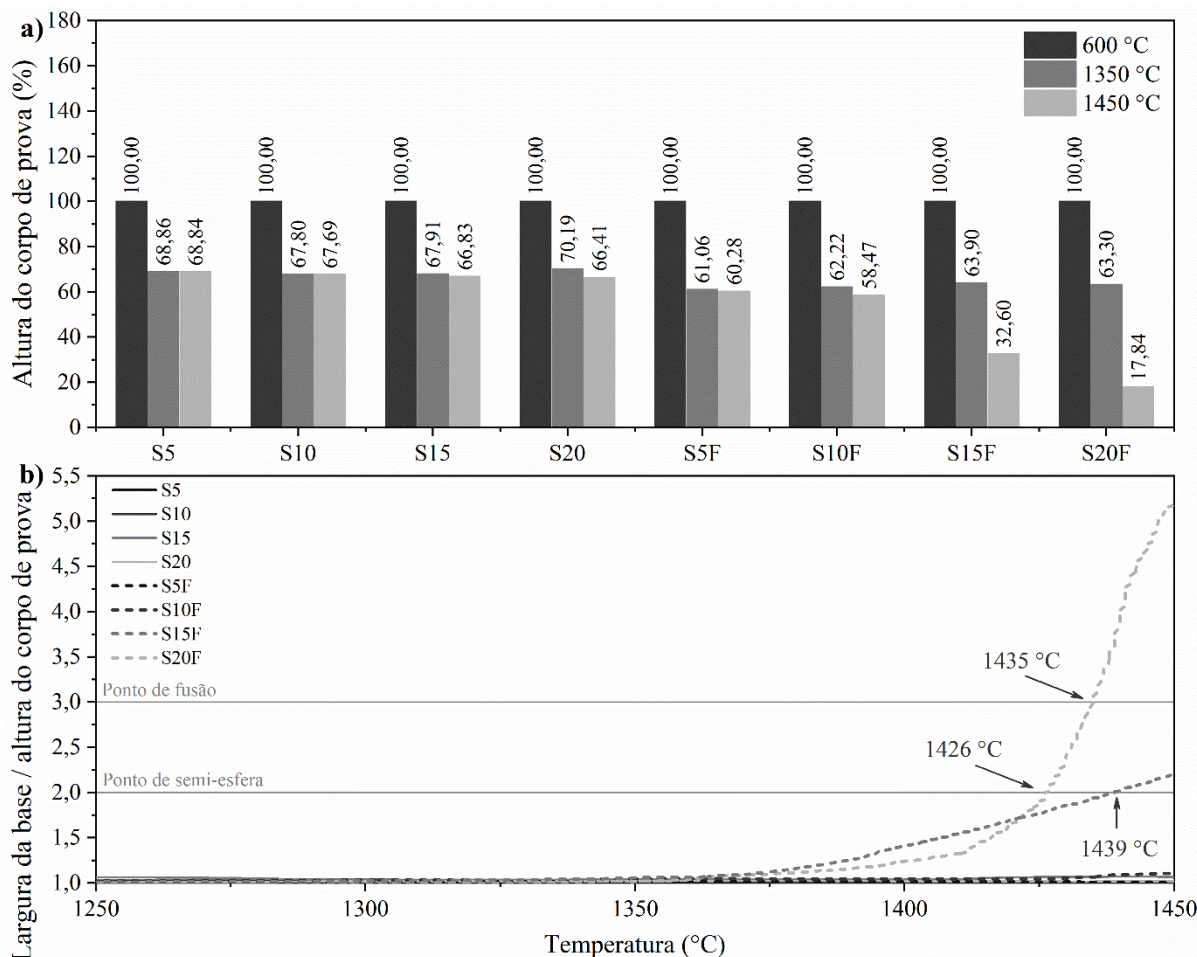
A temperatura de fusão da farinha é um fator importante no processo de clínquerização. Ela está relacionada à formação da fase fundida e interfere na pegajosidade da farinha quente no revestimento interno do forno (HEWLETT; LISKA, 2017). O controle da temperatura de fusão é relevante, pois pode levar a problemas onerosos para a manutenção da infraestrutura do forno. Níveis mais altos de SFCC aumentam os teores de Al_2O_3 e Fe_2O_3 na farinha. Como resultado, a fase fundida, a formação de C_3S e o ponto de fusão são atingidos em temperaturas mais baixas (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011). Nesse sentido, a dosagem de farinhas contendo matérias-primas residuais ricas em alumina precisa garantir os requisitos

mínimos para evitar a fusão da amostra durante a clínquerização. O teste de fusibilidade por microscopia de aquecimento permite simular a produção industrial e verificar a evolução dimensional da amostra durante o aquecimento e resfriamento.

Os resultados da microscopia de aquecimento são geralmente apresentados em termos de altura da amostra. A Figura 10a mostra a altura em temperaturas críticas. Imediatamente antes da descarbonatação do CaCO_3 (600 °C), quando o CO_2 é volatilizado, a amostra reduz entre 30 e 40% a sua altura. Em 1350 °C, inicia-se a formação de C_3S e em 1450 °C, a clínquerização está completa. A diferença entre a altura nessas duas últimas temperaturas é comumente usada como uma indicação do ponto de fusão. No entanto, isso pode ser impreciso, porque outros fatores podem levar ao encolhimento da amostra. Um exemplo seria a decomposição de fases e volatilização de componentes entre 1350 e 1450 °C. A norma DIN 51730 (DIN, 2022) classifica os pontos de meia-esfera e de fusão como as temperaturas nas quais a relação entre a altura e a largura da base do corpo de prova atinge 2 e 3, respectivamente. A Figura 10b apresenta a evolução dessa razão para as amostras dosadas, confirmando que apenas os clínqueres S15F e S20F iniciaram o processo de fusão.

O teor de fase fundida já foi associado à fusão da amostra durante a clínquerização (HEWLETT; LISKA, 2017). Desse modo, seria de se esperar que as amostras fundidas apresentassem os maiores teores de fase líquida dentre os sistemas modelados (Figura 11). No entanto, a amostra S20 tem um teor de fase fundida entre S15F e S20F, mas manteve sua forma durante a análise de microscopia de aquecimento. A correlação entre a viscosidade da fase fundida e o efeito de amolecimento do nódulo de clínquer pode explicar esse comportamento. Estudos anteriores relataram uma relação direta entre a diminuição da viscosidade da fase fundida durante a clínquerização e o aumento da deformação em altas temperaturas, implicando em uma maior taxa de penetração nos poros do revestimento refratário de fornos industriais (SENGUPTA, 2020; TAYLOR, 1997). A temperatura, as variações no MA e a presença de elementos minoritários regem a evolução da viscosidade da fase fundida (SENGUPTA, 2020). Especificamente, fluoretos, cloretos, sulfatos alcalinos e MgO estão associados à diminuição da viscosidade, enquanto álcalis e fósforo promovem o efeito oposto (MUHAMMED; AMIR; SHUKUR, 2009; SENGUPTA, 2020).

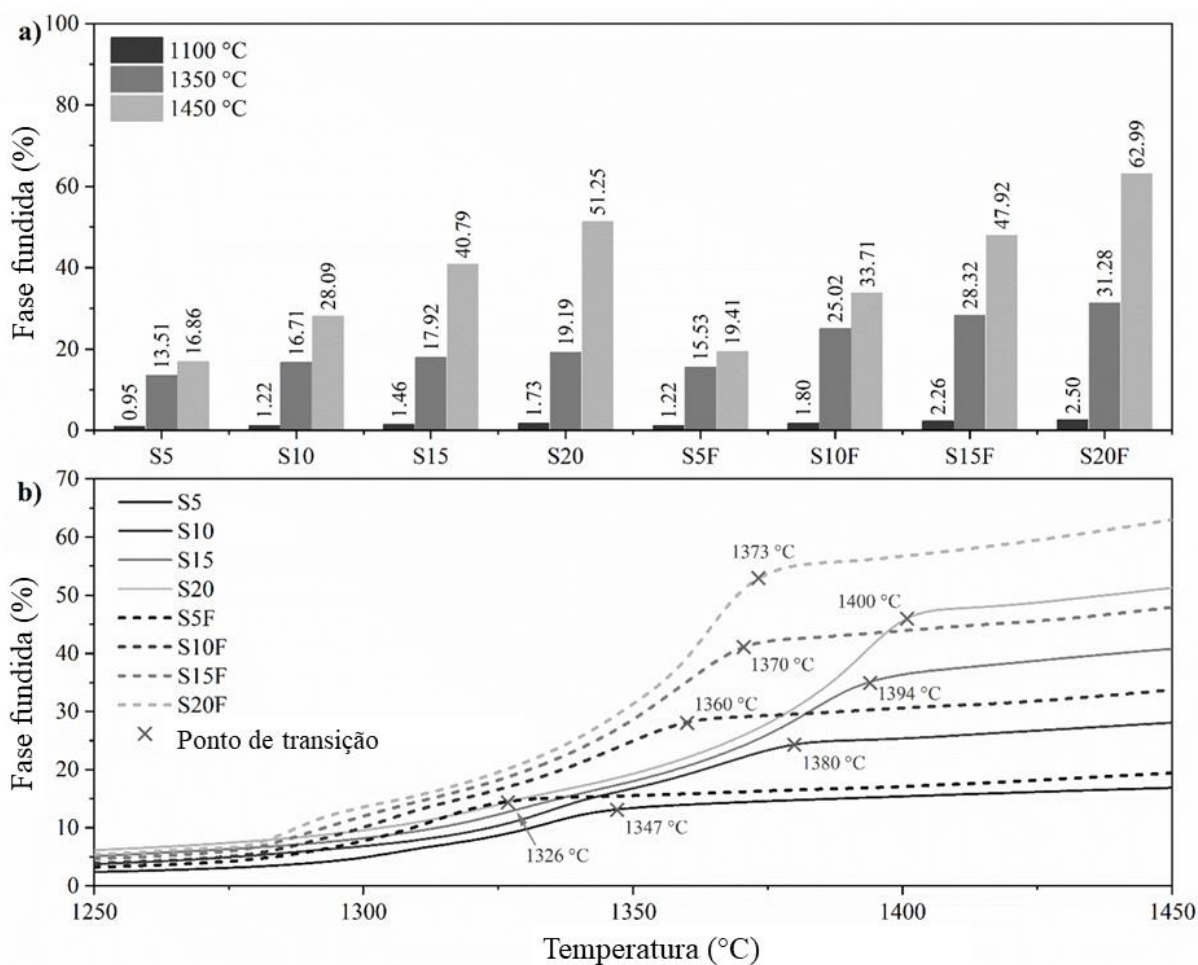
Figura 10. Propriedades da amostra durante o teste de fusibilidade. a) Altura da amostra no início da descarbonatação (600 °C), temperatura de início da formação do C_3S (1350 °C) e temperatura máxima de clinquerização (1450 °C). b) Identificação dos pontos de semiesfera e de fusão dos clínqueres entre 1250 e 1450 °C.



A Figura 11 apresenta a evolução do teor de fase líquida na região próxima à temperatura de clinquerização. Duas zonas principais caracterizam a curva. A princípio, há o crescimento do teor da fração fundida, atingindo ao menos 70% do teor máximo da fase fundida. Em seguida, inicia-se a segunda zona, na qual o teor de fase fundida tende a se estabilizar, variando menos de 30% ao longo da formação dessa fase (BARRY; GLASSER, 2000; BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011). O limite entre as zonas indica o início da formação do C_3S . A distribuição desses pontos concorda com a tendência esperada pelas mudanças no módulo de alumina, que especificam que MA menores aprimoram a queimabilidade da farinha, reduzindo a temperatura de formação do C_3S (HEWLETT; LISKA, 2017; KURDOWSKI, 2014). Portanto, a inflexão na taxa de formação da fase fundida ocorre em temperaturas mais baixas nas amostras com MA limitado a 1,6 (Figura 11). As temperaturas também diferem devido

a outros fatores que interferem no processo. Nessas amostras, o principal fator é o teor de Fe_2O_3 , que atua como um fundente, aumentando a porcentagem de fase fundida (KURDOWSKI, 2014).

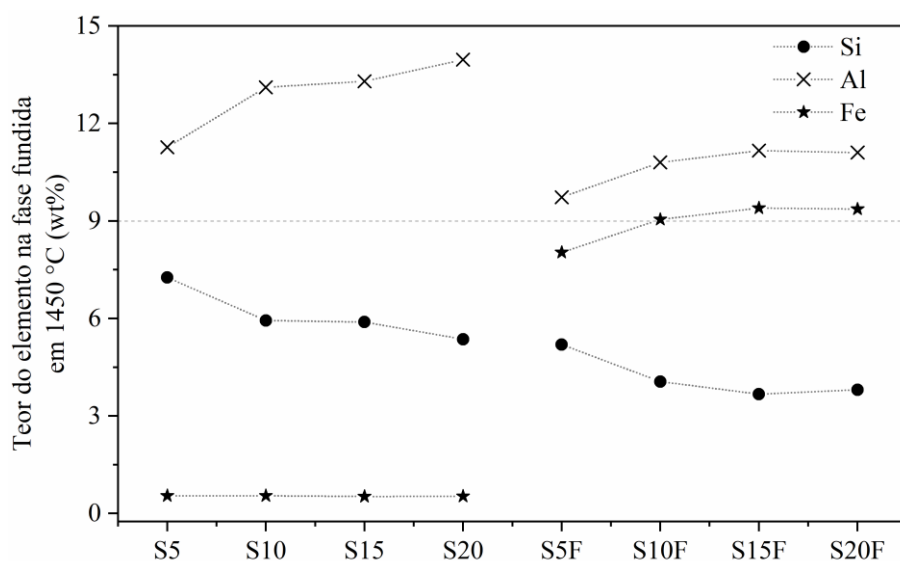
Figura 11. Teor da fase fundida determinado por modelagem termodinâmica. a) após descarbonatação (1100 °C), temperatura de formação do C_3S (1350 °C) e máxima de clinquerização (1450 °C); b) evolução da fase fundida entre 1250 e 1450 °C.



Na zona de estabilização do teor de fase líquida, a viscosidade da fase fundida varia significativamente em função da temperatura. O teor de fundido é crucial para a reação do CaO , que gradualmente se dissolve na fase fundida (HEWLETT; LISKA, 2017). Viscosidades mais baixas aprimoram a mobilidade e a taxa de difusão do CaO , minimizando o tempo de reação e a temperatura para a cristalização do C_3S (HU et al., 2018). O ferro é um mineralizador que aumenta o teor e reduz a viscosidade da fase líquida (HEWLETT; LISKA, 2017). O efeito oposto é atribuído o silício (KURDOWSKI, 2014). A Figura 12 apresenta os teores de Si, Al e Fe modelados na fase líquida na temperatura máxima de clinquerização. A viscosidade da fração fundida é em função do tamanho atômico dos elementos e das forças atuantes entre

eles (KURDOWSKI, 2014). O aumento do teor de SFCC resultou em uma maior concentração de alumínio na fase fundida. Embora o SFCC seja composto de aluminossilicatos, o teor de silício na fase fundida diferiu da tendência do Al. Essa disparidade é atribuída à otimização da dosagem, que reduziu a demanda por SiO_2 PA para maximizar o C_3S (Tabela 7 e Tabela 8). Para as amostras otimizadas (MA fixado em 1,6), a disponibilidade de Al e Si na fase fundida diminuiu, enquanto o teor de ferro aumentou. Dentre essas amostras, os sistemas S15F e S20F iniciaram o processo de fusão (Figura 10), sugerindo que a viscosidade da fase fundida deve ser aumentada para minimizar a deformação em altas temperaturas. Assim, a concentração máxima viável de Fe na fase fundida foi de 9% (S10F), pois esse elemento contribui para a redução da viscosidade e aumento do teor da fase fundida (HEWLETT; LISKA, 2017). Nesse cenário, a redução da viscosidade melhora as reações de nucleação e cristalização do C_3S no C_2S , otimizando as propriedades do clínquer e diminuindo a temperatura de produção.

Figura 12. Teor de Si, Al e Fe na fase fundida a 1450 °C determinado por modelagem termodinâmica. Fração mássica elementar em relação ao teor de fase fundida.



A fusibilidade da farinha crua é um fator crucial na produção do clínquer industrial. A fusão da amostra durante o tratamento térmico pode causar danos irreversíveis aos fornos. A principal preocupação é a fusão do material ao longo do processo e a consequente aderência ao revestimento refratário. Os resultados sugerem que o teor de Fe não deve ultrapassar 9% para garantir uma viscosidade mínima e a taxa de difusão do CaO .

Em geral, o teor de fase fundida do clínquer para o cimento Portland convencional (CP I) na temperatura máxima de produção fica em torno de 22% (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011). Deve-se considerar, no entanto, que esse percentual de referência foi estimado com base em equações simplificadas, como as dos modelos de Dahl (1956) e de Lea (2017). Em comparação com a modelagem termodinâmica, esses métodos tendem a subestimar o teor da fase fundida, uma vez que negligenciam o efeito de elementos menores atuando como fundentes. A associação entre a modelagem e o teste de fusibilidade demonstra que as amostras tendem a fundir quando ultrapassam 40% de fase fundida e o Fe constitui mais de 9% dessa fase. Desse modo, limitar esses parâmetros pode ser um critério para reduzir o risco de fusão da mistura durante a clínquerização.

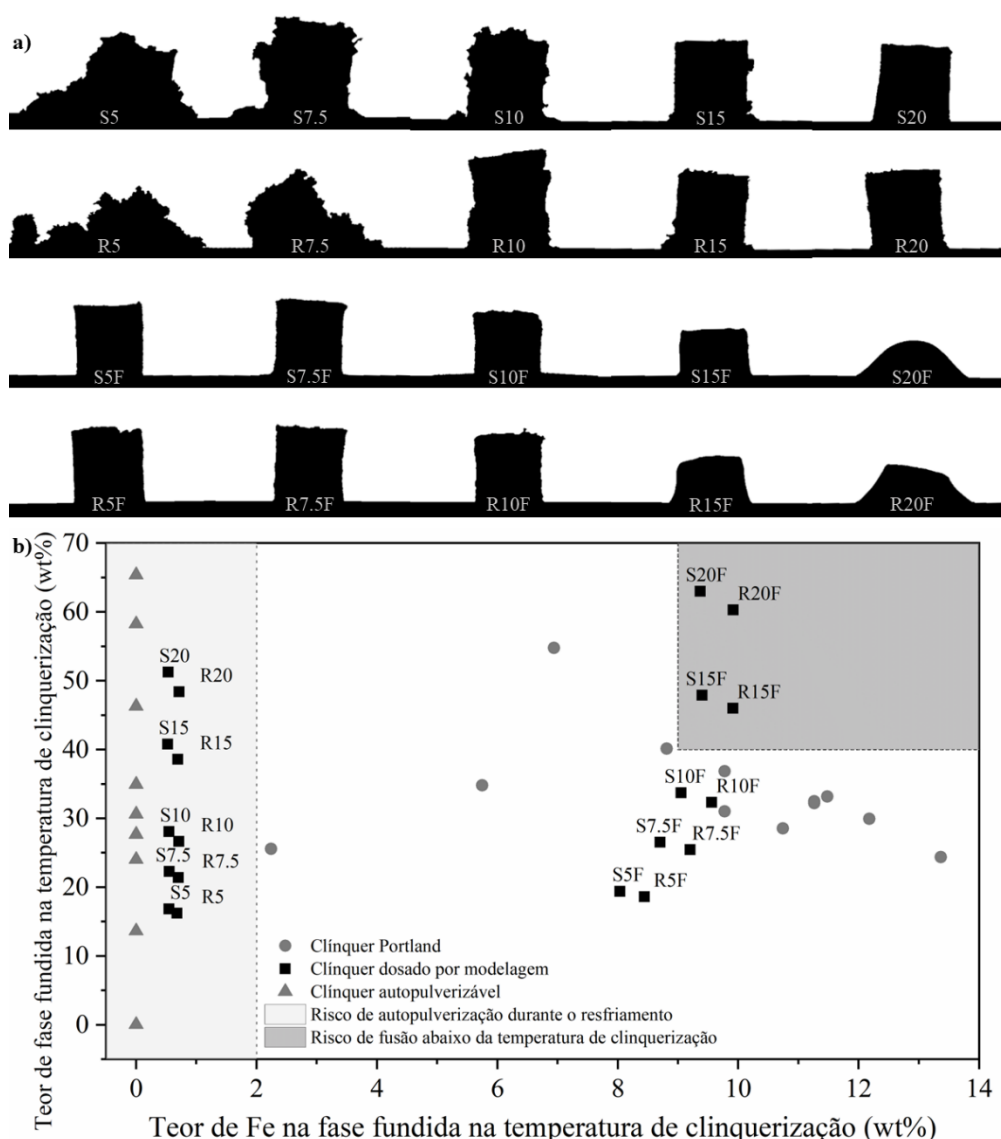
5.1.4 Considerações sobre o resfriamento

O teste de fusibilidade por microscopia de aquecimento analisa a amostra até a temperatura de produção. No entanto, a análise durante o resfriamento também é um fator essencial no estudo do clínquer. Depois de atingir o teor máximo de fase fundida, a amostra é resfriada rapidamente durante a fabricação. Esse processo garante a estabilidade do C_3S , que não será reconvertido em C_2S e CaO (HEWLETT; LISKA, 2017). Além disso, a fase fundida é solidificada principalmente na forma de C_3A e C_4AF , com menores teores de C_3S , C_2S e outros compostos (KURDOWSKI, 2014). Durante o resfriamento, a amostra pode mudar de forma e volume. A Figura 13a apresenta os clínqueres após a microscopia de aquecimento até 1450 °C e resfriamento até 200 °C.

As amostras da primeira etapa de dosagem ($MA > 27$) se autopulverizaram após o resfriamento. Convencionalmente, busca-se evitar esse comportamento na produção industrial, uma vez que ele está principalmente relacionado à formação de fases deletérias no clínquer. Por exemplo, a formação de silicato dicálcico gama (γ - Ca_2SiO_4). No entanto, a autopulverização é desejada para alguns tipos de cimento a fim de reduzir os custos e as emissões de CO_2 associadas à moagem do clínquer. Essa propriedade geralmente é obtida alterando o volume das fases durante o resfriamento, seja formando novos compostos ou estabilizando polimorfos de maior volume (LV et al., 2022). A modelagem termodinâmica não indicou a formação de fases reconhecidamente expansivas (Tabela 9), como C_2S γ ou rankinita ($Ca_3Si_2O_7$) (HOU et al., 2020). Essas fases são comumente promovidas para autopulverização e

o banco de dados do software abrange a sua formação (BALE et al., 2016). Entretanto, deve-se considerar que a elevada viscosidade da fração fundida interfere na mobilidade iônica e na estabilização dos silicatos durante o resfriamento.

Figura 13. Parâmetros para predição da fusão da amostra abaixo da temperatura de clinquerização ou autopulverização durante o resfriamento. a) Forma das amostras após o ensaio de fusibilidade até 1450 °C seguido do resfriamento até 200 °C. b) Relação entre o teor de ferro na fase fundida e a quantidade de fundido a 1450 °C por modelagem termodinâmica. Validação das zonas de risco com base em clínqueres autopulverizáveis e Portland da literatura (DE LA TORRE et al., 2007; HER et al., 2022; HÖKFORS et al., 2015; LI et al., 2021; LV et al., 2022; MORSLI et al., 2007; TANG et al., 2022; VELISSARIOU et al., 2019).



A Figura 13 também mostra um conjunto de amostras de referência preparadas com reagentes de pureza analítica (R5, R7.5, R10, R15, R20, R5F, R7.5F, R10F, R15F e R20F), com o objetivo de isolar o efeito das impurezas do SFCC (La, V, Ni,

Ti, Na e P). No entanto, o comportamento das referências e dos clínqueres contendo SFCC coprocessados são essencialmente idênticos. Isso demonstra que a pulverização está associada a um fator comum entre as amostras. A pulverização de amostras com MA livre ainda precisa ser compreendida e pode estar relacionada a mudanças na viscosidade da fase fundida.

Embora os resultados não permitam definir a causa da autopulverização, a existência de áreas de maior risco é evidenciada na Figura 13b. As condições limitantes determinadas nas etapas de dosagem anteriores delimitaram as áreas de risco de autopulverização durante o resfriamento e fusão durante a clinquerização. A delimitação dessas zonas foi validada através da modelagem de dados experimentais de clínqueres autopulverizáveis (LV et al., 2022) e Portland (DE LA TORRE et al., 2007; HER et al., 2022; HÖKFORS et al., 2015; LI et al., 2021; MORSLI et al., 2007; TANG et al., 2022; VELISSARIOU et al., 2019) de estudos anteriores.

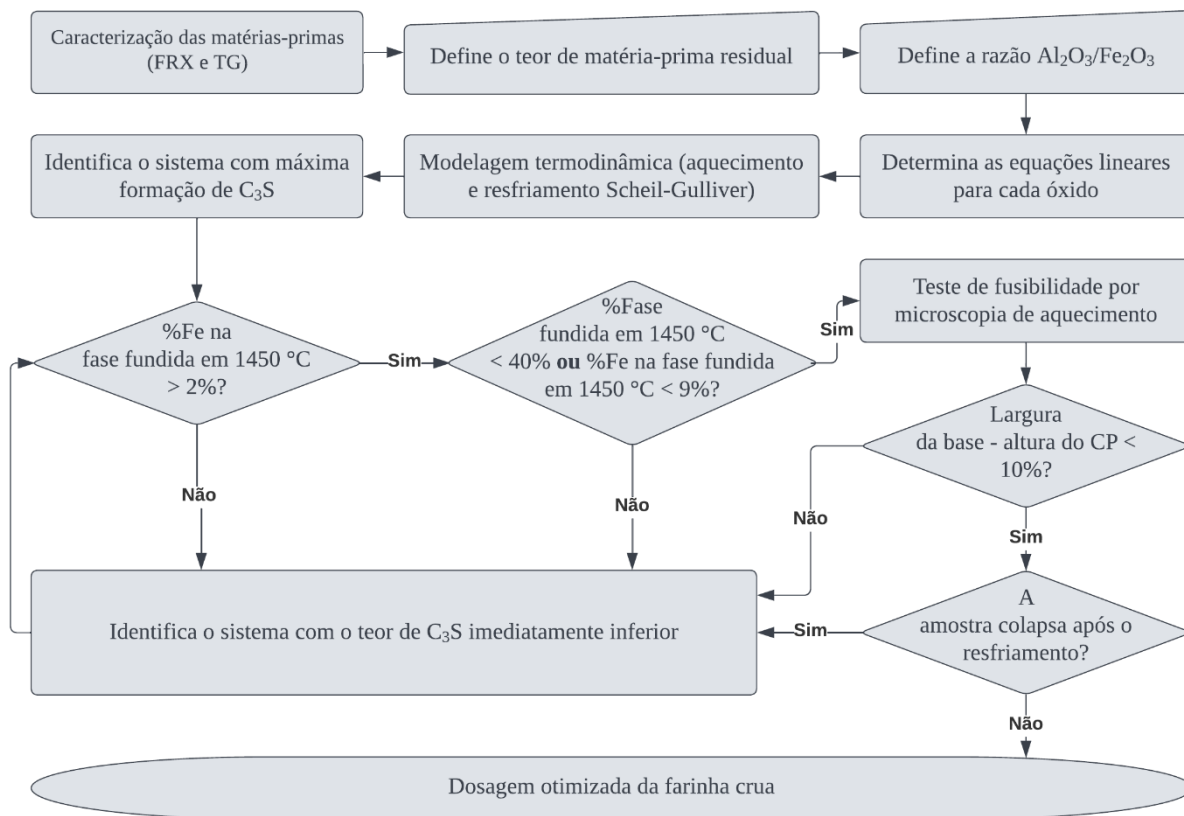
O teor de Fe na fração fundida interfere na viscosidade e na mobilidade dos compostos, aumentando a possibilidade de autopulverização no resfriamento quando abaixo de 2% e de fusão abaixo da temperatura de clinquerização quando acima de 9%. No entanto, o limite de 9% de Fe na fase líquida só promoveu a fusão da amostra quando associado a um teor de líquido acima de 40%.

5.1.5 Estrutura do método de dosagem das farinhas

A Figura 14 resume o fluxograma do método de dosagem de farinhas desenvolvido neste estudo. As etapas foram formuladas de acordo com o estudo de caso do SFCC, mas a estrutura pode ser aplicada a outras matérias-primas alternativas ricas em alumínio. A aplicação a outros sistemas é adequada uma vez que os fatores são considerados em função da composição de óxidos. A delimitação do método para o coprocessamento de materiais ricos em alumina ocorreu devido à etapa de fixação do MA. A utilização de materiais à base de outros elementos pode ter diferentes implicações nos módulos químicos e na formação de fases. Nesse sentido, novas investigações podem ser realizadas para definir a abordagem de cálculo adequada considerando as características químicas de outros tipos de matérias-primas. Conforme evidenciado na Figura 13, os parâmetros delimitados corroboram com amostras experimentais da literatura. O sistema de validação foi limitado devido à disponibilidade de publicações revisadas por pares detalhando

informações completas sobre a composição química e mineralógica das farinhas cruas e evolução da temperatura durante a clinquerização.

Figura 14. Fluxograma do método de dosagem de farinha crua para clínquer Portland utilizando modelagem termodinâmica e coprocessamento de matérias-primas residuais aluminosas.



O método inicia com a caracterização química das matérias-primas, seguida da determinação do teor de matéria-prima alternativa a ser coprocessada. Na indústria, essa definição pode ser baseada no volume de produção de cimento e na quantidade de matéria-prima residual gerada a uma distância razoável da fábrica. O módulo de alumina é então definido e as equações de entrada são determinadas de acordo com as Equações 6 e 7 deste estudo. Em seguida, a modelagem termodinâmica simula o aquecimento e resfriamento do sistema. As saídas são filtradas com base no teor de C_3S , quantidade de fase fundida e teor de ferro na fração fundida na temperatura máxima de clinquerização. A composição otimizada das farinhas é então avaliada por microscopia de aquecimento para certificar que a amostra não atingirá o ponto de fusão antes da clinquerização e que não se pulverizará durante o resfriamento. Dessa forma, o método permite definir uma composição otimizada de farinha crua,

maximizando o teor de resíduo coprocessado na produção de clínquer e garantindo a reatividade do cimento.

As principais limitações do método estão associadas à técnica aplicada para determinar a composição de óxidos do resíduo. Neste estudo, o FRX foi usado com uma ampla gama de óxidos e em uma pastilha prensada de material puro. No entanto, diversos fatores podem contribuir para a diminuição da precisão da análise química, incluindo preparo inadequado da amostra, coleta de amostras não representativas, variações nas técnicas de preparo (pó solto, pastilha prensada, fundido etc.), grau de diluição, o limite de detecção e os desafios relacionados à calibração de equipamentos (BECKHOFF et al., 2006). Esses erros sistemáticos introduzem incertezas experimentais que podem potencialmente levar a estimativas imprecisas de impurezas residuais, comprometendo a precisão da modelagem preditiva.

Um segundo fator limitante é o banco de dados do programa de modelagem. O conjunto de fases disponíveis atendeu às exigências do método para o clínquer Portland, mas o sistema pode ser melhorado considerando a formação dos polimorfos do C_3S e o β - C_2S . Para o coprocessamento de resíduos aluminosos, seria relevante modelar sistemas de dosagem de cimento sulfoaluminato de cálcio. Isso ainda é inviável utilizando o FactSage porque as bases de dados precisam considerar a formação de fases essenciais desse cimento, como a ye'elimita.

Estudos futuros podem explorar questões essenciais sobre os efeitos do ferro, buscando uma melhor compreensão sobre a estabilização das soluções de cálcio aluminoferrita, mudanças na viscosidade da fase fundida e no volume das fases ao longo das simulações. É importante ressaltar que a modelagem termodinâmica não pretende substituir as técnicas experimentais, mas atuar como uma ferramenta adicional, otimizando decisões e concentrando esforços em questões relevantes. Essas respostas podem trazer soluções importantes para o processo industrial e otimizar a produção de cimentos mais sustentáveis.

5.1.6 Conclusões parciais do capítulo

O método proposto otimizou a composição das farinhas, promovendo clínqueres com mais C_3S (potencialmente mais reativos) e limitando o teor de C_3A em conformidade com as normas europeias EN 197-1 (9%) e americana ASTM C150-07 (15%). O consumo de calcário foi menor em comparação com estudos anteriores

sobre clínquer Portland contendo SFCC, reduzindo as emissões de CO₂ relacionadas à decomposição do material.

As amostras dosadas podem produzir clínquer com mais de 50% de C₃S, mesmo quando 15% de SFCC foi coprocessado na farinha crua. A modelagem termodinâmica permitiu dosar clínqueres com maior teor de SFCC combinado quimicamente. Essa característica é essencial para a produção ambientalmente segura de clínquer contendo matérias-primas residuais.

Considerando os resultados da modelagem e do teste de fusibilidade, demonstrou-se que os clínquer tendem a fundir quando ultrapassam o teor de 40% de fase fundida e o Fe constitui mais de 9% dessa fase. Dessa forma, limitar esses parâmetros pode ser um critério para reduzir o risco de fusão da mistura durante a clinquerização, reduzindo os custos de manutenção e aprimorando a vida útil dos fornos industriais.

Embora o mecanismo de autopulverização de algumas amostras ainda não seja totalmente compreendido, esse comportamento parece estar relacionado a elevadas viscosidades e teores de Fe abaixo de 2% na fase fundida na temperatura de clinquerização (1450 °C).

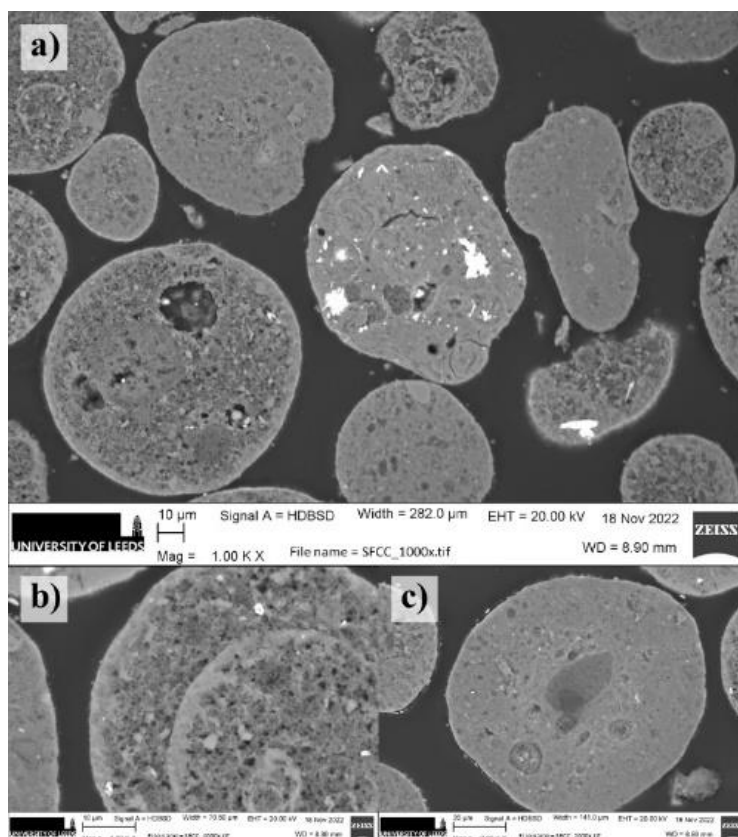
A otimização da combinação química das impurezas do resíduo, a maximização da reatividade do cimento, a redução do consumo de calcário e argila naturais e a destinação adequada do SFCC são implicações positivas do método proposto para a dosagem do clínquer. Essa abordagem demonstra o potencial de produção de cimentos mais sustentáveis, minimizando a necessidade de uso de recursos naturais.

5.2 ETAPA 2 – EFEITO DO SFCC E SUAS IMPUREZAS SOBRE A ESTABILIDADE DAS FASES DO CLÍNQUER

5.2.1 Caracterização das matérias-primas

A Figura 15 apresenta a microscopia do SFCC. O material consiste em grãos esféricos com diâmetro entre 30 e 90 μm . A zeólita do tipo Y foi previamente reportada como partículas esféricas com estrutura mesoporosa aberta interligada com a superfície externa (SU et al., 2000; VARGAS et al., 2018). As imagens do SFCC são consistentes com essa caracterização (Figura 15b), no entanto, observa-se também o progresso da densificação dos poros (Figura 15c). Nesse processo, elementos minoritários oriundos do petróleo (ex. Fe, Ni, V e Ti) preenchem os vazios da zeólita, diminuindo a sua atividade catalítica (BUURMANS et al., 2013; CHEN; TSENG; HSU, 2004). Essa característica, portanto, é usualmente verificada nas partículas de SFCC, apresentando também inclusões com elevadas concentrações de um único elemento, como observado nas regiões em branco na microscopia (Figura 15a).

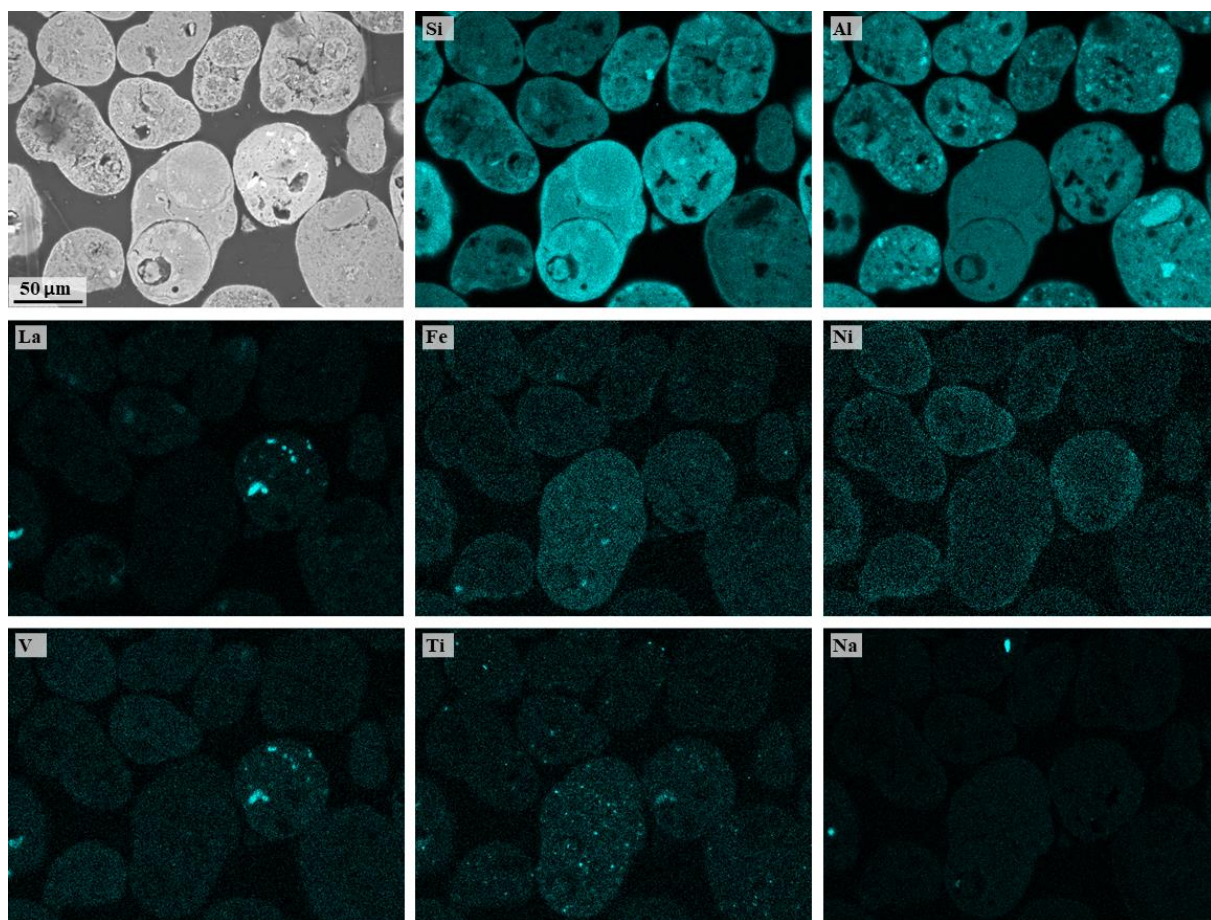
Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura do SFCC.



O mapeamento da superfície das partículas de SFCC (Figura 16) indica as regiões de concentração dos elementos constituintes da zeólita e das impurezas

incorporadas após o craqueamento catalítico em leito fluidizado. As partículas de SFCC apresentam elevada concentração de silício e alumínio. Esse comportamento é compatível com as composições química e mineralógica (seção 5.1.1), nas quais os óxidos desses elementos somavam cerca de 90% do SFCC e a principal fase cristalina constituinte foi a zeólita Y desaluminada. A elevada concentração de Si na zeólita corrobora a quantificação da zeólita desaluminada no sistema (DRX/Rietveld).

Figura 16. Mapeamento elemental por MEV-EDS do Si, Al, La, Fe, Ni, V, Ti e Na na superfície dos grãos de SFCC.



Ferro, níquel e titânio apresentam-se amplamente distribuídos nas partículas de SFCC. Por outro lado, o lantânio, vanádio e sódio tendem a se concentrar nos poros de maior abertura. Esse efeito evidencia a importância da amostragem durante a caracterização do resíduo, de modo que a amostra seja adequadamente representativa.

A Tabela 10 indica os dados relacionados à distribuição de partículas das matérias-primas utilizadas na produção das farinhas. O SFCC e o Al_2O_3 PA foram beneficiados por moagem, a fim de atingirem $D_{50\%}$ abaixo de 45 µm e ter as suas

interações otimizadas durante as reações na clínquerização. Os gráficos das distribuições de frequência e frequência acumulada das partículas podem ser verificados no Apêndice deste documento.

Tabela 10. Diâmetros específicos das matérias-primas baseados em volume.

Material	D _{10%} (μm)	D _{50%} (μm)	D _{90%} (μm)	D _[3,2] (μm)	D _[4,3] (μm)
CaCO ₃ PA	1,56	7,47	15,20	3,74	8,11
SiO ₂ PA	11,25	94,30	291,50	24,30	227,50
Fe ₂ O ₃ PA	0,56	7,48	31,17	1,70	12,17
Al ₂ O ₃ PA	68,19	517,51	946,67	114,06	505,67
Al ₂ O ₃ PA moído	11,47	39,87	261,34	20,38	109,78
SFCC <i>in natura</i>	60,62	104,00	182,80	96,20	114,60
SFCC moído	2,02	28,12	72,74	4,67	47,08

5.2.2 Análise termogravimétrica, análise termogravimétrica derivada e calorimetria de varredura diferencial (TG, DTG e DSC)

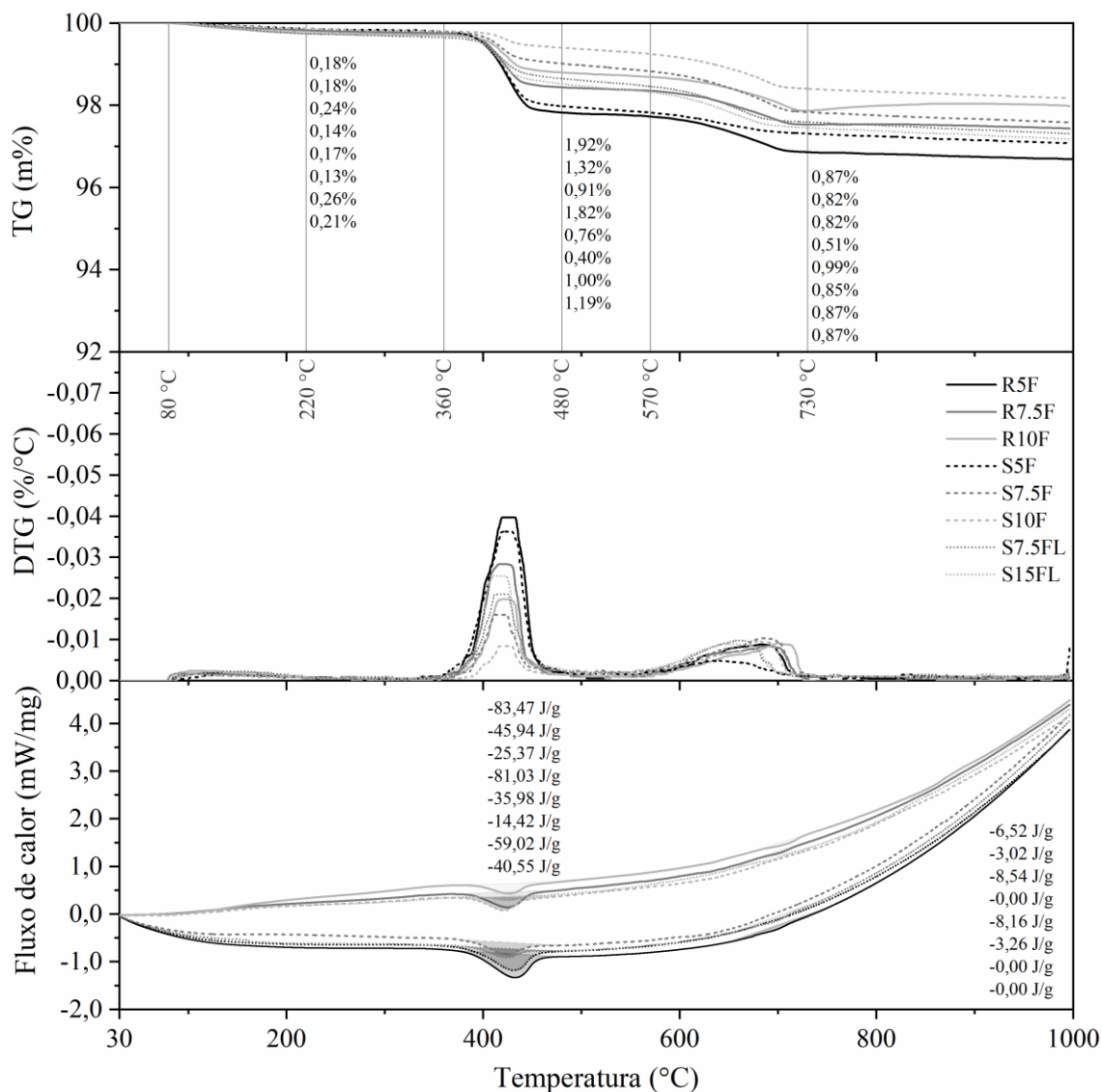
A Figura 17 apresenta os resultados de TG/DTG/DSC dos clínqueres sintetizados em laboratório. As amostras foram nomeadas SiF, onde i indica o teor de SFCC coprocessado na farinha crua e F indica que o MA foi fixado em 1,6. As amostras foram produzidas em 1450 °C e dois sistemas adicionais foram sintetizados a 1360 °C (indicados com a letra L no fim do nome). As amostras de referência são indicadas com a letra R.

As análises termogravimétricas foram realizadas a fim de verificar uma possível hidratação ou carbonatação das fases do clínquer. Em teoria, a perda de massa ao longo das análises deveria ser nula, pois o material foi produzido em temperaturas acima de 1000 °C. No entanto, observa-se uma variação de massa de no máximo 3%. As perdas de massa estão associadas principalmente à liberação de água livre entre 80 e 200 °C e à desidroxilação do hidróxido de cálcio entre 360 e 480 °C. Esse último, é resultado do início da hidratação do clínquer durante o manuseio das amostras e execução do experimento. Por exemplo, o CaO livre é um composto altamente reativo e hidrata quando exposto a ambientes com umidade relativa superior a 10% (DUBINA; WADSÖ; PLANK, 2011).

A perda de massa por desidroxilação também é coerente com o comportamento esperado diante da composição de fases do clínquer modelada (Tabela 9). Ou seja, as amostras com maior teor de C₃S e CaO são as mais susceptíveis à hidratação e

formação de Ca(OH)_2 durante o manuseio. O grau de desidroxilação diminuiu acompanhando a tendência do teor de C_3S esperado.

Figura 17. Análises termogravimétricas e calorimetria de varredura diferencial dos clínques. a) TG, b) DTG e c) DSC.

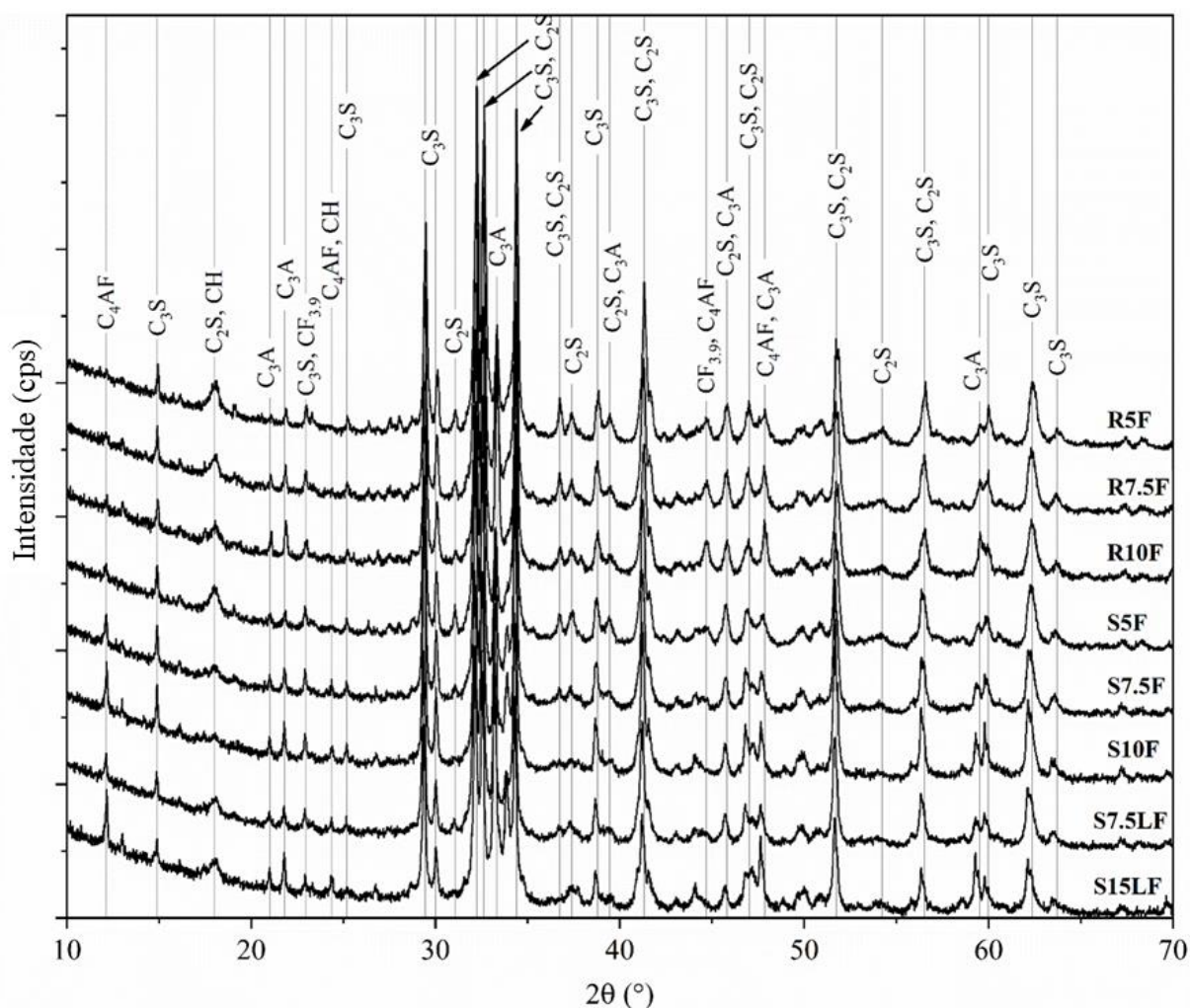


5.2.3 Difractometria de raios X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld

A Figura 18 apresenta as curvas de DRX dos clínques sintetizados. Os clínques foram constituídos de C_3S , C_2S , C_3A e ferritas (C_4AF e $\text{CF}_{3,9}$). As fases identificadas foram coerentes com a modelagem termodinâmica. Além disso, também foram verificados picos associados à presença de Ca(OH)_2 , corroborando os resultados das análises termogravimétricas, que evidenciaram um pequeno grau de hidratação das amostras durante o manuseio.

A Figura 19 indica uma ampliação das curvas, visando identificar o efeito da composição das farinhas sobre o polimorfismo do C_3S no clínquer. A análise qualitativa evidenciou a predominância do polimorfo monoclinico C_3S M1. Esse mineral possui um pico mais pronunciado em $29,4^\circ$, atingindo ao menos 70% da intensidade do pico principal do C_3S ($32,1^\circ$). Embora o polimorfo romboédrico (C_3S R) também possua essa característica, a diferença entre as fases foi verificada com base no ajuste da largura dos picos em $32,6^\circ$ e $51,7^\circ$, que apresentam uma configuração com picos secundários.

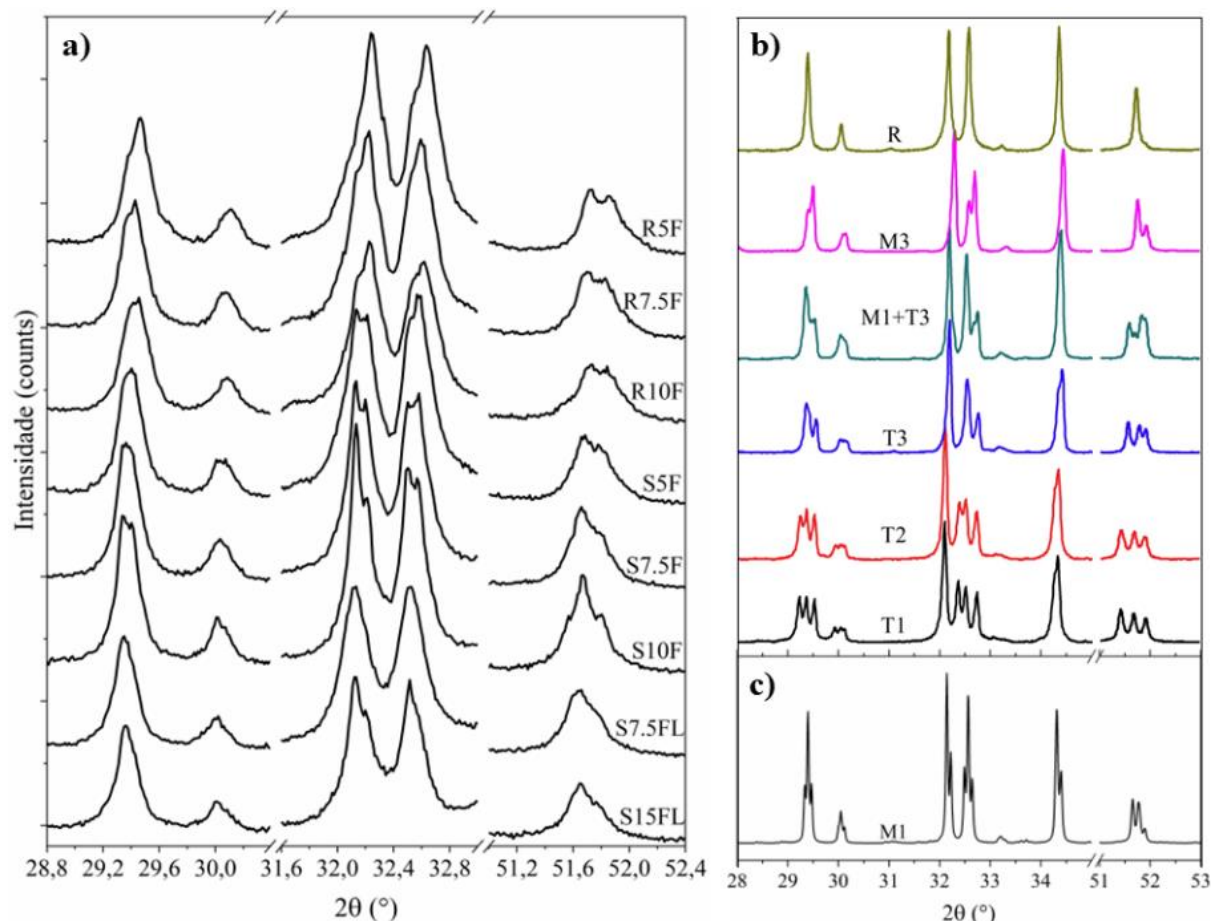
Figura 18. Difratometria de raios X dos clínques.



A análise qualitativa apontou ainda a possível presença de C_3S M3 nas amostras de referência, verificada pela diminuição da intensidade relativa dos picos em $29,4^\circ$ e $32,6^\circ$ (planos cristalográficos hkl 422 e 224, respectivamente), combinada ao deslocamento assimétrico do pico para ângulos maiores e formação de um ombro na lateral de menor ângulo. A modificação da temperatura máxima de clínquerização de

1450 °C para 1360 °C (S7.5FL e S15FL) também alterou a configuração dos polimorfos, sugerindo a presença da fase triclínica C_3S T3. Esse efeito promoveu a diminuição da intensidade do pico em 30° e a assimetria da sobreposição de picos em 32,6° para ângulos menores, formando um ombro na lateral de maior ângulo.

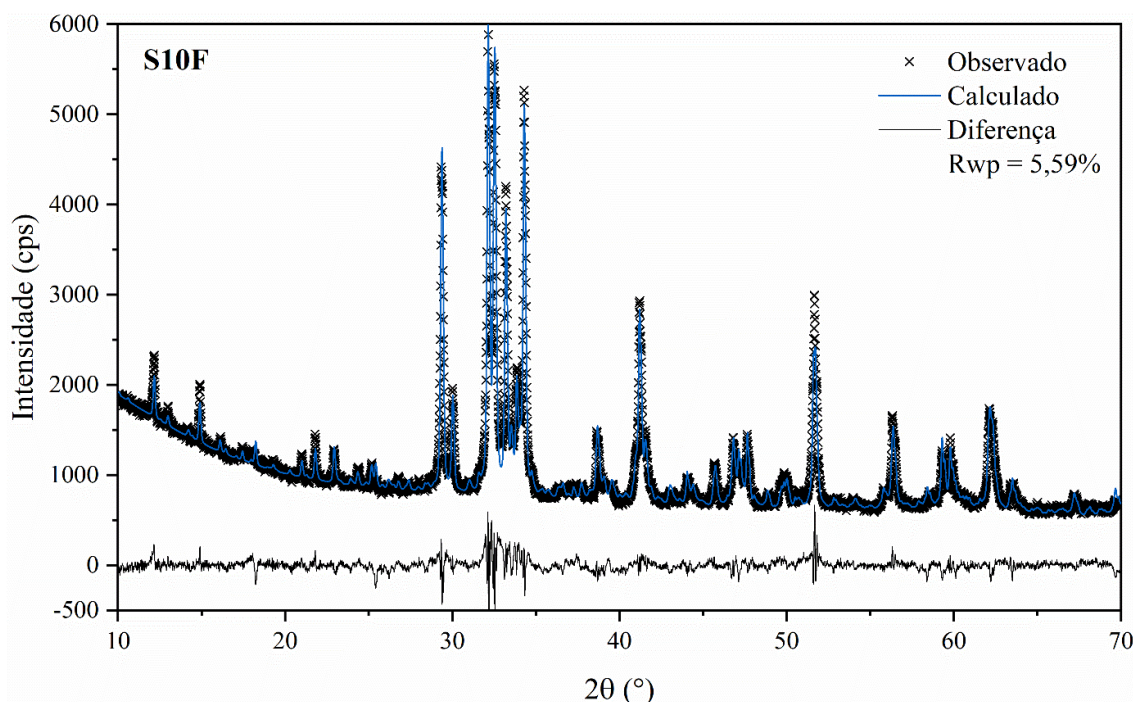
Figura 19. Ampliação da faixa de identificação dos polimorfos do C_3S . b) e c) padrões dos polimorfos identificados na literatura para o C_3S R, M3, M1+T3, T2 e T1 (REN; ZHANG; YE, 2017) e C_3S M1 (DE NOIRFONTAINE et al., 2012).



As fases identificadas na análise qualitativa foram então processadas para a quantificação dos minerais aplicando o método de Rietveld. A Figura 20 exemplifica o grau de ajuste das curvas após o refinamento para a amostra S10F. A qualidade da análise quantitativa é demonstrada pela sobreposição entre o difratograma observado (experimental) e o calculado. O método aponta ainda a medida Rwp, que indica o erro associado à quantificação (MATOS et al., 2022a).

O polimorfo C_3S M1 foi a fase majoritária observada em todas as amostras, pois apresenta maior estabilidade química em condições ambientes (HEWLETT; LISKA, 2017) e por ter a sua formação favorecida na presença de impurezas, observadas mesmo nas matérias-primas PA a partir da análise de FRX.

Figura 20. Exemplo de ajuste da curva na análise quantitativa pelo método de Rietveld.



Por outro lado, foi observada a formação adicional do polimorfo C_3S M3 nas amostras de referência. Esse comportamento indica que a presença do SFCC influencia na reatividade dos compostos silicatos produzidos após o resfriamento devido à interferência de impurezas encontradas no SFCC, tais como lantânio, titânio e níquel. Um comportamento semelhante ocorreu nas amostras de baixa temperatura (1360 °C) nas quais uma fração complementar de T3 foi formada.

Ao comparar as amostras R7.5F, S7.5F e S7.5FL, é possível verificar o efeito das impurezas do SFCC e da temperatura. O teor de C_3S foi de 75,85 para 74,80 e 72,92. Os resultados sugerem que adicionar SFCC diminuiu o teor de C_3S em 1% (variação absoluta), mas considerando o erro inerente às análises, esses valores podem ser estatisticamente iguais (PRITULA; SMRC~OK; BAUMGARTNER, 2003).

A diferença no teor de C_4AF é intensificada ainda pelo teor elevado de $CF_{3.9}$ observado nas referências. A formação dessa última ainda não é completamente compreendida. Inicialmente, foi levantada a hipótese da depleção de alumina disponível no sistema para formação do C_4AF . Esse fator seria atribuído ao erro na pesagem dos reagentes. No entanto, foi realizada a análise de FRX dos clínques para verificação da razão Al_2O_3/Fe_2O_3 (Tabela 11). Os valores estão coerentes com a dosagem (1,6) variando dentro da margem de erro do experimento. Nesse sentido, o motivo da formação do $CF_{3.9}$ nas amostras de referência permanece desconhecido.

Tabela 11. Composição de óxidos dos clínqueres (wt%).

Óxidos (%)	R5	R7.5	R10	S5	S7.5	S10	S7.5L	S15L
CaO	72,243 ± 0,051	70,898 ± 0,050	69,220 ± 0,049	72,700 ± 0,052	70,762 ± 0,050	69,705 ± 0,050	70,854 ± 0,051	68,737 ± 0,050
SiO ₂	20,734 ± 0,043	19,692 ± 0,042	19,073 ± 0,041	20,133 ± 0,042	19,623 ± 0,042	18,834 ± 0,041	19,324 ± 0,043	15,262 ± 0,038
Al ₂ O ₃	3,454 ± 0,018	5,057 ± 0,022	6,660 ± 0,025	3,551 ± 0,019	5,094 ± 0,022	6,154 ± 0,024	5,047 ± 0,023	8,643 ± 0,029
Fe ₂ O ₃	2,055 ± 0,006	2,904 ± 0,007	3,603 ± 0,007	2,082 ± 0,006	3,006 ± 0,007	3,717 ± 0,008	3,090 ± 0,007	5,377 ± 0,009
MgO	0,957 ± 0,010	0,910 ± 0,009	0,937 ± 0,009	0,711 ± 0,008	0,491 ± 0,007	0,394 ± 0,007	0,537 ± 0,008	0,390 ± 0,007
SrO	0,275 ± 0,001	0,264 ± 0,001	0,255 ± 0,001	0,282 ± 0,001	0,269 ± 0,001	0,263 ± 0,001	0,273 ± 0,001	0,247 ± 0,001
P ₂ O ₅	0,114 ± 0,003	0,109 ± 0,003	0,094 ± 0,003	0,142 ± 0,004	0,146 ± 0,004	0,165 ± 0,004	0,148 ± 0,004	0,190 ± 0,004
Na ₂ O	0,029 ± 0,005	0,029 ± 0,005	n.d.	n.d.	0,072 ± 0,006	0,079 ± 0,006	0,141 ± 0,007	0,145 ± 0,007
Cr ₂ O ₃	0,014 ± 0,001	0,019 ± 0,001	0,032 ± 0,001	0,015 ± 0,001	0,022 ± 0,001	0,042 ± 0,001	0,045 ± 0,002	0,074 ± 0,002
SO ₃	0,093 ± 0,002	0,085 ± 0,002	0,088 ± 0,002	0,062 ± 0,002	0,055 ± 0,002	0,039 ± 0,002	0,057 ± 0,002	0,060 ± 0,002
MnO	0,015 ± 0,001	0,015 ± 0,001	0,015 ± 0,001	0,012 ± 0,001	0,012 ± 0,001	0,013 ± 0,001	0,014 ± 0,001	0,017 ± 0,001
La ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0,160 ± 0,007	0,227 ± 0,007	0,302 ± 0,008	0,230 ± 0,007	0,437 ± 0,009
ZrO ₂	75 ± 30 ppm	82 ± 30 ppm	100 ± 12 ppm	81 ± 31 ppm	85 ± 30 ppm	84 ± 26 ppm	110 ± 31 ppm	79 ± 31 ppm
NiO	60 ± 5 ppm	69 ± 5 ppm	104 ± 5 ppm	534 ± 8 ppm	749 ± 9 ppm	999 ± 10 ppm	832 ± 9 ppm	1460 ± 12 ppm
CuO	31 ± 4 ppm	26 ± 4 ppm	30 ± 4 ppm	30 ± 4 ppm	31 ± 4 ppm	49 ± 4 ppm	39 ± 4 ppm	66 ± 4 ppm
V ₂ O ₅	n.d.	n.d.	n.d.	467 ± 24 ppm	680 ± 26 ppm	933 ± 29 ppm	675 ± 26 ppm	1300 ± 33 ppm
TiO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	380 ± 25 ppm	595 ± 27 ppm	685 ± 29 ppm	597 ± 29 ppm	979 ± 33 ppm
K ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	43 ± 8 ppm	52 ± 8 ppm	110 ± 9 ppm	189 ± 10 ppm
ZnO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	19 ± 3 ppm	21 ± 3 ppm	34 ± 4 ppm	52 ± 4 ppm
Sb ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	81 ± 11 ppm	n.d.	98 ± 12 ppm
MoO ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	23 ± 2 ppm	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	1,68	1,74	1,85	1,71	1,69	1,66	1,63	1,61

n.d.: Não detectado; ppm: Partes por milhão.

O teor de C₃A + C₄AF aumentou com a incorporação do SFCC. Esse comportamento é coerente com composição de óxidos do resíduo, que contém elevados teores de Al₂O₃. Os resultados sugerem que mudar a temperatura de produção de 1450 °C (S7.5F) para 1360 °C (S7.5FL) não alterou o expressivamente o teor de C₃A. Os valores foram similares entre as amostras porque a formação

dessa fase depende fundamentalmente do resfriamento e não da temperatura máxima de clinquerização. Uma tendência similar foi observada para o C₄AF, fase que também resulta do resfriamento da fração fundida.

O coprocessamento de 15% de SFCC na farinha foi limitado no estudo de dosagem (Etapa 1) em razão da fusão da amostra durante o ensaio de fusibilidade. Por esse motivo, a síntese da amostra foi testada abaixo da temperatura de amolecimento da amostra, porém acima do ponto de formação do C₃S. A quantificação de fases evidencia que o ajuste foi bem-sucedido, tendo resultado em um clínquer com aproximadamente 60% de C₃S mesmo com uma diminuição de 90 °C na temperatura de clinquerização. Deve-se considerar, no entanto, que o teor de C₃A ultrapassou os limites usuais para o clínquer Portland convencional, demandando cautela na dosagem do teor de SO₃ como retardador de pega.

Tabela 12. Quantificação das fases do clínquer pelo método de Rietveld.

Fase (%)	R5F	R7.5F	R10F	S5F	S7.5F	S10F	S7.5FL	S15FL
C ₃ S T3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12,28 (0,31)	11,98 (0,28)
C ₃ S M1	72,03 (0,49)	67,72 (0,59)	60,36 (0,64)	78,34 (0,41)	74,80 (0,29)	73,47 (0,24)	60,64 (0,35)	47,74 (0,31)
C ₃ S M3	7,03 (0,40)	8,13 (0,51)	12,12 (0,58)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C ₂ S α'	5,91 (0,27)	6,04 (0,24)	5,07 (0,22)	6,69 (0,30)	5,80 (0,24)	3,71 (0,20)	8,43 (0,25)	5,13 (0,26)
C ₃ A	7,03 (0,15)	10,66 (0,15)	16,38 (0,15)	7,26 (0,16)	10,72 (0,14)	13,08 (0,12)	9,97 (0,13)	19,85 (0,16)
C ₄ AF	3,31 (0,16)	3,00 (0,13)	2,56 (0,13)	4,26 (0,15)	6,41 (0,12)	8,19 (0,11)	6,28 (0,12)	12,21 (0,14)
Ca(OH) ₂	3,22 (0,10)	2,60 (0,08)	2,12 (0,07)	3,45 (0,10)	2,27 (0,07)	1,55 (0,06)	2,40 (0,07)	3,10 (0,08)
CF _{3,9}	1,48 (0,22)	1,86 (0,19)	1,40 (0,18)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Rwp (%)	10,30	8,12	6,91	10,23	6,95	5,59	6,48	5,36

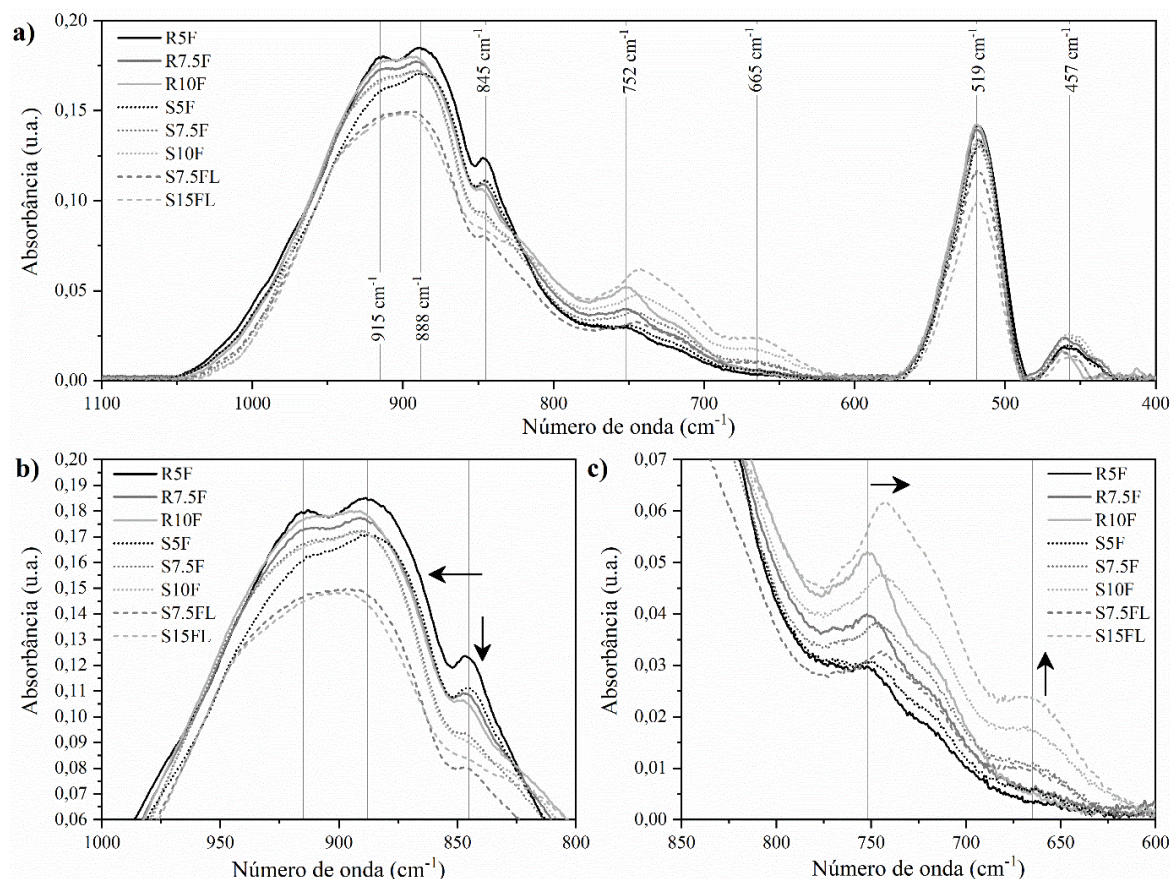
5.2.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 21 apresenta os espectros de FTIR das amostras e uma ampliação das principais alterações nas bandas de acordo com a composição do clínquer. As ligações detectáveis nas estruturas cristalinas do C₃S e C₂S correspondem às ligações covalentes do tipo Si-O presentes no íon silicato, SiO₄⁻ (MISHRA; FLATT; HEINZ, 2013). Nesse sentido, foram observadas bandas correspondentes à vibração de alongamento da ligação Si-O e de flexão angular da estrutura O-Si-O (Tabela 13).

A estrutura cristalina do C₃A consiste em íons de Ca e anéis de Al₆O₁₈, nos quais os átomos de Al e O estão ligados covalentemente. As ligações verificáveis nessa fase são do tipo Al-O, classificadas como anelar (Al-O^{anel}) quando o oxigênio está inserido no anel e apical (Al-O^{apical}) quando o O está nas terminações do anel, sendo

conectado ao Al (SARKAR; MITRA, 2018). Dessa forma, as bandas detectáveis por FTIR são associadas à vibração de alongamento da ligação Al–O e de flexão angular das estruturas Al–O–Al e O–Al–O (Tabela 13) (MISHRA et al., 2014).

Figura 21. Espectros de absorvância das amostras de clínquer contendo SFCC coprocessado e de referência.



O C₄AF é uma solução sólida sem estequiometria fixa e, portanto, não há uma definição precisa sobre as posições espectrais das bandas de absorvância. Fernández-Carrasco et al. (2012) reportaram que uma parte significativa das bandas de absorvância do C₄AF estão distribuídas na faixa entre 600 e 800 cm⁻¹ e são atribuídas à vibração de alongamento ν_1 do (Fe,Al)O₄⁵⁻.

A análise dos espectros de FTIR corrobora os resultados da quantificação de fases por DRX/Rietveld. Para todos os sistemas é possível identificar bandas pronunciadas atribuídas à presença dos silicatos (C₃S e C₂S) em 915, 888, 845 e 519 cm⁻¹ referentes à vibração de alongamento do Si–O e de flexão angular do O–Si–O (Tabela 13). O coprocessamento do SFCC promoveu um deslocamento das bandas principais para números de onda inferiores, criando uma assimetria e intensificando a banda em 888 cm⁻¹. Esse comportamento pode estar relacionado ao esgotamento do

polimorfo C₃S M3. Para os sistemas produzidos a 1360 °C (S7.5L e S15L), a intensidade foi reduzida em razão da diminuição do teor de SiO₂ no clínquer. Além disso, verificou-se uma ampliação da base dessas bandas, o que pode ser associado à formação do polimorfo triclinico do C₃S (C₃S T3).

Tabela 13. Posições espectrais das bandas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de amostras de clínquer e atribuição de picos vibracionais de acordo com a literatura.

Nº de onda (cm ⁻¹) experimental	Nº de onda (cm ⁻¹) referência	Atribuição	Fase associada	Referência
915	950	ν_1 Si–O vibração de alongamento	C ₃ S e C ₂ S	(MISHRA; FLATT; HEINZ, 2013)
888	890–955	ν_3 Si–O vibração de alongamento	C ₃ S e C ₂ S	(FERNÁNDEZ-CARRASCO et al., 2012)
845	840	Si–O vibração de alongamento	C ₂ S	(FERNÁNDEZ-CARRASCO et al., 2012)
752	739	Al–O vibração de alongamento (tetraedros condensados de AlO ₄)	C ₃ A	(FERNÁNDEZ-CARRASCO et al., 2012; REYES et al., 2013)
	720	ν_1 Al–O e Fe–O vibração de alongamento (tetraedros condensados de AlO ₄ e FeO ₄)	C ₃ A e C ₄ AF	(FERNÁNDEZ-CARRASCO et al., 2012)
665	680	Al–O e Fe–O vibração de alongamento (octaedros condensados de AlO ₆ e FeO ₆)	C ₃ A e C ₄ AF	(FERNÁNDEZ-CARRASCO et al., 2012; NAGAO et al., 2020)
	670	Al–O–Al vibração de flexão angular	C ₃ A	(REYES et al., 2013)
519	500; 521.	ν_2 O–Si–O vibração de flexão angular	C ₃ S e C ₂ S	(FERNÁNDEZ-CARRASCO et al., 2012; MISHRA; FLATT; HEINZ, 2013)
457	450	ν_4 O–Si–O vibração de flexão angular	C ₃ S	(FERNÁNDEZ-CARRASCO et al., 2012)
	450	Al–O vibração de alongamento (octaedros condensados de AlO ₆)	C ₃ A	

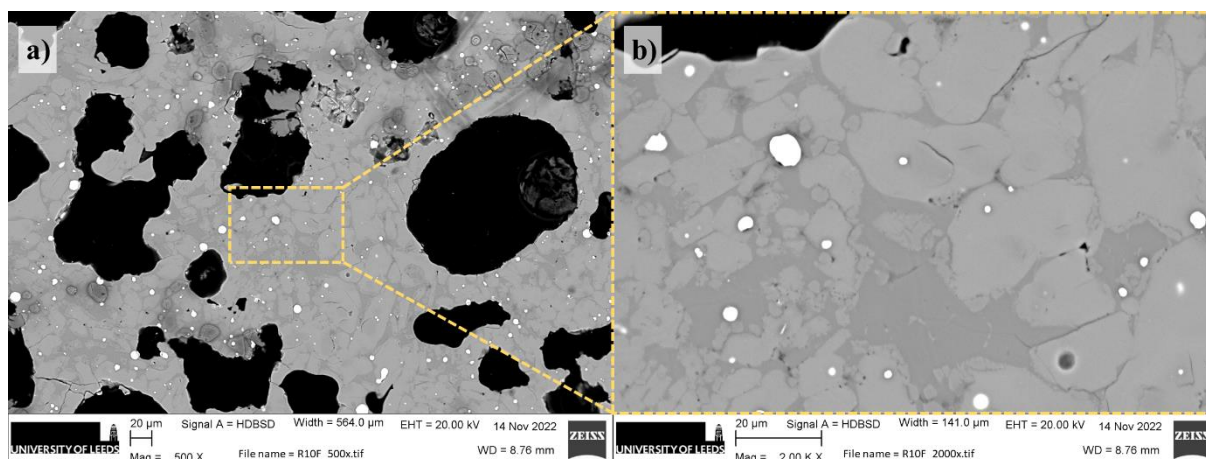
As bandas em 720 e 665 cm⁻¹ estão principalmente associadas à presença de C₄AF. Nesse sentido, é possível verificar a falha na formação do C₄AF nas amostras de referência (Figura 21c) baseado na intensificação dessas bandas nos sistemas contendo SFCC. Esses resultados evidenciam também o destaque do clínquer S15FL, que conforme o DRX/Rietveld formou 32% de C₃A+C₄AF.

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (MEV e EDS)

A Figura 22 apresenta a microscopia do clínquer R10F. É possível observar o desenvolvimento adequado dos silicatos, caracterizados pelas áreas destacadas em cinza claro. Embora o sistema R10F tenha um elevado teor de alumina, as imagens

evidenciam uma elevada densidade de silicatos na região mapeada. O C_3S é amplamente reportado como grãos de contornos angulares (CAMPBELL, 1999). Sua área em geral reflete diretamente o tempo de residência na temperatura de clinquerização, sendo maior para tempos prolongados. Comportamento análogo ocorre para o C_2S , no entanto, a forma dos seus cristais tende a ser arredondada (CAMPBELL, 1999).

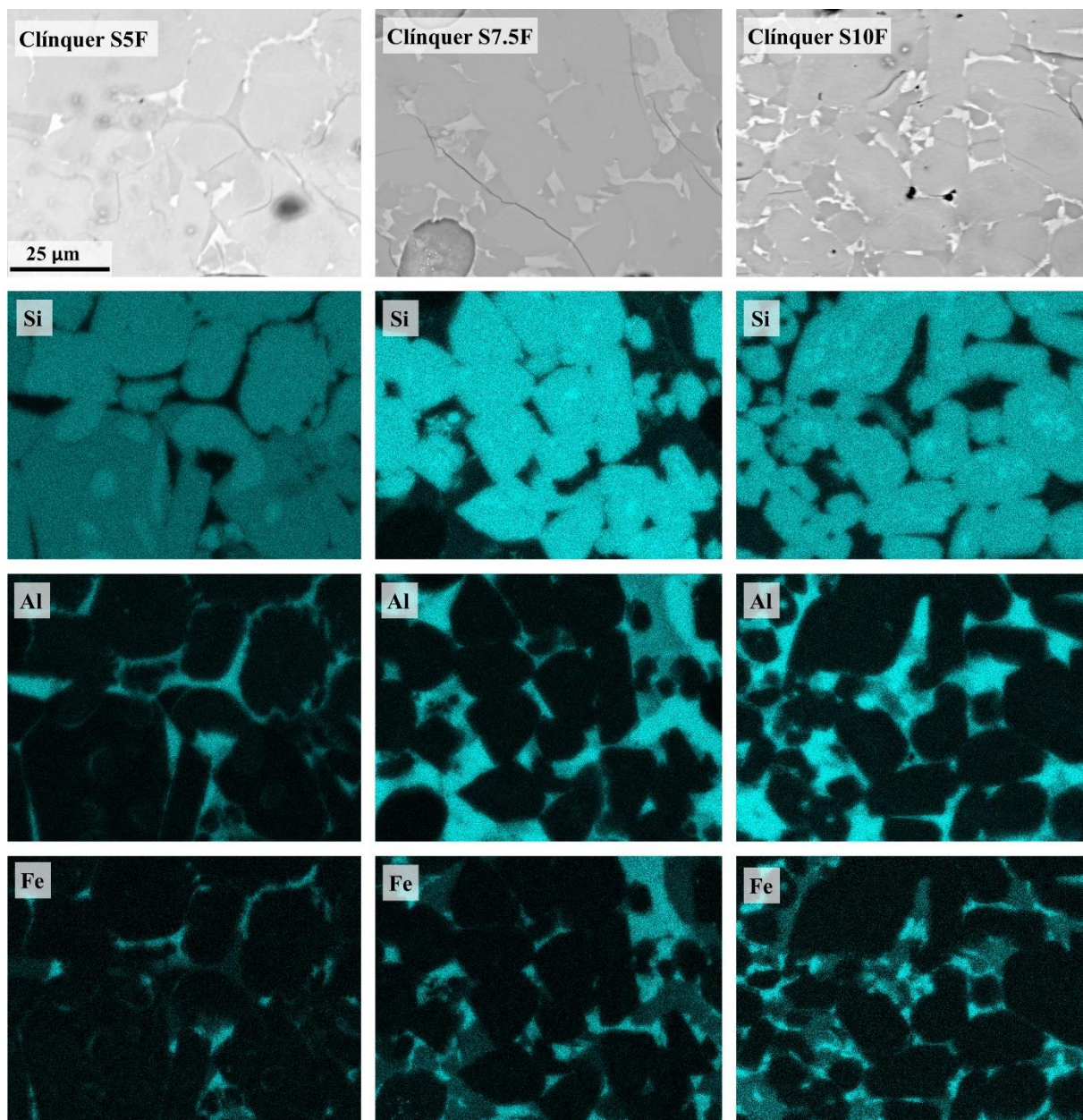
Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura do clínquer R10F.



A região intersticial entre os cristais dos silicatos compreende a região de resfriamento da fase fundida formada durante a clinquerização, que se solidifica principalmente na forma de C_3A e C_4AF (CAMPBELL, 1999; DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Minerais contendo ferro no geral tendem a apresentar tons de cinza mais claro, em função da reação típica desse elemento durante a microscopia eletrônica de varredura (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). No entanto, a fase intersticial possui uma tonalidade mais escura quando comparada aos cristais dos silicatos, indicando um reduzido teor de Fe nessa fração e sendo majoritariamente composta por C_3A . A fase contendo ferro é verificada nos pontos brancos amplamente distribuídos sobre o nódulo de clínquer. Esse comportamento é atribuído à presença do $CF_{3.9}$, verificado na análise quantitativa da composição mineralógica (DRX/Rietveld). Ainda não está claro o motivo da desestabilização do C_4AF em detrimento dessa fase e quais as possíveis consequências na hidratação do cimento. Algumas hipóteses relacionam a modificação do potencial de reação do ferro com a alteração dos níveis de oxigênio e outros elementos na atmosfera do forno (HEWLETT; LISKA, 2017). No entanto, é preciso ressaltar que as amostras de referência e contendo SFCC foram produzidas simultaneamente, de modo que foram expostas à mesma atmosfera durante a produção.

A Figura 23 apresenta a microscopia das amostras de clínquer contendo SFCC e considerando o mapeamento da distribuição de silício, alumínio e ferro na superfície do nódulo de clínquer.

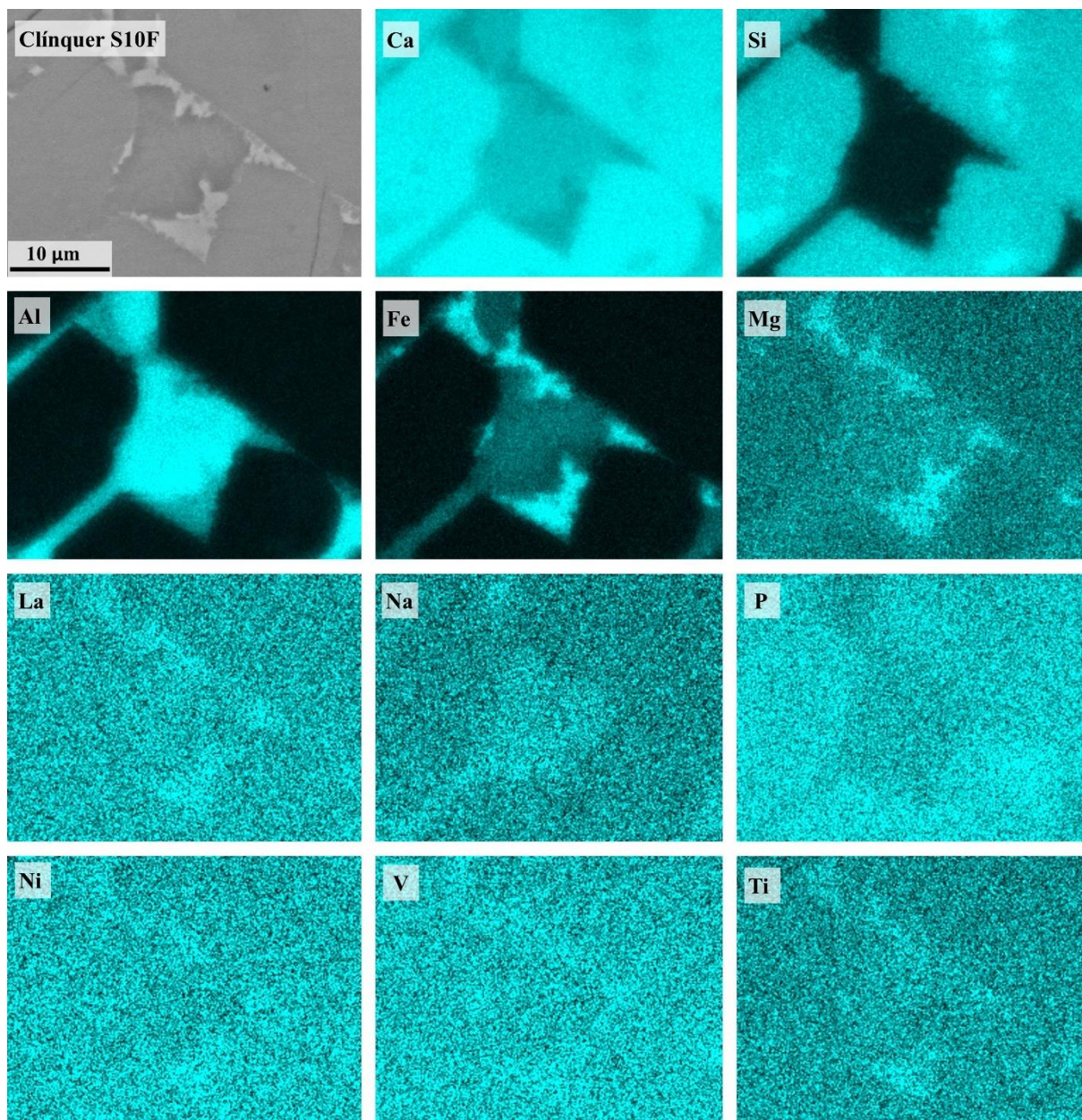
Figura 23. Microscopia eletrônica de varredura dos clínqueres contendo 5, 7,5 e 10% de SFCC coprocessado.



O incremento do teor de SFCC promoveu a formação de cristais de C_3S menores. Tal efeito é consequência da ampliação da área intersticial nesses sistemas, corroborando os achados da modelagem termodinâmica, que indicou a maior formação de fase fundida durante a clinquerização, e do DRX/Rietveld, que apresentou elevados teores de C_3A e C_4AF . O mapeamento da área intersticial evidencia ainda a concentração do C_4AF nas zonas de contorno dos silicatos. Os

cristais de C_3S apresentam ainda inclusões de C_2S , identificadas pelos pontos de elevada concentração de silício em sua superfície. A Figura 24 apresenta o mapeamento de impurezas no clínquer contendo 10% de SFCC coprocessado.

Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura do clínquer contendo 10% de SFCC coprocessado.



A amostra S10F foi escolhida para fundamentar as discussões por apresentar o maior teor de SFCC coprocessado e, portanto, o maior teor de elementos minoritários para leitura. O mapeamento dos sistemas S5F e S7.5F estão disponíveis no apêndice deste trabalho.

O mapeamento das impurezas evidencia que Mg, La, Ni, V e Ti tendem a se concentrar nas zonas ricas em Fe e, portanto, compostas por C₄AF. O Na parece estar concentrado no C₃A e o P nos cristais de C₃S.

5.2.6 Lixiviação do clínquer contendo SFCC coprocessado

A Tabela 14 apresenta os resultados de lixiviação das amostras de clínqueres contendo SFCC coprocessado (SiF) e de referência (RiF). Os resultados evidenciam que o coprocessamento do SFCC na clínquerização diminuiu o potencial de lixiviação do lantânio, níquel e antimônio, direcionando a taxas equiparáveis com as amostras de referência. Por outro lado, para o titânio, a concentração elementar pouco se altera entre o resíduo puro e o clínquer contendo o material coprocessado. Os valores atendem às normativas ambientais vigentes, demonstrando que o coprocessamento do SFCC pode ser uma alternativa ambientalmente segura em termos da lixiviação de contaminantes.

Tabela 14. Concentração dos elementos lixiviados dos clínqueres contendo SFCC coprocessado.

Concentração elementar (µg/L)	R5F	R7.5F	R10F	S5F	S7.5F	S10F	S7.5FL	S15FL	SFCC
Ba	103,2	75,5	49,9	140,7	163,0	141,5	136,0	190,5	34,4
Co	33,1	33,1	33,0	33,0	33,2	33,2	33,0	33,0	99,2
Cr	32,8	32,0	32,3	33,1	33,1	33,8	32,8	33,5	31,2
Fe	52,2	37,6	38,0	52,7	48,6	47,0	45,7	41,6	72,1
La	5,1	4,1	4,0	5,8	5,4	5,1	5,3	4,2	34500,0
Mn	0,5	0,2	0,2	0,5	0,4	0,2	0,4	0,2	24,4
Mo	45,8	45,4	45,5	45,7	46,0	47,1	45,5	45,7	51,9
Ni	47,1	47,1	47,0	48,6	55,4	54,3	52,9	54,7	619,0
Sb	25,3	22,3	22,4	25,5	24,0	21,5	21,6	21,7	325,5
Sc	702,0	646,5	633,0	691,7	674,3	670,0	654,7	641,5	2,0
Ti	68,5	62,2	71,5	67,1	66,5	65,3	63,6	61,7	68,1
V	354,0	354,0	354,0	354,0	354,0	354,0	354,0	354,0	232,5
Zn	4,1	2,1	2,4	4,8	5,3	2,4	4,7	2,3	16,4

5.2.7 Conclusões parciais do capítulo

O coprocessamento do SFCC na produção do clínquer promoveu a produção de sistemas com composição mineralógica compatível com o de amostras produzidas com reagentes de pureza analítica. O uso do resíduo modificou o polimorfismo do C₃S, estabilizando individualmente a sua forma monoclinica M1 quando produzida em 1450 °C e combinada ao triclinico T3 quando sintetizado em 1360 °C.

Os sistemas contendo SFCC apresentaram maior compatibilidade com a modelagem termodinâmica em termos da previsão dos teores de C_3A e C_4AF . Os sistemas de referência formaram uma fase ferrita adicional ($CF_{3.9}$), desestabilizando a formação do C_4AF . Tal efeito ainda permanece incompreendido e será verificado em investigações futuras.

O incremento do teor de SFCC promoveu a formação de cristais de C_3S menores e ampliou a área intersticial (C_3A e C_4AF) nos clínqueres. O aumento do teor do resíduo implicou na formação de inclusões de C_2S nos cristais de C_3S .

As impurezas do SFCC tendem a se concentrar majoritariamente na região do C_4AF (Mg, La, Ni, V e Ti) e secundariamente no C_3A (Na) e no C_3S (P).

A lixiviação de elementos potencialmente contaminantes é diminuída no coprocessamento do SFCC na produção do clínquer, sendo uma alternativa para a valorização do resíduo e imobilização das impurezas.

5.3 ETAPA 3 – EFEITO DOS LANTANÍDEOS NA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DO CLÍNQUER PORTLAND AVALIADO POR MODELAGEM TERMODINÂMICA

5.3.1 Composição de um clínquer Portland convencional (CPC) durante o aquecimento

A Tabela 15 apresenta a composição de um CPC em diferentes temperaturas para ilustrar a evolução de fase em um sistema não dopado. O silicato tricálcico (C_3S) é a principal fase do CPC, responsável pela resistência à compressão nas idades iniciais do cimento hidratado (DEOLALKAR, 2016). O C_3S é formado durante a clinquerização após 1250 °C e é obtido através da reação entre o silicato dicálcico (C_2S) e o óxido de cálcio (CaO) (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011). O C_2S é geralmente o primeiro silicato formado na clínquer. Esse composto aumenta a resistência à compressão dos materiais cimentícios em idades avançadas (DEOLALKAR, 2016). A modelagem usando o FactSage identifica seus polimorfos do tipo gama ($T < 735$ °C), alfa linha ($735 \sim 1435$ °C) e alfa ($T > 1435$ °C) (HEWLETT; LISKA, 2017). Se o sistema possuir CaO livre, ele se combina com o C_2S a cerca de 1280 °C para formar C_3S (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011). Essa reação é verificada na Tabela 15, onde o teor de CaO diminui a 1300 e 1400 °C à medida que o C_3S aumenta.

Tabela 15. Composição mineralógica do clínquer Portland convencional durante a clinquerização a 1200, 1300 e 1400 °C.

Composição (wt.%)	Fase	1200 °C	1300 °C	1400 °C
Ca_3SiO_5	C_3S	0,00	68,64	76,26
$Ca_2SiO_4 \alpha'$	$C_2S \alpha'$	63,07	11,29	3,39
$Ca_2(Al,Fe)_2O_5$	$C_2(A,F)$	2,36	1,59	0,00
$Ca_3(Al,Fe)_2O_6$	$C_3(A,F)$	17,54	18,48	0,00
CaO	CaO	17,03	0,00	0,00
Fundido	Fundido	0,00	0,00	20,35

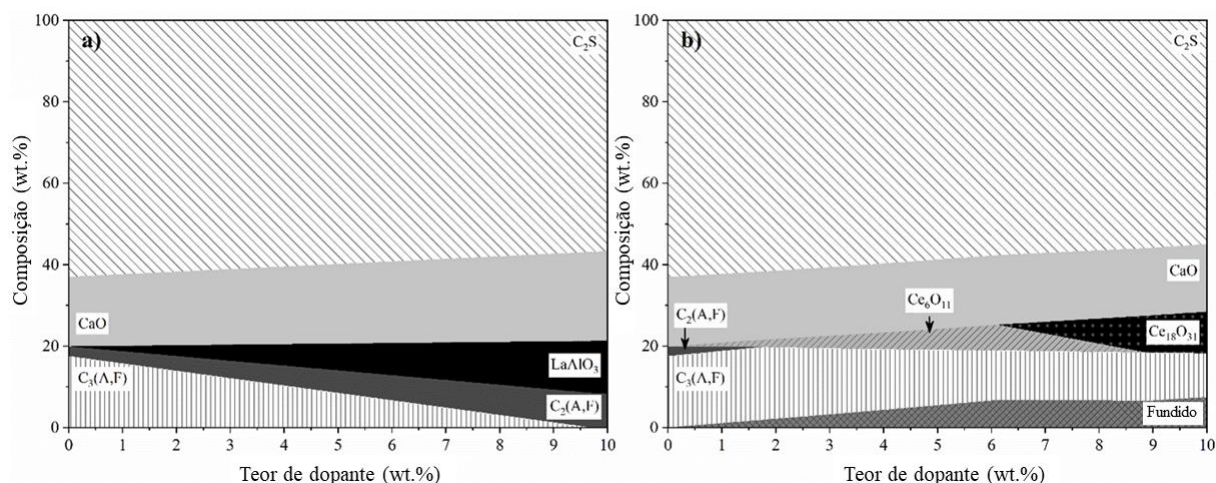
Durante o aquecimento, a proporção de $C_3(A,F)$ tende a ser maior que a de $C_2(A,F)$. No entanto, investigações anteriores demonstraram que essa relação tende a se inverter durante o resfriamento (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020). Esse efeito ocorre devido à combinação entre o C_2S e o CaO dissolvido na fase fundida, formando C_3S adicional (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011). Com isso, a disponibilidade de Ca para os aluminatos é reduzida, promovendo a formação de

$C_2(A,F)$ ao invés de $C_3(A,F)$. Nesse sentido, embora o CP modelado tenha um elevado teor de $C_3(A,F)$ durante o aquecimento a 1200 e 1400 °C, o sistema tende predominantemente a formar $C_2(A,F)$ durante o resfriamento (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020). A 1400 °C, $C_2(A,F)$ e $C_3(A,F)$ atingiram o ponto de fusão e então foram convertidos para a fase fundida.

5.3.2 Composição dos clínqueres dopados com lantanídeos a 1200 °C

Investigações anteriores estabeleceram que os lantanídeos atuam de forma semelhante na estabilidade das fases do clínquer devido às suas características atômicas comparáveis (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011). No entanto, a modelagem termodinâmica indicou que o Ce promove comportamentos notavelmente diferentes na evolução das fases durante a clinquerização. Por outro lado, La, Pr, Eu, Gd e Nd de fato apresentaram tendências semelhantes. A Figura 25 mostra o efeito do tipo e teor de lantanídeo na composição mineralógica durante a clinquerização a 1200 °C. A Figura 25a apresenta os dados do Lantânio como uma representação do Pr, Eu, Gd e Nd para fins de simplificação, pois o efeito desses outros lantanídeos foi semelhante.

Figura 25. Composição modelada para o clínquer produzido a 1200 °C e dopado com até 10 wt.% de óxidos de lantânio (a) e cério (b).



La, Pr, Eu, Gd e Nd estabilizaram $C_2(A,F)$ em vez do $C_3(A,F)$. Os clínqueres partiram de 2,4 wt.% de $C_2(AF)$ e atingiram até 8,2 wt.% quando o teor de dopante foi maximizado (Figura 25a). Para o $C_3(AF)$, o teor varia de 17,5 wt.% até valores abaixo de 1,1 wt.%. Esse comportamento indica que a presença de lantanídeos promove a formação de clínqueres ricos em C_4AF . Essa característica é particularmente promissora para a produção de clínquer de alto teor de ferrita, no qual o teor de C_3A

é limitado, visando garantir os requisitos de resistência à abrasão e ao ataque por sulfatos (HUANG et al., 2019). A evolução da cálcio aluminoferrita de acordo com o teor de Ce_2O_3 destaca-se dentre os lantanídeos analisados (Figura 25b). O Ce desestabilizou o $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ esgotando-o quando 1,8 wt.% de Ce_2O_3 foi adicionado. O $\text{C}_3(\text{A},\text{F})$ é parcialmente diminuído à medida que o dopante aumenta. O Ce atuou como um fundente, reduzindo o ponto de fusão e aumentando gradativamente o teor da fase fundida até 6,1 wt.% de Ce_2O_3 .

As impurezas derivadas do coprocessamento em fornos de cimento promovem a formação de compostos além dos comumente encontrados no CP (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF). A Figura 25 apresenta as novas fases sólidas dos sistemas modelados com até 10 wt.% de dopantes. La, Pr, Eu, Gd e Nd foram incorporados como perovskitas cúbicas contendo Al e O. Os sistemas dopados indicaram a formação de LaAlO_3 , PrAlO_3 , EuAlO_3 , GdAlO_3 e NdAlO_3 com valores crescentes à medida que o teor de dopante aumenta. Investigações anteriores relataram a formação de aluminato de lantânio cúbico em temperaturas acima de 540 °C (HAYWARD et al., 2005), podendo ser pseudocúbico ou romboédrico sob condições industriais (RIZWAN et al., 2019). Embora a estrutura modelada de PrAlO_3 seja cúbica, esse composto tem o maior número de transições de estrutura cristalina entre as perovskitas de terras raras (SHRIVASTAVA; NAGARAJAN, 2021). NdAlO_3 e GdAlO_3 foram classificados como materiais com alta condutividade óptica, aplicáveis na produção de amplificadores ópticos e painéis solares (HARILAL et al., 2014; REMYA et al., 2015). Para Gd, a dopagem acima de 8 wt.% resultou na desestabilização do GdAlO_3 e na formação de $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$. Esta fase foi sintetizada em pesquisas anteriores pelo processamento de Gd_2O_3 e Al_2O_3 em temperaturas variando entre 1400 e 1700 °C (SHIMADA et al., 1997). O $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ é classificado como um aprimorador das propriedades mecânicas de materiais cerâmicos, incluindo a tenacidade e resistência à fratura de cerâmicas frágeis (SHIMADA; SAKAMOTO; YAMANE, 2001).

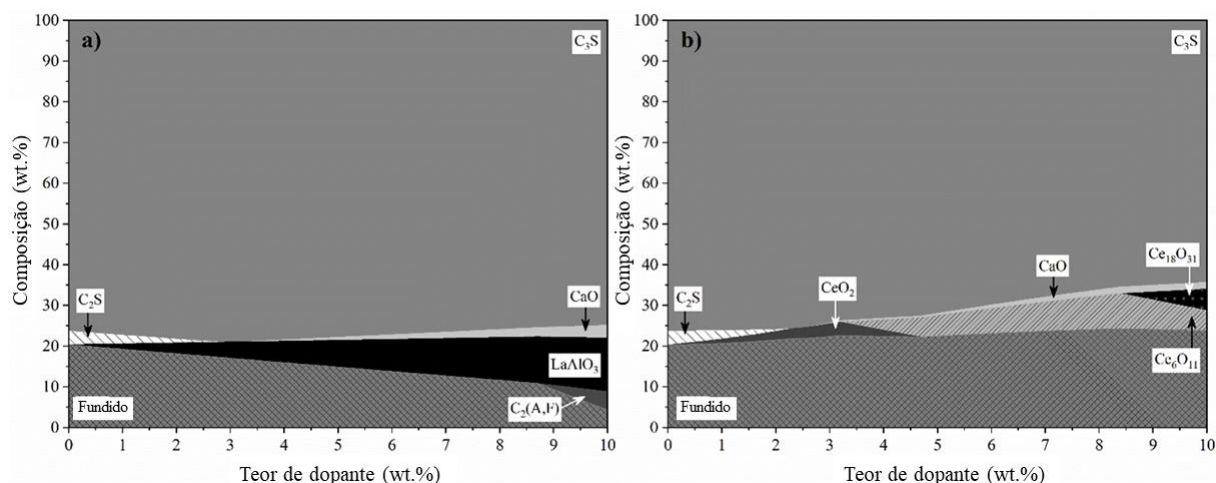
Embora o banco de dados termodinâmicos do FactSage incluía a perovskita de aluminato de cério (BALE et al., 2016), as simulações não a identificaram (Figura 25b). Estudos anteriores demonstraram que o potencial de combinação do Ce em estruturas contendo alumínio depende de diversos fatores, incluindo o processamento em atmosfera redutora, pressão de O_2 na atmosfera, proporção de outras impurezas nos reagentes e condições de tratamento térmico (CZERWINSKI, 2020; WEISS, 2019;

ZHENG et al., 2022). Os cálculos termodinâmicos mostraram que o Ce_2O_3 não reagiu com o Al_2O_3 na farinha crua do clínquer, permanecendo em suas formas puras cristalinas e variando com o aumento do teor de dopante (CeO_2 , Ce_6O_{11} e $\text{Ce}_{18}\text{O}_{31}$). Investigações experimentais adicionais são necessárias para entender o mecanismo de ação do Ce durante a clínquerização e a formação de novos compostos sólidos contendo esse elemento.

5.3.3 Composição dos clínques dopados com lantanídeos a 1400 °C

A evolução das fases a 1400 °C em função do incremento de dopante mostra que La, Pr, Eu, Gd e Nd aumentaram a formação de C_3S (Figura 26a). Com até 3 wt.% de dopante, o teor de C_3S apresenta uma taxa de desenvolvimento positiva, partindo de 76,3 wt.% (0% de dopante) e chegando a 79,0 wt.% (3% de dopante). Esse comportamento está relacionado à desestabilização do C_2S , que parte de 3,4 wt.% e se esgota nessa faixa (Figura 26a). Nesse sentido, os lantanídeos aprimoraram a composição do clínquer, aumentando o teor de C_3S ao otimizar a reação entre o C_2S e o CaO dissolvido na fase fundida. Um efeito semelhante foi observado em amostras experimentais dopadas com Praseodímio (Pr) (CONGYUN et al., 2005).

Figura 26. Composição modelada para o clínquer produzido a 1400 °C e dopado com até 10 wt.% de óxidos de lantânio (a) e cério (b).



Acima de 3 wt.% de dopante, o teor de C_3S diminuiu gradualmente, atingindo 74,9 wt.% quando 10 wt.% de dopante foi adicionado. No entanto, vale ressaltar que esse percentual foi melhorado, pois o sistema produziu 98% da quantidade de referência de C_3S (em vez de 90%) mesmo com 10 wt.% de substituição das matérias-primas por lantanídeos. Nessa faixa, a depleção do C_2S limita o crescimento do C_3S . Acima de 8 wt.% de dopante, parte da fase fundida recristalizou como $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$. Os

resultados não explicam totalmente a recristalização que ocorre em altos teores de lantanídeos. Não há lantanídeos na fase fundida. Além disso, a ressolidificação ocorre em níveis diferentes para cada dopante, começando em 8,7 wt.% para o La_2O_3 , seguido por Pr_2O_3 (8,8 wt.%), Nd_2O_3 (9,0 wt.%) e Eu_2O_3 (9,3 wt.%). Nesse sentido, elevados teores desses óxidos (8~10%) aumentaram o ponto de fusão da farinha crua do clínquer, promovendo um teor consideravelmente menor da fase fundida a 1400 °C.

O cério promoveu efeitos discrepantes em relação aos lantanídeos analisados (Figura 26b). Embora o sistema tenha partido do mesmo teor de C_2S (3,4 wt.%) e tenha sido esgotado antecipadamente (ocorrendo a 2,3 wt.% de Ce_2O_3), o teor de C_3S diminuiu com o aumento dos níveis de dopante. O C_3S atingiu 64,3 wt.% quando 10 wt.% de Ce_2O_3 foi adicionado, ou seja, 84% do C_3S calculado para o CP (76,3 wt.%). Essa diminuição pode estar relacionada à desestabilização do SiO_2 . Nesse sentido, o C_3S tende a se decompor em CaO sólido e SiO_2 fundido. O aumento de CaO livre e fração fundida nas regiões de depleção do C_3S evidenciaram esse comportamento (Figura 26b).

5.3.4 Emissões

A Tabela 16 apresenta a emissão de gases potencialmente poluentes contendo lantanídeos quantificada através da modelagem termodinâmica. Todos os dopantes apresentaram níveis de emissão significativamente baixos, podendo estar relacionados aos seus elevados pontos de ebulição. O Neodímio teve o maior potencial de emissão. No entanto, a fase volatilizada (NdO_2) situou-se na ordem dos microgramas por tonelada de clínquer produzida, valor facilmente mitigado pela infraestrutura de proteção dos fornos industriais. Por outro lado, a modelagem não detectou a emissão de gases contendo Ce. Esse comportamento foi atribuído à estabilidade de seus óxidos como fases sólidas, conforme discutido anteriormente. Para o La, Pr e Eu, a emissão tendeu a valores superiores quando o estado de oxidação desses elementos era 2^+ . De acordo com a modelagem, a emissão de gases poluentes contendo lantanídeos não promove risco ambiental, pois as emissões foram aproximadamente nulas mesmo quando coprocessado 10 wt.% de óxido de lantanídeo na matéria-prima do clínquer.

Não foram verificadas normas nacionais ou internacionais especificando limites para as emissões de lantanídeos. Essa classe de elementos pode ser classificada

como de baixo potencial de bioacumulação em organismos, no entanto, uma baixa concentração de lantanídeos foi verificada em plantas aquáticas (BLINOVA *et al.*, 2020). Essa toxicidade é baseada na substituição elementar por analogia em processos biológicos mediados por cálcio (NESMERAK, 2013). Nesse sentido, o coprocessamento do SFCC pode ser uma medida efetiva para imobilizar os lantanídeos no clínquer, não oferecendo risco de volatilização e bioacumulação em organismos.

Tabela 16. Emissão de compostos contendo lantanídeos simulada por modelagem termodinâmica da clinquerização de farinhas cruas contendo 10 wt.% de óxido de lantanídeo (1400 °C).

Lantanídeo	Composto	Emissão (µg/t de clínquer)
Lantânio	La	$5,7 \cdot 10^{-22}$
	La ₂	$9,8 \cdot 10^{-48}$
	LaO	$1,0 \cdot 10^{-7}$
	La ₂ O	$8,1 \cdot 10^{-31}$
	La ₂ O ₂	$8,6 \cdot 10^{-18}$
Praseodímio	Pr	$2,6 \cdot 10^{-20}$
	PrO	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Európio	Eu	$2,6 \cdot 10^{-12}$
	EuO	$8,1 \cdot 10^{-7}$
	Eu ₂ O	$1,4 \cdot 10^{-22}$
	Eu ₂ O ₂	$4,6 \cdot 10^{-14}$
Neodímio	Nd	$1,7 \cdot 10^{-19}$
	NdO	$1,1 \cdot 10^{-7}$
	NdO ₂	43,16
Gadolínio	Gd	$5,8 \cdot 10^{-21}$

5.3.5 Conclusões parciais do capítulo

De acordo com os resultados deste capítulo, é possível tirar as seguintes conclusões:

La, Pr, Eu e Nd demonstraram efeitos semelhantes, aumentando o teor de C₃S. Esse efeito ocorreu em maior escala para até 3 wt.% de dopante adicionado, quando o C₂S foi esgotado no clínquer. O Ce promoveu comportamentos notavelmente diferentes com relação à composição mineralógica, diminuindo o desenvolvimento de C₃S a depender do teor de dopante adicionado.

O aumento do teor de lantanídeos geralmente estabilizou C₂(A,F) em vez de C₃(A,F), sugerindo que esses elementos podem ser aplicáveis para produzir cimentos com alto teor de ferrita e resistentes ao ataque por sulfatos.

O coprocessamento de lantanídeos promoveu a formação de novos compostos, principalmente a perovskita cúbica contendo Al e O (LaAlO_3 , NdAlO_3 , PrAlO_3 , EuAlO_3 e GdAlO_3), com valores crescentes conforme o teor de dopante é aumentado. No entanto, o Ce_2O_3 permaneceu em suas formas cristalinas puras, variando com o aumento do teor de dopante (CeO_2 , Ce_6O_{11} e $\text{Ce}_{18}\text{O}_{31}$).

A emissão de gases potencialmente poluentes contendo lantanídeos foi baixa mesmo no coprocessamento de 10 wt.% de óxido de lantanídeo na farinha crua de clínquer. No entanto, esses resultados precisam ser comparados com os limites das normas ambientais de cada localidade. Além disso, investigações adicionais são necessárias para entender de que modo as impurezas podem ser imobilizadas no material cimentício.

5.4 ETAPA 4 – MODELAGEM TERMODINÂMICA APLICADA NA PRODUÇÃO DO CLÍNQUER BELÍTICO DOPADO COM METAIS ALCALINOS

5.4.1 Composição do clínquer após o resfriamento

A Tabela 17 apresenta a composição prevista dos clínqueres após o resfriamento calculada por modelagem termodinâmica e obtida experimentalmente por DRX/Rietveld conforme relatado em investigações anteriores (DE LA TORRE et al., 2007; MORSLI et al., 2007). Os resultados da amostra de referência evidenciam a precisão da modelagem termodinâmica como método preditivo. O silicato tricálcico e a cálcio aluminoferrita ($\text{Ca}_x(\text{Al,Fe})\text{O}_{x+3}$) apresentaram variação absoluta de no máximo 1,54 wt.% entre as técnicas, estando dentro do limite de erro do método experimental utilizado (3 wt.% para DRX/Rietveld) (MATOS et al., 2022a).

Tabela 17. Composição do clínquer belítico após a clinquerização em 1365 °C seguida do resfriamento rápido obtido por modelagem termodinâmica (Mod.) e DRX/Rietveld (Exp.) (DE LA TORRE et al., 2007; MORSLI et al., 2007).

Composição	B		B1.0K		B2.0K		B0.5Na		B1.5Na	
	Mod.	Exp.	Mod.	Exp.	Mod.	Exp.	Mod.	Exp.	Mod.	Exp.
Ca_2SiO_4	60,45	65,20	56,96	62,30	53,50	59,60	56,11	63,20	47,36	53,80
Ca_3SiO_5	14,74	13,20	18,12	15,40	21,32	17,60	18,21	14,90	25,01	20,60
$\text{Ca}_x(\text{Al,Fe})\text{O}_{x+3}$	22,83	21,60	21,75	13,60	19,02	12,50	20,24	19,40	15,10	8,20
$\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	0,07	n.d.	0,12	n.d.	0,00	n.d.	0,57	n.d.	0,55	n.d.
CaO	0,00	n.d.	0,00	0,35	0,88	n.d.	0,00	n.d.	0,00	n.d.
$\text{Na}_2\text{Ca}_8\text{Al}_6\text{O}_{18}$	0,85	n.d.	0,46	8,30	0,32	10,30	2,84	2,50	7,03	17,40
$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_{16}\text{O}_{28}$	0,29	n.d.	0,01	n.d.	0,00	n.d.	0,45	n.d.	0,75	n.d.
$\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$	0,09	n.d.	0,25	n.d.	0,27	n.d.	0,61	n.d.	2,18	n.d.
NaAlSiO_4	0,00	n.d.	0,00	n.d.	0,00	n.d.	0,03	n.d.	0,10	n.d.
NaFeO_2	0,03	n.d.	0,01	n.d.	0,00	n.d.	0,05	n.d.	0,18	n.d.
KAlO_2	0,55	n.d.	2,04	n.d.	3,97	n.d.	0,46	n.d.	0,16	n.d.
$\text{K}_2\text{Ca}_6\text{Si}_4\text{O}_{15}$	0,02	n.d.	0,22	n.d.	0,61	n.d.	0,35	n.d.	1,25	n.d.
Outros	0,07	n.d.	0,05	n.d.	0,11	n.d.	0,04	n.d.	0,17	n.d.
Fundido	0,01	n.d.	0,01	n.d.	0,00	n.d.	0,04	n.d.	0,14	n.d.

n.d.: não detectado.

O silicato dicálcico (Ca_2SiO_4) variou 4,75 wt.%. Essa diferença pode ser atribuída a fases minoritárias modeladas em cálculos termodinâmicos, mas não detectadas por DRX. O C_2S é a fase mais representativa no clínquer belítico (60,5 wt.%) e, conseqüentemente, recebe o maior erro associado a fases não quantificadas por DRX/Rietveld. As simulações termodinâmicas assumem a recristalização máxima da fase fundida durante o resfriamento. No entanto, alterações no processo de fabricação

do clínquer podem modificar as condições de resfriamento e promover a formação de fases não cristalinas e, portanto, não detectáveis por DRX (SUHERMAN et al., 2002). O declínio do teor de C_2S na presença de 2,0 wt.% de K_2O e 1,5 wt.% de Na_2O foi comparável aos dados experimentais, diminuindo em cerca de 6 e 12 wt.%, respectivamente. A predição do Ca_3SiO_5 (C_3S) apresentou valores aproximados com tendência de aumento semelhante à medida que maiores teores de álcalis foram adicionados.

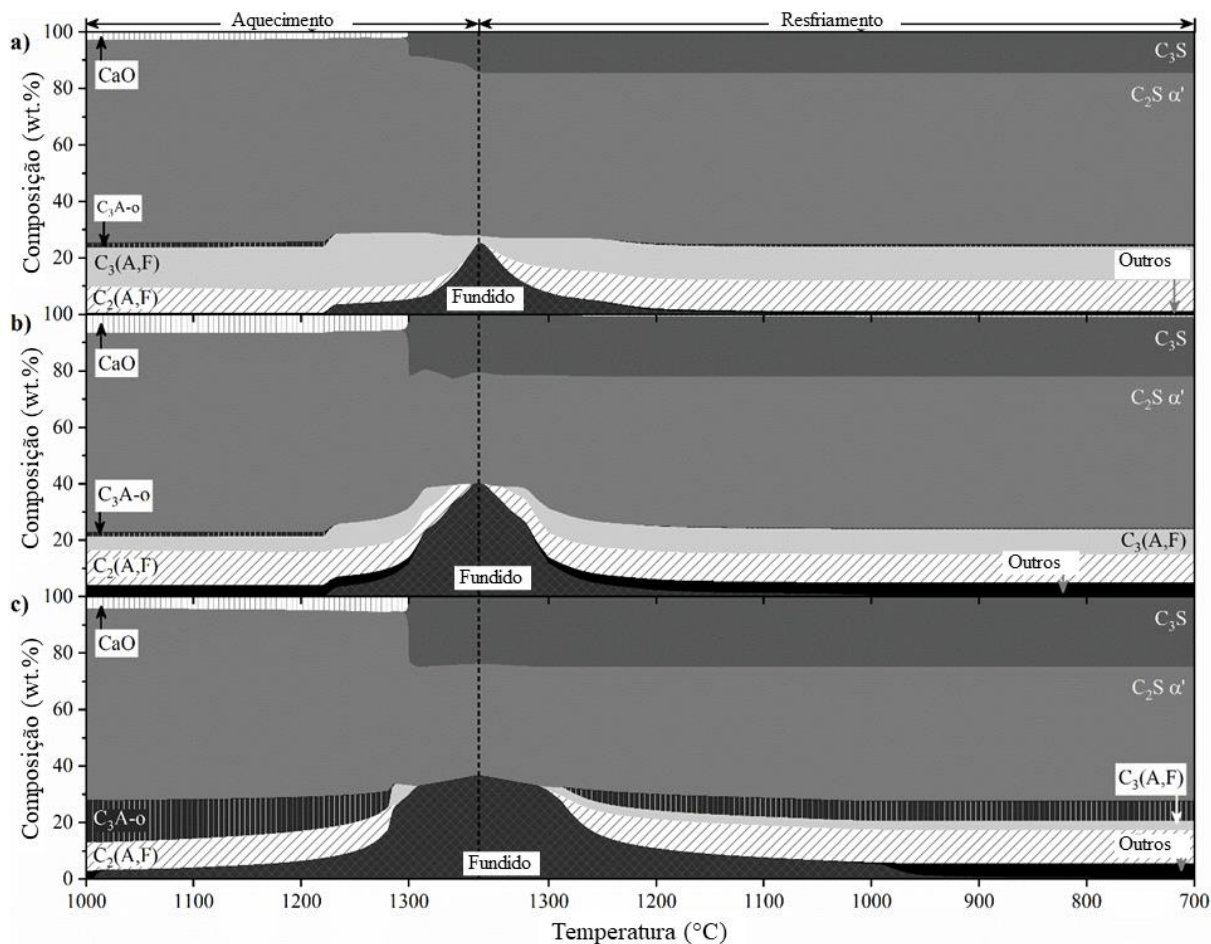
O $Ca_x(Al,Fe)O_{x+3}$, que compreende a soma de $C_3(A,F)$ e $C_2(A,F)$, diminuiu com a adição de metais alcalinos. Esse efeito foi mais expressivo no clínquer dopado com Na. Entretanto, os resultados experimentais das amostras dopadas diferem das modeladas, possuindo quantidades consideráveis de $Na_2Ca_8Al_6O_{18}$ (C_3A-o). O aluminato tricálcico cúbico ($Ca_3Al_2O_6$) incorpora átomos de Na, deformando a estrutura cristalina até que se torne ortorrômbica (KIRCHHEIM et al., 2011). O C_3A-o quando combinado com sulfatos, tende a promover o efeito de pega instantânea do cimento hidratado (KIRCHHEIM et al., 2009). A diferença entre a quantificação por modelagem e DRX das amostras dopadas sugere que a desestabilização de $C_3(A,F)$ por incorporação de Na e formação de C_3A-o ocorreu predominantemente nos experimentos. Esse fator também pode ser atribuído à redistribuição do Na em outras fases menores verificadas na modelagem, diminuindo a disponibilidade do dopante para a composição do C_3A-o . Os principais compostos contendo potássio foram $KAlO_2$ e $K_2Ca_6Si_4O_{15}$. Para o sódio, além de C_3A-o , as fases modeladas incluíram $Na_2Ca_3Al_{16}O_{28}$, Na_2CaSiO_4 , $NaAlSiO_4$ e $NaFeO_2$.

5.4.2 Evolução das fases durante a clínquerização

A Figura 27 apresenta a composição do clínquer belítico durante a fabricação, compreendendo aquecimento de 1000 a 1365 °C e resfriamento até a ressolidificação máxima da fase fundida. A adição de metais alcalinos aumentou a formação de C_3S e CaO livre, reduzindo o teor de C_2S ao longo da produção. A alteração do teor de C_3S está geralmente associada à modificação das proporções CaO/SiO_2 na farinha crua do clínquer, além dos módulos químicos FSC, MA e MS. No entanto, todos esses parâmetros foram fixados para as amostras analisadas (Tabela 17). Nesse contexto, o aumento do CaO livre esteve relacionado à desestabilização do $C_3(A,F)$ na presença de K_2O e Na_2O . Esse efeito foi observado em investigações anteriores em sistemas

contendo metais alcalinos, nas quais o C_3A foi diminuído no clínquer dopado (DE LA TORRE et al., 2007; GIES; KNÖFEL, 1987; MORSLI et al., 2007).

Figura 27. Distribuição normalizada (em massa) das fases sólida e fundida do clínquer belítico durante a clinquerização até 1365 °C seguida do resfriamento rápido (método Scheil-Gulliver) obtido por modelagem termodinâmica. a) Referência (B), b) 2,0 wt.% de K_2O (B2.0K), c) 1,5 wt.% de Na_2O (B1.5Na).



A desestabilização do $C_3(A,F)$ forneceu CaO livre ao sistema. Parte do CaO foi combinado com C_2S na formação do C_3S a partir de 1300 °C. Os óxidos de alumínio e ferro do $C_3(A,F)$ passaram a compor a fase fundida, aumentando seu valor ao longo da produção. Os sistemas partiram de teores de C_2S semelhantes (70 ± 2 wt.%), que então reagiram com o CaO livre para formar C_3S e atingiram 60,4 wt.% (B), 53,5 wt.% (B2.0K) e 47,4 wt.% (B1.5Na) de C_2S após o resfriamento rápido. A diminuição do C_2S em cerca de 6 e 12 wt.% na presença de 2,0 wt.% de K_2O e 1,5 wt.% de Na_2O , respectivamente, foi relatada em resultados experimentais por (MORSLI et al., 2007) e (DE LA TORRE et al., 2007).

A evolução do C_2S aumentou durante a etapa de resfriamento (1365 °C), correspondendo a cerca de 3 wt.% (B), 15 wt.% (B2.0K) e 8 wt.% (B1.5Na). Essa

mudança foi associada ao processo de recristalização, no qual parte do CaO e SiO_2 dissolvidos na fase fundida se solidifica novamente como C_2S α' . Vale ressaltar que os metais alcalinos estenderam a faixa de temperatura de formação do C_2S adicional, ocorrendo no resfriamento até 1120 °C (B), 1050 °C (B2.0K) e 1000 °C (B1.5Na).

O coprocessamento dos metais alcalinos reduziu a estabilidade do $\text{C}_3(\text{A},\text{F})$ no clínquer. Para o B2.0K, essa diminuição foi associada a um aumento do $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ em cerca de 3 wt.% e outras fases complementares contendo potássio, incluindo KAlO_2 , $\text{K}_2\text{Ca}_6\text{Si}_4\text{O}_{15}$, K_2CaSiO_4 , K_2MgSiO_4 e $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Estudos experimentais sobre a síntese de clínquer dopado com K relataram aluminato de potássio como produto do clínquer e associado a silicatos combinados com K_2O (ATALLAH et al., 2022; KACIMI; CYR; CLASTRES, 2010; SAMET; SARKAR, 1997). Nesse sentido, a modelagem termodinâmica corroborou as análises experimentais, apresentando possíveis silicatos de cálcio dopados com potássio como fases minoritárias.

A adição de 1,5% de Na promoveu a formação de $\text{C}_3\text{A-o}$ em vez de $\text{C}_3(\text{A},\text{F})$ até cerca de 1285 °C. A partir desse ponto, o Na migrou para a fração fundida, e os átomos de Ca e Al passaram a compor o $\text{C}_3(\text{A},\text{F})$, que por sua vez foi fundido a 1300 °C. Embora o $\text{C}_3\text{A-o}$ e $\text{C}_3(\text{A},\text{F})$ não sejam simultaneamente estáveis durante o aquecimento, as fases coexistiram durante o resfriamento abaixo de 1285 °C. A formação das fases é concorrente, consequentemente, o $\text{C}_3(\text{A},\text{F})$ formou-se parcialmente a partir de 1300 °C. Em temperaturas abaixo de 1285 °C, $\text{C}_3\text{A-o}$ foi gradualmente recristalizado e a formação de $\text{C}_3(\text{A},\text{F})$ foi interrompida.

Embora a estabilidade do $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ tenha sido alterada no aquecimento, os metais alcalinos não pareceram afetar a estabilidade da fase durante o resfriamento, atingindo valores semelhantes ao final da produção (11 ± 1 wt.%). No entanto, as temperaturas de fusão dessa fase foram alteradas, sendo esgotadas no aquecimento a 1352 °C (B), 1358 °C (B2.0K) e 1291 °C (B1.5Na). Esse comportamento pode estar associado à alteração do ponto de fusão relatada em estudos anteriores sobre o efeito dos metais alcalinos na clinquerização (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011; DE LA TORRE et al., 2007).

Na amostra de referência, a fase fundida desenvolveu-se a partir de 1230 °C devido à fusão completa do $\text{C}_3\text{A-o}$ e fusão parcial do $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$, atingindo seu máximo (26,17 wt.%) na temperatura mais alta de clinquerização (1365 °C). Nesse ponto, o sistema continha $\text{C}_3(\text{A},\text{F})$ (1,73 wt.%) como o único aluminato remanescente. Para o

B2.0K, embora o sistema contenha quantidades semelhantes de Al_2O_3 e Fe_2O_3 , a quantidade de fase fundida aumentou. A formação do fundido começou com a decomposição do $\text{C}_3\text{A-o}$, seguido por KAlO_2 , $\text{C}_3(\text{A,F})$ e $\text{C}_2(\text{A,F})$, respectivamente. A 1365 °C, o sistema continha silicatos de cálcio (59,62 wt.%) e uma fase fundida (40,38 wt.%), que tendeu a recrystalizar à medida que o sistema esfriava. O Na alterou notavelmente o comportamento da fase fundida, surgindo a partir de uma temperatura mais baixa (1010 °C) como resultado da fusão de $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ e $\text{K}_2\text{Ca}_6\text{Si}_4\text{O}_{15}$, seguida pela depleção de $\text{C}_3\text{A-o}$, $\text{C}_2(\text{A,F})$ e $\text{C}_3(\text{A, F})$ até 1307 °C. O sistema então permaneceu com a fase fundida máxima (36,95 wt.%) até 1365 °C. Alterar o teor de fundido de 26,17 wt.% (B) para 40,38 wt.% (B2.0K) e 36,95 wt.% (B1.5Na) pode causar implicações, como aderência ao revestimento refratário dos fornos durante a fabricação em escala industrial. O teor de líquido no clínquer para PC é geralmente limitado a 22 wt.%, a fim de evitar o derretimento durante a clinquerização e consequente aderência e danos ao revestimento refratário dos fornos (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011). No entanto, vale ressaltar que, além do teor, a viscosidade da fase fundida também desempenha um papel crucial na estabilidade dos nódulos de clínquer durante a fabricação (HEWLETT; LISKA, 2017). Em geral, quanto menor a viscosidade da fase fundida, menor o teor limite necessário para garantir os requisitos de estabilidade dos sistemas (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011; HEWLETT; LISKA, 2017).

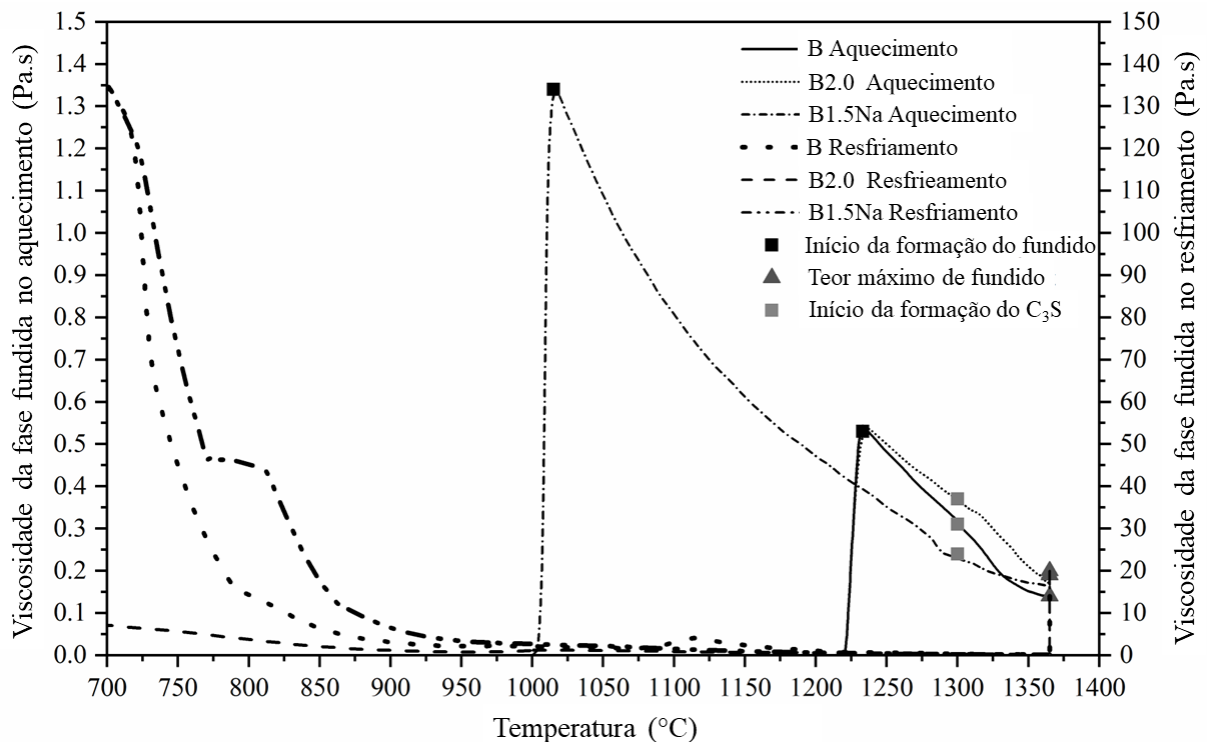
5.4.3 Viscosidade da fase fundida durante a clinquerização

A Figura 28 indica a evolução da viscosidade da fração fundida do clínquer durante a fabricação. Os resultados corroboram a faixa relatada para o clínquer convencional na temperatura máxima de queima, atingindo cerca de 0,16 Pa.s (MUHAMMED; AMIR; SHUKUR, 2009; SENGUPTA, 2020). Durante o aquecimento, a viscosidade máxima foi atingida no início da formação do fundido, atingindo 0,56 (B e B2.0K a 1230 °C) e 1,39 Pa.s (B1.5Na a 1010 °C). Esse comportamento está de acordo com os achados de estudos anteriores, que verificaram um aumento na viscosidade do fundido em sistemas dopados com Na na ausência de SO_3 (TAYLOR, 1997).

O ponto inicial do desenvolvimento da fase fundida em um sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puro foi relatado em 1338 °C, quando a mistura atinge seu ponto eutético (SENGUPTA, 2020). No entanto, estudos anteriores reportaram que as impurezas na

farinha crua, incluindo Na_2O , K_2O , MgO e SO_3 , poderiam deslocar o ponto eutético para 1280°C (SENGUPTA, 2020). O aumento do teor de fase fundida é um parâmetro crucial, pois delimita seu grau de infiltração nos poros do revestimento refratário dos fornos de cimento, engrossando a superfície, alterando o módulo de elasticidade e tornando o revestimento frágil (MUHAMMED; AMIR; SHUKUR, 2009). Após o início do desenvolvimento da fase líquida a 1230°C , o aumento da temperatura em 135°C diminui a viscosidade da fase líquida do clínquer em 75% (B), 70% (B2.0K) e 60% (B1.5Na). Isso corrobora os estudos anteriores que verificaram uma redução de 70% na viscosidade do líquido nessa zona de clínquerização (SENGUPTA, 2020).

Figura 28. Viscosidade da fase fundida durante a clínquerização até 1365°C seguida do resfriamento rápido obtido por modelagem termodinâmica. a) Referência (B), b) 2,0 wt.% de K_2O (B2.0K), c) 1,5 wt.% de Na_2O (B1.5Na).



Investigações anteriores relataram que a diminuição da viscosidade do fundido pode aprimorar a difusão do CaO e sua reação com o C_2S na formação do C_3S (HEWLETT; LISKA, 2017; HU et al., 2018). Para os sistemas analisados, o desenvolvimento do C_3S iniciou quando a viscosidade atingiu os valores limites de 0,31 (B), 0,37 (B2.0K) e 0,23 Pa.s (B1.5Na). A maior quantidade de C_3S foi alcançada a 1365°C , quando o teor de fundido foi máximo e a viscosidade dos sistemas atingiu $0,15 \pm 0,02$ Pa.s. Nesse contexto, a viscosidade foi associada ao potencial de difusão

dos elementos na fase fundida e pode indicar as condições necessárias para o desenvolvimento dos compostos do clínquer.

Ao resfriar abaixo de 785 °C, o teor de fase fundida do sistema B reduziu drasticamente devido à solidificação do $K_2Ca_6Si_4O_{15}$ e $KAlSiO_4$, promovendo um aumento na taxa de viscosidade. Comportamento semelhante ocorreu para o B1.5Na após 915 °C, no qual o Na_2CaSiO_4 foi cristalizado. O sistema foi então mantido a uma viscosidade constante, que aumentou após 770 °C quando $Ca(Al,Fe)_3O_{10}$ e Na_2MgSiO_4 foram solidificados. Para o sistema B2.0K, a solidificação das fases foi gradualmente distribuída durante o resfriamento de forma que a viscosidade da fase fundida permaneceu abaixo de 10 Pa.s, embora todo o seu teor tenha sido solidificado.

5.4.4 Conclusões parciais do capítulo

De acordo com os resultados deste capítulo, é possível tirar as seguintes conclusões:

Os cálculos termodinâmicos permitiram a modelagem precisa da composição do clínquer belítico. Os resultados da modelagem concordaram com os achados de estudos experimentais anteriores, que relataram um aumento da viscosidade da fração fundida e a diminuição do C_2S em cerca de 6 e 12 wt.% na presença de 2,0 wt.% de K_2O e 1,5 wt.% de Na_2O . A modelagem diferiu dos resultados experimentais para as fases $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$, principalmente devido à simulação de novos compostos contendo dopantes não quantificados pelo método experimental.

O coprocessamento de K_2O e Na_2O no clínquer ampliou a faixa de temperatura de formação do silicato dicálcico no resfriamento e aumentou o teor de silicato tricálcico. O $Ca_3(Al,Fe)O_6$ foi desestabilizado no clínquer dopado com Na, resultando em aluminato tricálcico ortorrômbico (C_3A-o) e fases menores, incluindo $Na_2Ca_3Al_{16}O_{28}$, Na_2CaSiO_4 , $NaAlSiO_4$, Na_2MgSiO_4 , $NaFeO_2$ e Na_2SiO_3 . Para amostras dopadas com K, observou-se o aumento do $Ca_2(Al,Fe)O_5$ e silicatos de potássio como fases menores ($K_2Ca_6Si_4O_{15}$, K_2CaSiO_4 , K_2MgSiO_4 e $K_2Ca_2Si_2O_7$).

A viscosidade da fase fundida está relacionada com o grau de mobilidade dos óxidos no líquido e representa o potencial de difusão dos elementos na formação das fases do clínquer. Nesse sentido, os resultados sugerem que a viscosidade indica as condições necessárias para a formação de compostos do clínquer. Os metais alcalinos aumentaram o nível máximo de fração fundida e diminuíram sua viscosidade

na temperatura máxima de clinquerização (1365 °C). O máximo teor de C_3S foi promovido para todas as amostras quando a viscosidade do fundido atingiu cerca de 0,15 Pa.s, sugerindo que a viscosidade pode desempenhar um papel crucial na mineralogia do clínquer durante a fabricação.

A modelagem termodinâmica permitiu o entendimento da evolução das fases durante a fabricação do clínquer belítico dopado com metais alcalinos. No entanto, estudos adicionais são necessários para investigar o efeito de outras classes de impurezas de materiais alternativos coprocessados na indústria e a influência da viscosidade do fundido nas transições de fase durante a fabricação do clínquer.

5.5 ETAPA 5 – EFEITO DO SFCC E SUAS IMPUREZAS NO CLÍNQUER PORTLAND RICO EM FERRITA

5.5.1 Modelagem termodinâmica da produção do HFPC

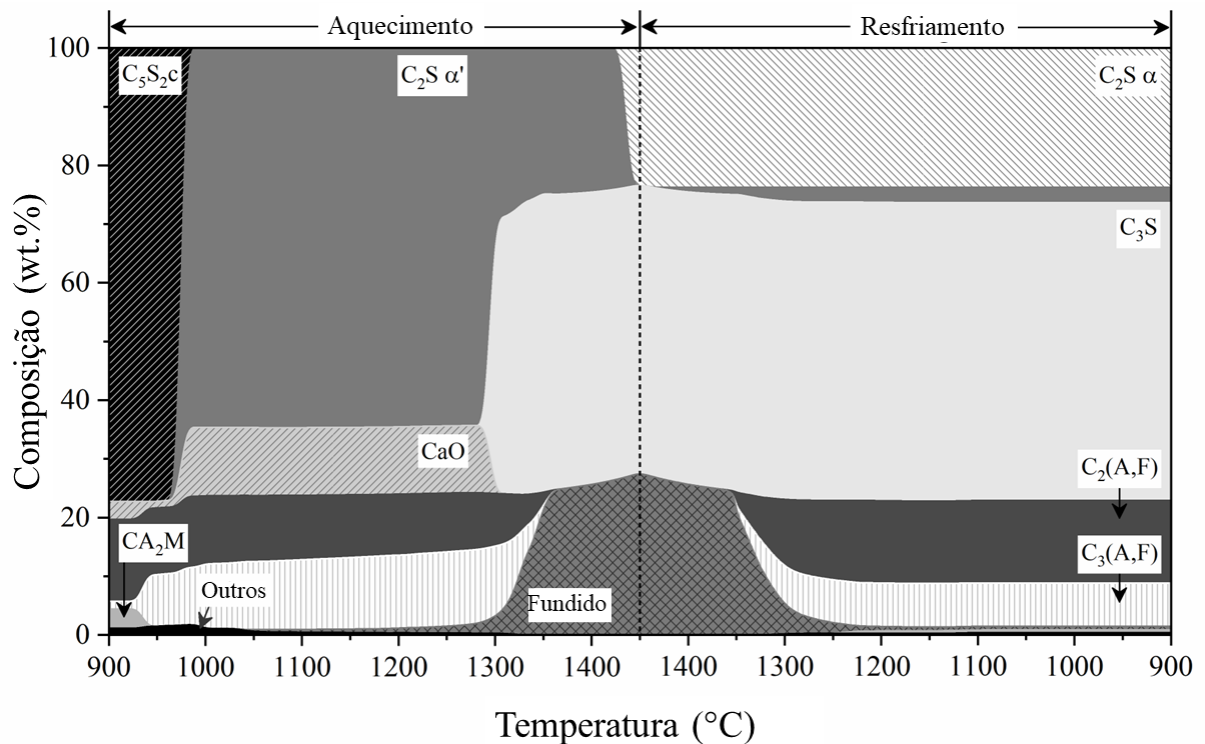
A modelagem termodinâmica permitiu calcular a evolução das fases do clínquer durante o aquecimento até 1450 °C seguido do resfriamento rápido (Figura 29). A espurrita ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$) está presente até 970 °C. Essa fase foi verificada em investigações anteriores como um composto aderido às paredes internas de fornos industriais durante a clinquerização (BOLIO-ARCEO; GLASSER, 1990; GLASSER, 1973; GOSWAMI; PADHY; PANDA, 1989). A formação de $\text{C}_5\text{S}_2\text{c}$ foi atribuída à reação direta entre carbonato de cálcio e sílica ou à reação de Ca_2SiO_4 , CaO e CO_2 (BOLIO-ARCEO; GLASSER, 1990; HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2015). Sua temperatura máxima de estabilidade foi relatada entre 750 e 945 °C (BOLIO-ARCEO; GLASSER, 1990; GOSWAMI; PADHY; PANDA, 1989; HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020). Porém, podendo ser aumentada em atmosferas ricas em CO_2 e em pressões mais elevadas (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020). Dessa forma, o $\text{C}_5\text{S}_2\text{c}$ se decompõe gradativamente a partir de 970 °C, liberando o CO_2 restante e formando C_2S α' e CaO livre. A perda de massa relacionada à liberação de CO_2 corresponde a cerca de 5 wt% da farinha crua. Essa perda não é verificada na análise termogravimétrica porque a pressão parcial de CO_2 na atmosfera durante a análise é inferior a 0,03 atm, limitando a temperatura de decomposição do $\text{C}_5\text{S}_2\text{c}$ a 770 °C (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020). A decomposição da espurrita é acompanhada por um leve aumento no teor de $\text{C}_3(\text{A},\text{F})$, o que indica que parte do CaO liberado é incorporado à estrutura do $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$.

A aproximadamente 1300 °C, o sistema atinge a energia de ativação necessária para combinar Ca_2SiO_4 (C_2S) e CaO , formando Ca_3SiO_5 (C_3S). O aumento do teor da fase fundida estimula esse processo, que promove a difusão do CaO e melhora sua combinação com o C_2S (HEWLETT; LISKA, 2017). Essa fase líquida resulta da fusão de soluções sólidas de ferritas de alumínio e cálcio ($\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ e $\text{C}_3(\text{A},\text{F})$). O processo de fusão dessas fases começa por volta de 1300 °C e termina em 1360 °C. Nesse ponto, o sistema atinge o teor máximo de C_3S (BHATTY; MILLER; KOSMATKA, 2011). O ferro atua como um fundente, reduzindo a temperatura de formação do silicato tricálcico (HEWLETT; LISKA, 2017). Por esse motivo, a produção do clínquer Portland convencional em geral ocorre a 1450 °C, de modo que todo o CaO livre é consumido

e a formação de C_3S é otimizada. Por outro lado, sistemas ricos em ferrita podem ser produzidos em temperaturas mais baixas, promovendo uma redução de 5% nas emissões de CO_2 associadas à fabricação (ZHANG et al., 2021).

A partir de 1430 °C, o $C_2S \alpha'$ se estabiliza como o polimorfo α , o mais estável em temperaturas elevadas (HEWLETT; LISKA, 2017). Durante o resfriamento rápido, o $C_2S \alpha$ tende a permanecer estável até a completa solidificação do clínquer. Além disso, uma pequena quantidade de $C_2S \alpha'$ adicional é formada. A belita desenvolvida durante o resfriamento decorre da cristalização do silício remanescente da fase fundida combinada com o cálcio (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020).

Figura 29. Distribuição de massa normalizada das fases sólida e fundida do HFPC (amostra R.A3.S55) durante a clinquerização até 1450 °C seguida do resfriamento rápido (método Scheil-Gulliver) obtido por modelagem termodinâmica.

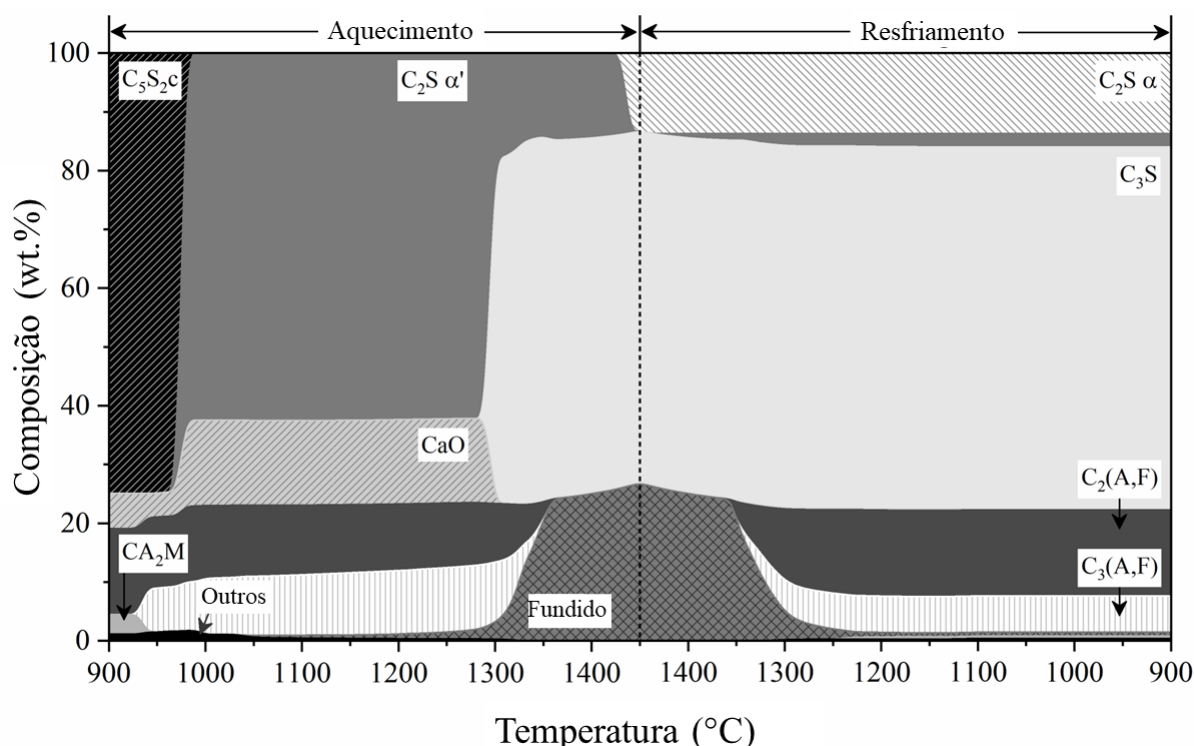


O consumo de Ca na cristalização adicional de $C_2S \alpha'$ resulta em aumento do teor de $C_2(A,F)$ e diminuição do $C_3(A,F)$ durante o resfriamento. A proporção entre essas fases no aquecimento e no resfriamento é de 0,8 e 1,9, respectivamente. Embora as temperaturas de recristalização do $C_2(A,F)$ e $C_3(A,F)$ sejam semelhantes, a taxa de formação do $C_2(A,F)$ é maior. Esse comportamento pode ser atribuído à menor disponibilidade de Ca para a formação da ferrita no resfriamento. Para todos os clínqueres modelados neste estudo, cerca de 40% do $C_3(A,F)$ gerado na etapa de aquecimento é convertido em $C_2(A,F)$ e CaO no resfriamento. Esse último é

incorporado simultaneamente por outras fases, incluindo $C_2S \alpha'$ e C_3A_2M ($Ca_3MgAl_4O_{10}$), restando apenas uma fração menor desse óxido em sua forma cristalina pura ($< 0,7 \text{ wt\%}$).

A modelagem da evolução das fases para a amostra R.A3.S65 (Figura 30) e outros clínques (Apêndice) seguiram tendências semelhantes, formando os mesmos compostos, mas em proporções diferentes. Por exemplo, para o clínquer R.A3.S65, o teor de C_2S diminuiu devido à otimização da estequiometria da farinha crua para maior formação estimada de C_3S (Tabela 4). As temperaturas de transição são semelhantes. No entanto, uma diferença substancial é perceptível na relação $C_2(A,F)/C_3(A,F)$ durante o aquecimento e resfriamento, que variou de 1,0 a 2,3, respectivamente. Embora essa proporção em valor absoluto seja diferente da amostra R.A3.S55, a razão de aumento permanece a mesma (2,35), que pode estar associada ao módulo de alumina da farinha crua (Tabela 4).

Figura 30. Distribuição de massa normalizada das fases sólida e fundida do HFPC (amostra R.A3.S65) durante a clinquerização até 1450°C seguida do resfriamento rápido (método Scheil-Gulliver) obtido por modelagem termodinâmica.



A Tabela 18 detalha as fases após simulação da clinquerização e resfriamento por modelagem termodinâmica. As amostras contendo SFCC apresentaram teor de C_3S mais próximo ao estimado na dosagem pelo método de Bogue (Tabela 4). Essa diferença está relacionada ao efeito de elementos minoritários (Ti e Ni), que atuaram

como fundentes, aprimorando a queimabilidade do clínquer (HEWLETT; LISKA, 2017). As amostras com o limite superior de C₃A (A3) formaram maiores quantidades de C₃S. Esse fator é atribuído ao aumento do módulo de alumina em relação aos sistemas A0 (Tabela 4). O incremento do MA aumenta a fração fundida e a dissolução potencial de CaO para formação do C₃S (KURDOWSKI, 2014).

O clínquer Portland rico em ferrita tende a estabilizar C₂S α' em vez de C₂S α. As temperaturas de formação dos polimorfos γ, α' e α no CPC foram relatadas como 1100, 1200 e 1300 °C, respectivamente (HEWLETT; LISKA, 2017). No entanto, elementos fundentes na farinha podem alterar essas temperaturas de transição (KURDOWSKI, 2014). Nesse sentido, o sistema atinge os pontos de transição antecipadamente devido ao elevado teor de ferro na fase ferrita.

Aumentar a quantidade esperada de C₃A para 3% (A3) afetou o teor total de C₂S. Esse comportamento é consistente com investigações anteriores relatando uma associação entre a maximização do C₄AF e o aumento do teor de C₂S (HUANG et al., 2019). A formação dos silicatos é concorrente, de modo que aumentar o C₃S esperado (S65) reduz a formação de C₂S devido à realocação do Ca na distribuição das fases e ao aumento do FSC.

A proporção C₂S alfa/alfa' é maior nos sistemas contendo SFCC (até 14,5) comparado às referências (até 13,6). Isso indica que a presença do resíduo tende a aprimorar a estabilização dos silicatos formados em altas temperaturas (C₃S e C₂S α) em detrimento dos formados após reconversão no resfriamento da fase fundida (C₂S α').

Tabela 18. Composição prevista do clínquer HFPC produzido a 1450 °C seguido do resfriamento rápido (método de Scheil-Gulliver).

Fase (wt.%)	R.A3.S55	R.A3.S65	R.A0.S55	R.A0.S65	S.A3.S55	S.A3.S65	S.A0.S55	S.A0.S65
Ca ₃ SiO ₅	50,77	61,65	46,66	56,76	53,10	59,40	48,54	58,43
Ca ₂ SiO ₄ α'	2,63	2,27	1,82	1,82	2,36	2,83	1,61	1,62
Ca ₂ SiO ₄ α	23,70	13,68	24,76	14,68	22,04	14,26	23,29	13,38
Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅	14,03	14,63	20,04	20,02	14,30	14,11	19,97	19,99
Ca ₃ (Al,Fe) ₂ O ₆	7,40	6,18	4,86	4,85	5,59	6,85	3,57	3,56
Ca ₃ MgAl ₄ O ₁₀	0,45	0,42	0,38	0,38	0,55	0,67	0,50	0,51
CaO	0,00	0,12	0,55	0,55	0,19	0,08	0,66	0,66
MgO	0,29	0,30	0,29	0,30	0,28	0,27	0,28	0,28
Outros	0,11	0,11	0,02	0,01	0,05	0,08	0,07	0,07
Fundido	0,62	0,63	0,63	0,63	1,55	1,45	1,50	1,50

O $C_2(A,F)$ está associado ao teor de C_4AF no clínquer e os valores foram aproximadamente equivalentes entre os sistemas de referência e contendo SFCC. Alterar o teor de C_3S esperado também pouco modificou o teor dessa fase. No entanto, uma alteração expressiva foi verificada após o ajuste do módulo de alumina e do C_3A esperado, também diminuindo o teor de C_2AF .

O C_3A_2M foi maior nos sistemas com SFCC possivelmente, pela maior disponibilidade de MgO na farinha. Observa-se que a modificação do FSC, ou seja, ajuste do C_3S esperado (de S55 para S65) parece não alterar a formação de CA_2M . O teor de fundido remanescente após o resfriamento está associado à presença de fases não cristalinas. A alteração desse valor parece estar associada ao coprocessamento do SFCC na mistura. Tal efeito decorre da não incorporação de parte das impurezas do resíduo na estrutura cristalina das principais fases do clínquer.

5.5.2 Validação experimental da modelagem preditiva para o HFPC contendo SFCC

A Tabela 19 apresenta as fases dos clínqueres quantificadas por Matos (2023). Os resultados experimentais corroboram a modelagem termodinâmica e comprovam a viabilidade de produção de clínquer contendo SFCC e com C_3A limitado (<3%). Contrapondo as limitações previstas em investigação prévia sobre o coprocessamento do SFCC no CPC (LIN et al., 2017).

Tabela 19. Composição mineralógica dos clínqueres sintetizados por Matos (2023) determinada por DRX/Rietveld. Os valores entre parênteses representam o erro estimado.

Fase (wt.%)	R.A3.S55	R.A3.S65	R.A0.S55	R.A0.S65	S.A3.S55	S.A3.S65	S.A0.S55	S.A0.S65
C_3S T3	9,79 (0,60)	n.d.	8,61 (0,57)	8,48 (0,57)	9,94 (0,64)	n.d.	n.d.	8,66 (0,57)
C_3S M1	32,96 (0,68)	47,23 (0,51)	36,01 (0,62)	46,15 (0,60)	32,76 (0,73)	50,99 (0,50)	38,58 (0,56)	48,27 (0,65)
C_3S M3	n.d.	7,13 (0,42)	n.d.	n.d.	n.d.	5,08 (0,42)	6,07 (0,46)	n.d.
C_2S α'	5,11 (0,37)	3,15 (0,33)	5,52 (0,30)	3,79 (0,35)	4,88 (0,35)	2,45 (0,30)	6,01 (0,39)	3,55 (0,31)
C_2S β	22,69 (0,39)	16,38 (0,33)	20,67 (0,32)	17,22 (0,34)	21,89 (0,38)	12,54 (0,31)	21,68 (0,36)	14,53 (0,32)
C_3A	2,42 (0,12)	2,04 (0,11)	2,31 (0,11)	2,34 (0,12)	2,84 (0,12)	3,34 (0,11)	2,32 (0,13)	2,31 (0,11)
C_4AF	8,45 (0,16)	7,45 (0,14)	7,73 (0,14)	10,17 (0,16)	8,29 (0,15)	8,64 (0,13)	9,13 (0,16)	9,11 (0,15)
ACn	18,59	16,61	19,13	11,85	19,42	16,97	16,22	13,57
Rwp (%)	7,92	7,30	7,34	6,73	7,75	6,83	7,55	6,74

ACn: Amorfo e cristalino não quantificado; n.d.: não detectado.

Os resultados experimentais verificaram três tipos de polimorfos do C_3S , os monoclinicos M1 e M3 e o triclinico T3. Essas estruturas foram reportadas com as

mais frequentes em clínqueres produzidos em escala industrial, tendo a sua estabilidade associada ao efeito de impurezas na farinha (HEWLETT; LISKA, 2017). A modelagem termodinâmica por meio do FactSage considera a estrutura romboédrica do C_3S (HÖKFORS et al., 2015). Para o C_2S , o programa apresenta os polimorfos γ , α' e α (BALE et al., 2016), desconsiderando a presença do tipo β , também associado à presença de elementos minoritários na farinha (HEWLETT; LISKA, 2017).

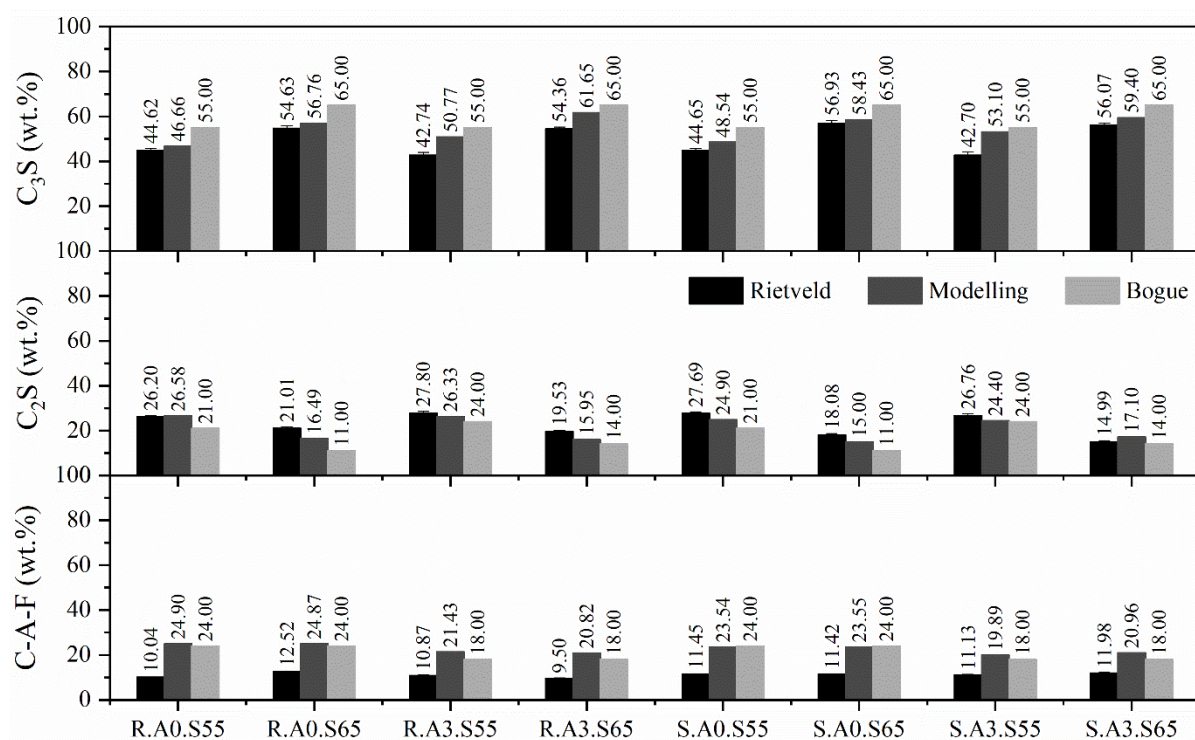
As principais fases do clínquer são comumente relatadas como soluções sólidas devido à inclusão de elementos minoritários em suas estruturas cristalinas (HEWLETT; LISKA, 2017; KURDOWSKI, 2014; TAYLOR, 1997). Os polimorfos triclinicos e monoclinicos do C_3S (T1, T2, T3, M1, M2 e M3) são distorções de sua fase romboédrica (HEWLETT; LISKA, 2017). Da mesma forma, o Ca_2SiO_4 beta representa uma forma impura de silicato dicálcico, pois o C_2S β puro é instável em condições atmosféricas normais (MIDGLEY, 1952). Embora os cálculos apresentados neste estudo não tenham incluído soluções sólidas de silicatos, a modelagem considerou novas fases resultantes da incorporação de elementos minoritários (Mg_2SiO_4 , Ni_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 , Ca_2MnO_4 , $Ca_3Ti_2O_6$ e outros), além de soluções sólidas de fases aluminato. No entanto, apenas o C_3A_2M foi verificado na modelagem, porém não identificado nos resultados experimentais.

O clínquer Portland normalmente possui fases contendo alumínio, como aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF). O C_3A ($Ca_3Al_2O_6$) tem estrutura cúbica, mas pode incorporar metais alcalinos e ser convertido em uma forma ortorrômbica (GOBBO; SANT'AGOSTINO; GARCEZ, 2004). Nesse sentido, a incorporação de sódio pode resultar na formação de $Na_2Ca_8Al_6O_{18}$ (ANDRADE NETO et al., 2022; KIRCHHEIM et al., 2011). O C_4AF tem a fórmula $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$, com a relação Al/Fe variando de acordo com a composição da farinha e as condições de clinquerização (TAYLOR, 1997). O C_4AF também pode conter até 10% de outros constituintes à base de Ca, Al, Fe e O (HEWLETT; LISKA, 2017). O $Ca_2Fe_2O_5$ contém Fe^{3+} em sítios octaédricos e tetraédricos. À medida que o teor de Al é aumentado, ele ocupa preferencialmente os sítios tetraédricos e posteriormente os octaédricos, modificando a estrutura cristalina (HEWLETT; LISKA, 2017). Além disso, o C_4AF frequentemente exhibe zonas de composição variável devido ao fracionamento durante o resfriamento (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020). A Figura 31 apresenta um

comparativo entre os resultados experimentais, modelados e os previstos pelas equações de Bogue.

Os resultados foram comparados em função do teor de C_3S e C_2S total a fim de transpor as limitações dos diferentes polimorfos considerados por cada método. De modo análogo, foi considerado o teor de aluminatos e ferritas total (C-A-F) para comparar a compatibilidade entre os sistemas. Observa-se que a quantificação dos silicatos (C_3S e C_2S) foi mais precisa na modelagem termodinâmica, embora os tipos de polimorfos não tenham sido considerados. Por outro lado, as fases C-A-F quantificadas ainda se distanciam dos resultados reais. Esse fator pode estar associado às limitações dos modelos termodinâmicos em prever a formação das ferritas no clínquer (HANEIN; GLASSER; BANNERMAN, 2020), interferindo na acurácia das previsões da modelagem para os sistemas de HFPC.

Figura 31. Comparativo entre as técnicas de quantificação das fases do clínquer por DRX/Rietveld (MATOS, 2023), modelagem termodinâmica e método de Bogue.



5.5.3 Conclusões parciais do capítulo

Para todos os HFPC modelados, a relação $C_2(A,F)/C_3(A,F)$ formada no aquecimento (1,0) dobrou durante o resfriamento (2,3), aprimorando a estabilidade do C_4AF no clínquer.

O coprocessamento do SFCC incorporou Ti e Ni, que atuaram como fundentes, aumentando o teor de C_3S no clínquer. Os sistemas com limite superior de C_3A (3%) formaram teores elevados de fração fundida, otimizando a dissolução do CaO e direcionando a maiores quantidades de C_3S (>50%).

O uso do SFCC estabilizou preferencialmente os silicatos formados em elevadas temperaturas (C_3S e $C_2S \alpha$) em detrimento dos formados após reconversão no resfriamento da fase fundida ($C_2S \alpha'$).

A modelagem termodinâmica permitiu verificar a evolução das fases do HFPC. A técnica ampliou a compreensão sobre o uso do SFCC e seus efeitos na fabricação do clínquer, podendo ser aplicada a outras matérias-primas alternativas coprocessadas na indústria.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados desta pesquisa, as seguintes conclusões podem ser delimitadas:

A modelagem termodinâmica é uma ferramenta útil para otimização da fabricação do clínquer Portland, permitindo a análise do efeito de impurezas de matérias-primas coprocessadas.

O método de dosagem proposto otimizou a composição das farinhas, promovendo clínqueres com mais C_3S (potencialmente mais reativos), aprimorando a reação do calcário e, portanto, reduzindo as emissões de CO_2 relacionadas à decomposição do material.

A modelagem termodinâmica permitiu dosar clínqueres com maior teor de SFCC combinado quimicamente, assegurando a produção ambientalmente segura de clínquer contendo matérias-primas residuais.

A técnica possibilitou ainda ampliar a compreensão sobre o comportamento da fase fundida durante a clinquerização e os seus efeitos na estabilidade das fases. Tais parâmetros são potencialmente aplicáveis como critério para reduzir o risco de fusão da mistura durante a clinquerização, reduzindo os custos de manutenção e aprimorando a vida útil dos fornos industriais.

A otimização permitiu produzir clínqueres com mais de 50% de C_3S , mesmo diante do coprocessamento de 15% de SFCC na farinha crua, quadruplicando o limite reportado na literatura.

O coprocessamento de lantanídeos com exceção do cério promoveu a formação de perovskita cúbica contendo Al e O e estabilizou $C_2(A,F)$ em vez de $C_3(A,F)$, sugerindo que esses elementos podem ser aplicáveis na produção de cimentos ricos em ferrita e resistentes ao ataque por sulfatos. Todavia, o Ce_2O_3 promoveu comportamento notavelmente diferente, permanecendo em suas formas cristalinas puras, variando com o aumento do teor de dopante (CeO_2 , Ce_6O_{11} e $Ce_{18}O_{31}$).

Os cálculos termodinâmicos indicaram que não há tendência de emissão de gases contendo lantanídeos, mesmo diante do coprocessamento de 10 wt.% de óxido de lantanídeo na farinha crua.

A modelagem termodinâmica permitiu investigar a evolução das fases durante a fabricação de clínqueres alternativos, como o belítico e o rico em ferrita (HFPC). Em ambos os sistemas os resultados corroboraram os achados de estudos experimentais anteriores, porém diferiram para as fases $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, principalmente devido à simulação de novos compostos contendo dopantes não quantificados pelo método experimental.

O coprocessamento de K_2O e Na_2O no clínquer ampliou a faixa de temperatura de formação do C_2S no resfriamento e aumentou o teor de C_3S . O Na desestabilizou predominantemente o C_3A , resultando em aluminato tricálcico ortorrômbico ($\text{C}_3\text{A-o}$) e fases minoritárias, incluindo $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_{16}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$, NaAlSiO_4 , $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$, NaFeO_2 e Na_2SiO_3 . Para amostras dopadas com K, observou-se o aumento do C_4AF e silicatos de potássio.

A viscosidade da fase fundida representou o potencial de difusão dos elementos na formação das fases do clínquer, desempenhando um papel crucial na mineralogia durante a fabricação.

O coprocessamento do SFCC aprimorou a estabilização dos silicatos formados em altas temperaturas (C_3S e $\text{C}_2\text{S } \alpha$) em detrimento dos formados após reconversão no resfriamento da fase fundida ($\text{C}_2\text{S } \alpha'$). Cerca de 40% do $\text{C}_3(\text{A,F})$ gerado na etapa de aquecimento é convertido em $\text{C}_2(\text{A,F})$ e outros compostos no resfriamento. Isso implica na maximização do teor de C_4AF e incorporação das impurezas nas últimas etapas de consolidação ao longo do resfriamento.

Embora a pureza das matérias-primas utilizadas com o SFCC possa ter contribuído para a maior estabilização do C_3S no clínquer modelado, os dados relatados neste estudo sugerem que o método de dosagem proposto pode ser aplicado a sistemas contendo fontes alternativas, como calcário natural e argilas. Nesse sentido, o método proposto representa uma estratégia para melhorar a reatividade do clínquer independentemente da pureza das matérias-primas empregadas.

O uso da modelagem termodinâmica para otimização do proporcionamento das farinhas promoveu a otimização da combinação química das impurezas de matérias-primas alternativas, a maximização da reatividade do cimento, a redução do consumo de calcário e argila naturais e a destinação adequada de materiais residuais. Essa

abordagem demonstra o potencial de produção de cimentos mais sustentáveis, minimizando a necessidade de uso de recursos naturais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A delimitação do método para o coprocessamento de materiais ricos em alumina ocorreu devido à etapa de fixação do MA. A utilização de materiais à base de outros elementos pode ter diferentes implicações nos módulos químicos e na formação de fases. Nesse sentido, novas investigações podem ser realizadas para definir a abordagem de cálculo adequada considerando as características químicas de outros tipos de matérias-primas.

Estudos adicionais podem investigar a variação do volume das fases ao longo da clinquerização e o efeito da viscosidade e propriedades da fase fundida sobre o mecanismo de autopulverização do clínquer. Além disso, algumas questões importantes relacionadas ao tema permanecem pouco compreendidas, tais como: modelagem preditiva utilizando matérias-primas naturais e considerando as implicações da composição mineralógica de entrada; modelagem do coprocessamento de impurezas em diferentes estados físicos; síntese de amostras experimentais dopadas com lantanídeos; Investigação do efeito das impurezas de matérias-primas alternativas não identificáveis por Espectroscopia por fluorescência de raios X (FRX).

8 ATIVIDADES DESENVOLVIDAS DURANTE O DOUTORADO

8.1 ARTIGOS DA TESE DE DOUTORADO

- [1] Ana Rita D. Costa, Mateus V. Coppe, Wagner V. Bielefeldt, Susan A. Bernal, Leon Black, Ana Paula Kirchheim, Jardel P. Gonçalves. *Thermodynamic modelling of cements clinkering process as a tool for optimising the proportioning of raw meals containing alternative materials*. **Scientific Reports**. v. 13, n. 1, p. 17589, 2023. (<https://doi.org/10.1038/s41598-023-44078-7>)
- [2] Ana Rita D. Costa, Luanne B. de B. Barbosa, Ana Paula Kirchheim, Jardel P. Gonçalves. *Influence of lanthanides on the phase composition of Portland cement clinker accessed by thermodynamic modelling*. **International Journal of Mining, Materials, and Metallurgical Engineering**. v. 9, p. 16-24, 2023. (<https://doi.org/10.11159/ijmmme.2023.003>)
- [3] Ana Rita D. Costa, Yuvaraj Dhandapani, Sreejith Krishnan, Susan A. Bernal, Leon Black, Ana Paula Kirchheim, Jardel P. Gonçalves. *Effect of spent fluid catalytic cracking catalyst (SFCC) and its impurities on the phase stability and environmental risk of Portland clinker*. A ser submetido para a **Cement and Concrete Research**.
- [4] Ana Rita D. Costa, Samile Raiza C. Matos, Roberta de S. da Paixão, Wagner V. Bielefeldt, Ana Paula Kirchheim, Jardel P. Gonçalves. *Thermodynamic modelling and synthesis of high-ferrite Portland clinker containing spent fluid catalytic cracking catalyst (SFCC)*. A ser submetido para a **Construction and Building Materials**.

8.2 OUTRAS PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DO DOUTORADO (MARÇO 2020 - AGOSTO 2023)

- [1] Samile Raiza C. Matos, **Ana Rita D. Costa**, Ana Paula Kirchheim, Jardel P. Gonçalves. *Spent fluid catalytic cracking catalyst (SFCC): A review of management strategies, potential for co-processing in cement kilns, and environmental implications*. A ser submetido para a **Journal of Cleaner Production**.

- [2] Bruna S. Rosa, **Ana Rita D. Costa**, Luanne B. de B. Barbosa, Jardel P. Gonçalves. *Thermodynamic modelling and hydration of high-ferrite Portland cements (HFPC)*. A ser submetido para a **Sustainable Materials and Technologies**.
- [3] Kuelson Rândello D. Maciel, **Ana Rita D. Costa**, Heloysa M. C. Andrade, Jardel P. Gonçalves. *Effect of residual gravel based on n-paraffin fluid as a partial replacement of cement*. A ser submetido para a **Sustainable Materials and Technologies**.
- [4] Kuelson Rândello D. Maciel, **Ana Rita D. Costa**, Josinorma S. de Oliveira, Heloysa M. C. Andrade, Jardel P. Gonçalves. *Optimisation of drilling cuttings reactivity as a supplementary cementitious material in ternary cements*. **Materials Research**. v. 26, p. e20220599, 2023. (<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0599>)
- [5] Kuelson Rândello D. Maciel, **Ana Rita D. Costa**, Heloysa M. C. Andrade, Jardel P. Gonçalves. *Valorisation of oil well drilling cuttings as a raw material in ceramic manufacturing*. **Applied Clay Science**. v. 239, p. 106953, 2023. (<https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106953>)
- [6] **Ana Rita D. Costa**, Jardel P. Gonçalves. *Rheological properties and hydration of ternary cements containing clay brick, clay tile, marble, and phosphogypsum waste*. **Ambiente Construído**. v. 22, p. 59-75, 2022. (<https://doi.org/10.1590/s1678-86212022000400628>)
- [7] **Ana Rita D. Costa**, Jardel P. Gonçalves. *Milling parameters and solid waste characterisation to use as supplementary cementitious materials*. **Ambiente Construído**. v. 22, p. 35-48, 2022. (<https://doi.org/10.1590/s1678-86212022000400626>)
- [8] Túllio Alexandre M. da Cruz, Rodrigo H. Geraldo, **Ana Rita D. Costa**, Kuelson Rândello D. Maciel, Jardel P. Gonçalves, Gladis Camarini. *Microstructural and mineralogical compositions of metakaolin-limerecycled gypsum plaster ternary systems*. **Journal of Building Engineering**. v. 47, p. 103770, 2022. (<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103770>)
- [9] **Ana Rita D. Costa**, Jardel P. Gonçalves. *Accelerated carbonation of ternary cements containing waste materials*. **Construction and Building Materials**. v. 302, p. 124159, 2021. (<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124159>)

- [10] **Ana Rita D. Costa**, Samile Raiza C. Matos, Gladis Camarini, Jardel P. Gonçalves. *Hydration of sustainable ternary cements containing phosphogypsum. Sustainable Materials and Technologies*. v. 28, p. e00280, 2021. (<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00280>)
- [11] Rodrigo H. Geraldo, **Ana Rita D. Costa**, Julia Kanai, Jefferson S. Silva, Janaína D. Souza, Heloysa M. C. Andrade, Jardel P. Gonçalves, Patricia S. P. Fontanini, Gladis Camarini. *Calcination parameters on phosphogypsum waste recycling. Construction and Building Materials*. v. 256, p. 119406, 2020. (<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119406>)
- [12] **Ana Rita D. Costa**, Angela B. Masuero, Jardel P. Gonçalves. *Rheological evaluation at varied temperatures of cementitious pastes containing different types of polycarboxylate superplasticizers admixtures. Revista Matéria*. v. 25, 2020. (<https://doi.org/10.1590/S1517-707620200004.1182>)

8.3 CAPÍTULOS DE LIVROS (MARÇO 2020 - AGOSTO 2023)

- [1] **Ana Rita D. Costa**, Jardel P. Gonçalves. *Otimização dos parâmetros de moagem de resíduos sólidos para aplicação como materiais cimentícios suplementares*. In: 7º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção. 1 ed. Ponta Grossa, Paraná: Atena, v. 1, p. 17-25, 2021. (<http://dx.doi.org/10.22533/at.ed.8192108113>)
- [2] **Ana Rita D. Costa**, Jardel P. Gonçalves. *Propriedades reológicas e hidratação de pastas de cimentos ternários contendo resíduos de mármore, porcelanato, bloco cerâmico e fosfogesso*. In: 7º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção. 1 ed. Ponta Grossa, Paraná: Atena, v. 1, p. 9-16, 2021. (<http://dx.doi.org/10.22533/at.ed.8192108112>)
- [3] Samile Raiza C. Matos, **Ana Rita D. Costa**, Josinorma S. de Oliveira, Kuelson Rândello D. Maciel, Jardel P. Gonçalves. *Método de Rietveld para quantificação de fases em resíduos para uso como Materiais Cimentícios Suplementares (MCS)*. In: 7º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção. 1 ed. Ponta Grossa, Paraná: Atena, v. 1, p. 42-50, 2021. (<http://dx.doi.org/10.22533/at.ed.8192108116>)

8.4 PUBLICAÇÕES EM EVENTOS (MARÇO 2020 - AGOSTO 2023)

- [1] ***Ana Rita D. Costa**, Luanne B. de B. Barbosa, Ana Paula Kirchheim, Jardel P. Gonçalves. *Effect of lanthanides on the mineralogical composition of Portland clinker accessed by thermodynamic modelling*. In: 10th International Conference on Mining, Material, and Metallurgical Engineering (MMME 2023). London, United Kingdom. (<https://doi.org/10.11159/mmme23.114>)
- [2] ***Ana Rita D. Costa**, Luanne B. de B. Barbosa, Bruna S. Rosa, Ana Paula Kirchheim, Jardel P. Gonçalves. *Thermodynamic modelling of belite clinker mineralogy during manufacture*. In: 10th International Conference on Mining, Material, and Metallurgical Engineering (MMME 2023). London, United Kingdom. (<https://doi.org/10.11159/mmme23.115>)
- [3] Bruna S. Rosa, Luanne B. de B. Barbosa, **Ana Rita D. Costa**, Jardel P. Gonçalves. *Modelagem termodinâmica da hidratação de cimentos Portland ricos em ferrita (HFPC)*. In: 64º Congresso Brasileiro do Concreto (64CBC 2023). Florianópolis, Brasil.
- [4] Luanne B. de B. Barbosa, Bruna S. Rosa, **Ana Rita D. Costa**, Jardel P. Gonçalves. *Efeito do bário e molibdênio na formação das fases hidratadas do cimento Portland: uma análise por meio da modelagem termodinâmica*. In: 64º Congresso Brasileiro do Concreto (64CBC 2023). Florianópolis, Brasil.
- [5] Roberta de S. da Paixão, Vinícius S. de Carvalho, Luanne B. de B. Barbosa, **Ana Rita D. Costa**, Jardel P. Gonçalves. *Utilização do teste rápido (R^3) para avaliação da reatividade pozolânica de resíduos cerâmicos como materiais cimentícios suplementares*. In: 8º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção (ENARC 2023). Foz do Iguaçu, Brasil.
- [6] **Ana Rita D. Costa**, Samile Raiza C. Matos, Roberta de S. da Paixão, Wagner V. Bielefeldt, Ana Paula Kirchheim, Jardel P. Gonçalves. *Modelagem termodinâmica do clínquer Portland rico em ferrita contendo resíduo de catalisador catalítico*. In: Simpósio Brasileiro da Ciência do Cimento (SBCC 2023). São Paulo, Brasil.
- [7] Kuelson Rândello D. Maciel, **Ana Rita D. Costa**, Heloysa M. C. Andrade, Jardel P. Gonçalves. *Otimização do cascalho residual como material cimentício suplementar em cimentos ternários*. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT 2022). Águas de Lindóia, Brasil.

- [8] Kuelson Rândello D. Maciel, **Ana Rita D. Costa**, Heloysa M. C. Andrade, Jardel P. Gonçalves. *Efeito da substituição do cimento por cascalho residual à base de fluido de n-parafina em matrizes cimentícias*. In: 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT 2022). Águas de Lindóia, Brasil.
- [9] ***Ana Rita D. Costa**, Jardel P. Gonçalves. *Otimização dos parâmetros de moagem de resíduos sólidos para aplicação como materiais cimentícios suplementares*. In: 7º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção (ENARC 2021). Porto Alegre, Brasil.
- [10] ***Ana Rita D. Costa**, Jardel P. Gonçalves. *Propriedades reológicas e hidratação de pastas de cimentos ternários contendo resíduos de mármore, porcelanato, bloco cerâmico e fosfogesso*. In: 7º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção (ENARC 2021). Porto Alegre, Brasil.
- [11] Samile Raiza C. Matos, **Ana Rita D. Costa**, Josinorma S. de Oliveira, Kuelson Rândello D. Maciel, Jardel P. Gonçalves. *Método de Rietveld para quantificação de fases em resíduos para uso como Materiais Cimentícios Suplementares (MCS)*. In: 7º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção (ENARC 2021). Porto Alegre, Brasil.
- [12] ***Ana Rita D. Costa**, Samile Raiza C. Matos, Gladis Camarini, Jardel P. Gonçalves. Hydration of limestone calcined clay cement containing phosphogypsum as a set retarder. In: X Brazilian and IV Pan-American Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (X CBRATEC e VI CPANATEC 2021). Rio de Janeiro, Brasil.

* Apresentadora no evento.

8.5 PREMIAÇÕES DURANTE O PERÍODO DO DOUTORADO (MARÇO 2020 - AGOSTO 2023)

- [1] **1º lugar - Melhor pesquisa acadêmica**. 10th International Conference on Mining, Material, and Metallurgical Engineering, Brunel University, Londres, 2023.
- [2] **2º lugar - Melhor pesquisa acadêmica**. 24º Prêmio nacional de Inovação e Sustentabilidade na Construção, Câmara Brasileira da Indústria da Construção (CBIC), 2022.

- [3] **1º lugar - Melhor pesquisa acadêmica.** 7º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção, Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído (ANTAC), 2021.

8.6 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS (MARÇO 2020 - AGOSTO 2023)

- [1] **10th International Conference on Mining, Material, and Metallurgical Engineering (MMME 2023).** Londres, Reino Unido, 2023.
- [2] **Clay Minerals Group Research in Progress meeting.** Leeds, Reino Unido, 2023.
- [3] **41st Cement and Concrete Science Conference.** Leeds, Reino Unido, 2022.
- [4] **7º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção (ENARC).** Porto Alegre, Brasil, 2021.
- [5] **XII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria & V Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria.** (X CBRATEC e VI CPANATEC). Rio de Janeiro, Brasil, 2021.
- [6] **II Congresso virtual da Universidade Federal da Bahia.** Salvador, Brasil, 2021.
- [7] **Congresso virtual da Universidade Federal da Bahia.** Salvador, Brasil, 2020.

8.7 CURSOS (MARÇO 2020 - AGOSTO 2023)

- [1] **Análise de dados em ciências exatas e da terra** (60 horas). Universidade Federal da Bahia (UFBA), Brasil, 2023.
- [2] **Fundamentos de ciência de dados** (30 horas). Universidade Federal da Bahia (UFBA), Brasil, 2023.
- [3] **R para ciência de dados: exploração e visualização** (8 horas). Universidade Federal da Bahia (UFBA), Brasil, 2023.
- [4] **Writing in the sciences** (30 horas). Stanford University, 2021.
- [5] **Difratometria de Raios X** (35 horas). Universidade de São Paulo (USP), Brasil, 2020.

8.8 INTERCÂMBIOS ACADÊMICOS (MARÇO 2020 - AGOSTO 2023)

[1] University of Leeds (Reino Unido)

Supervisores: Leon Black e Susan Andrea Bernal

Período: 01 de julho a 30 de novembro de 2022

Bolsa: Programa Institucional de Internacionalização da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES-PrInt)

[2] Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Supervisores: Wagner Viana Bielefeldt e Ana Paula Kirchheim

Período: 01 de outubro a 31 de dezembro de 2021

Bolsa: Programa de Apoio à Pós-Graduação da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES-PROAP)

REFERÊNCIAS

- ABDUL-WAHAB, S. A. et al. An overview of alternative raw materials used in cement and clinker manufacturing. **International Journal of Sustainable Engineering**, v. 14, n. 4, p. 743–760, 2021.
- ABNT. **NBR 16697: Cimento Portland - Requisitos**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2018.
- AL-DHAMRI, H.; MELGHIT, K. Use of alumina spent catalyst and RFCC wastes from petroleum refinery to substitute bauxite in the preparation of Portland clinker. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 852–859, jul. 2010.
- ALONSO-FARIÑAS, B. et al. Sustainable management of spent fluid catalytic cracking catalyst from a circular economy approach. **Waste Management**, v. 110, p. 10–19, 2020.
- AMER, A. I. H. et al. Maximize the use of municipal waste generated by the hydrogen peroxide industry in the production of high-quality refractory CAC. **Scientific Reports**, v. 12, 1 dez. 2022.
- ANDERSSON, J. O. et al. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 26, n. 2, p. 273–312, 2002.
- ANDRADE NETO, J. DA S.; DE LA TORRE, A. G.; KIRCHHEIM, A. P. Effects of sulfates on the hydration of Portland cement – A review. **Construction and Building Materials**, v. 279, 12 abr. 2021.
- ANDRADE NETO, J. S. et al. The role of sodium and sulfate sources on the rheology and hydration of C3A polymorphs. **Cement and Concrete Research**, v. 151, 1 jan. 2022.

ARANDA, M. A. G.; DE LA TORRE, Á. G.; LEÓN-REINA, L. Rietveld quantitative phase analysis of OPC clinkers, cements and hydration products. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 74, p. 169–209, 2012.

ASTM. **C150/C150M - Standard specification for Portland cement**. [s.l.] American Society for Testing and Materials, 2019.

ATALLAH, E. et al. Thermodynamic equilibrium approach to predict the inorganic interactions of ash from biomass and their mixtures: A critical assessment. **Fuel Processing Technology**, v. 235, 1 out. 2022.

BALE, C. W. et al. Reprint of: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 55, p. 1–19, 2016.

BALTAKYS, K. et al. Formation and hydration of eco-friendly cement using industrial wastes as raw materials. **Scientific Reports**, v. 11, 1 dez. 2021.

BARROS, A. M.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Evaluation of the incorporation ratio of ZnO, PbO and CdO into cement clinker. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 1–2, p. 71–78, 9 ago. 2004.

BARRY, T. I.; GLASSER, F. P. Calculations of Portland cement clinkering reactions. **Advances in Cement Research**, v. 12, n. 1, p. 19–28, 2000.

BECKHOFF, B. et al. **Handbook of practical X-ray fluorescence analysis**. Heidelberg: Springer, 2006.

BHATTY, J. I.; MILLER, F. M.; KOSMATKA, S. H. **Innovations in Portland cement manufacturing**. 2. ed. Skokie: Portland Cement Association, 2011.

BLINOVA, Irina et al. Potential hazard of lanthanides and lanthanide-based nanoparticles to aquatic ecosystems: data gaps, challenges and future research needs derived from bibliometric analysis. **Nanomaterials**, v. 10, n. 2, p. 328, 2020.

BLOIS, L.; LAY-EKUAKILLE, A. Environmental impacts from atmospheric emission of heavy metals: A case study of a cement plant. **Measurement: Sensors**, v. 18, 1 dez. 2021.

BOGUE, R. H. Calculation of the compounds in Portland cement. **Industrial and Engineering Chemistry - Analytical Edition**, v. 1, n. 4, p. 192–197, 1929.

BOGUSH, A. A. et al. Co-processing of raw and washed air pollution control residues from energy-from-waste facilities in the cement kiln. **Journal of Cleaner Production**, v. 254, 1 maio 2020.

BOLIO-ARCEO, H.; GLASSER, F. P. Formation of spurrite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 2, p. 301–307, 1990.

BUURMANS, I. L. C. et al. Structure and acidity of individual Fluid Catalytic Cracking catalyst particles studied by synchrotron-based infrared micro-spectroscopy. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 166, p. 86–92, 15 jan. 2013.

CALLIGARIS, G. A. et al. On the quantitative phase analysis and amorphous content of triacylglycerols materials by X-ray Rietveld method. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 212, n. December 2017, p. 51–60, 2018.

CAMPBELL, D. H. **Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker**. 2. ed. Skokie: Portland Cement Association, 1999.

CANTALUPPI, M. et al. An insight on the effect of sodium and silicon on microstructure and crystallography of high alumina cements. **Cement and Concrete Research**, v. 148, 1 out. 2021.

CHEN, H. L.; TSENG, Y. S.; HSU, K. C. Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 6, p. 657–664, 2004.

- CHENG, S. et al. Experimental phase equilibria studies in the FeO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂ system and the subsystems CaO-SiO₂, FeO-Fe₂O₃-SiO₂ in air. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 52, p. 1891–1914, 1 jun. 2021.
- CHOU, M.-I. et al. Making fired bricks with spent equilibrium catalyst-a technical feasibility study. **Journal of Solid Waste Technology and Management**, v. 35, n. 4, p. 200–208, 2009.
- COLOMBO, P. et al. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 7, n. 3, p. 225–239, 2003.
- CONG, J. et al. Volatilization of heavy metals (As, Pb, Cd) during co-processing in cement kilns. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n. 5, p. 425–435, 2015.
- CONGYUN, H. et al. Effect of minor elements on silicate cement clinker. **Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed.**, v. 20, n. 3, p. 116–118, 2005.
- CUI, S. et al. Effect and incorporation mechanism of heavy metal elements in hazardous industrial wastes during clinker formation. **Journal-Chinese Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 1264–1270, 2004.
- CZERWINSKI, F. Cerium in aluminum alloys. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 1, p. 24–72, 1 jan. 2020.
- DA, Y. et al. The effect of spent petroleum catalyst powders on the multiple properties in blended cement. **Construction and Building Materials**, v. 231, 20 jan. 2020.
- DA, Y. et al. Utilizing titanium-containing pickling sludge to prepare raw meal for clinker production. **Construction and Building Materials**, v. 268, p. 121216, 2021a.
- DA, Y. et al. Studies on the formation and hydration of tricalcium silicate doped with CaF₂ and TiO₂. **Construction and Building Materials**, v. 266, 10 jan. 2021b.

DAHL, L. A. **New study on reactions in burning cement raw materials**. Skokie: Portland Cement Association, 1956.

DAVIES, R. H. et al. MTDATA - Thermodynamic and phase equilibrium software from the national physical laboratory. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 26, n. 2, p. 229–271, 2002.

DE LA TORRE, Á. G. et al. In situ synchrotron powder diffraction study of active belite clinkers. **Journal of Applied Crystallography**, v. 40, n. 6, p. 999–1007, 2007.

DE NOIRFONTAINE, M. N. et al. CALPHAD formalism for Portland clinker: Thermodynamic models and databases. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 3, p. 1471–1479, 2012.

DE OLIVEIRA, J. S. et al. Influence of milling of a reused FCC catalytic waste on the early hydration stages of a special class cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, n. 4, p. 2923–2934, 1 fev. 2022.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DENG, Q. et al. Mechanism of C4AF Content and heat-curing process on the abrasion resistance of high ferrite cement. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 37, n. 3, p. 440–449, 1 jun. 2022.

DEOLALKAR, S. P. **Designing Green Cement Plants**. Oxford: Butterworth-Heinemann (Elsevier), 2016.

DIN. **DIN 51730 Determination of fusibility of fuel ash (German)**. [s.l.] Deutsches Institut für Normung, 2022.

DING, Z. et al. First-principle insights of initial hydration behavior affected by copper impurity in alite phase based on static and molecular dynamics calculations. **Journal of Cleaner Production**, v. 398, 20 abr. 2023.

- DOS SANTOS, K. R. et al. Stabilization/solidification of toxic elements in cement pastes containing a spent FCC catalyst. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 2, 1 fev. 2021.
- DU, X. et al. Cation location and migration in lanthanum-exchanged NaY zeolite. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, p. 1599–1607, 2013.
- DUBINA, E.; WADSÖ, L.; PLANK, J. A sorption balance study of water vapour sorption on anhydrous cement minerals and cement constituents. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 11, p. 1196–1204, nov. 2011.
- DURDZIŃSKI, P. T. et al. Phase assemblage of composite cements. **Cement and Concrete Research**, v. 99, n. September 2016, p. 172–182, 2017.
- ELAKNESWARAN, Y. et al. Characteristics of ferrite-rich Portland cement: Comparison with ordinary Portland cement. **Frontiers in Materials**, v. 6, 15 abr. 2019.
- EN. **EN 197-1 - Cement. Composition, specifications and conformity criteria for common cements**. [s.l.] British Standards Institution, 2011.
- FAURE, A. et al. Beneficial reuse of dam fine sediments as clinker raw material. **Construction and Building Materials**, v. 218, p. 365–384, 10 set. 2019.
- FERELLA, F.; INNOCENZI, V.; MAGGIORE, F. Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 108, p. 10–20, 2016.
- FERNÁNDEZ-CARRASCO, L. et al. Infrared spectroscopy in the analysis of building and construction materials. Em: **Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology**. [s.l.: s.n.]. p. 369–382.
- GHAZI, A. B.; JAMSHIDI-ZANJANI, A.; NEJATI, H. Clinkerisation of copper tailings to replace Portland cement in concrete construction. **Journal of Building Engineering**, v. 51, 1 jul. 2022.

GHAZIZADEH, S. et al. Estimation of standard molar entropy of cement hydrates and clinker minerals. **Cement and Concrete Research**, v. 136, 1 out. 2020.

GIES, A.; KNÖFEL, D. Influence of sulfur on the composition of belite-rich cement clinkers and the technological properties of the resulting cements. **Cement and Concrete Research**, v. 17, p. 317–328, 1987.

GINEIKA, A.; SIAUCIUNAS, R.; BALTAKYS, K. Synthesis of wollastonite from AlF_3 -rich silica gel and its hardening in the CO_2 atmosphere. **Scientific Reports**, v. 9, 1 dez. 2019.

GINEYS, N. et al. Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1177–1184, nov. 2011.

GLASSER, F. P. The formation and thermal stability of spurrite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$. **Cement and Concrete Research**, v. 3, n. 1, p. 23–28, 1973.

GLOTER, A. et al. TEM evidence of perovskite-brownmillerite coexistence in the $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_{2.5}$ system with minor amounts of titanium and silicon. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 27, p. 504–513, 2000.

GOBBO, L.; SANT'AGOSTINO, L.; GARCEZ, L. C3A polymorphs related to industrial clinker alkalies content. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 4, p. 657–664, abr. 2004.

GOSWAMI, G.; PADHY, B. P.; PANDA, J. D. Thermal analysis of spurrite from a rotary cement kiln. **Journal of Thermal Analysis**, v. 35, p. 1129–1136, 1989.

GUO, X. et al. Effects of phosphorus and iron on the composition and property of Portland cement clinker utilized incinerated sewage sludge ash. **Construction and Building Materials**, v. 341, 9 maio 2022.

HANEIN, T.; GLASSER, F. P.; BANNERMAN, M. **Thermodynamics of Portland cement clinkering**. 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015). **Anais...**Beijing, China: 2015.

HANEIN, T.; GLASSER, F. P.; BANNERMAN, M. N. Thermodynamic data for cement clinkering. **Cement and Concrete Research**, v. 132, 1 jun. 2020.

HARADA, T.; TANAKA, H.; YAMASHITA, M. Influences of lanthanum oxide in clinker on the properties of cement. **Cement Science and Concrete Technology**, v. 67, p. 144–150, 2013.

HARILAL, M. et al. Electrical and optical properties of NdAlO₃ synthesized by an optimized combustion process. **Materials Characterization**, v. 90, p. 7–12, 2014.

HAYWARD, S. A. et al. Transformation processes in LaAlO₃: Neutron diffraction, dielectric, thermal, optical, and Raman studies. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, 1 ago. 2005.

HE, Y. et al. Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: Characteristics and mechanism. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 995–1004, 31 dez. 2017.

HER, S. et al. Feasibility study on utilization of pulverized eggshell waste as an alternative to limestone in raw materials for Portland cement clinker production. **Construction and Building Materials**, v. 324, 21 mar. 2022.

HERTEL, T. et al. Boosting the use of bauxite residue (red mud) in cement - Production of an Fe-rich calciumsulfoaluminate-ferrite clinker and characterisation of the hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 145, 1 jul. 2021.

HEWLETT, P. C.; LISKA, M. (EDS.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. Fifth ed. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2019.

HEWLETT, P.; LISKA, M. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 5. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann (Elsevier), 2017.

HÖKFORS, B. et al. On the phase chemistry of Portland cement clinker. **Advances in Cement Research**, v. 27, n. 1, p. 50–60, 1 jan. 2015.

HÖKFORS, B.; ERIKSSON, M.; VIGGH, E. Modelling the cement process and cement clinker quality. **Advances in Cement Research**, v. 26, n. 6, p. 311–318, 11 nov. 2014.

HOU, G. et al. Composition design and pilot study of an advanced energy-saving and low-carbon rankinite clinker. **Cement and Concrete Research**, v. 127, 1 jan. 2020.

HU, Y. et al. The composition and performance of alite-ye'elite clinker produced at 1300 °C. **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 41–48, 1 maio 2018.

HUANG, X. et al. The effect of supplementary cementitious materials on the permeability of chloride in steam cured high-ferrite Portland cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 197, p. 99–106, 10 fev. 2019.

HUNTZINGER, D. N.; EATMON, T. D. A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, p. 668–675, maio 2009.

IEA. **Global cement production in the Net Zero Scenario, 2010-2030**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/cement>>.

ISO. **10426-1 - Cements and materials for well cementing - Part 1: Specification**. [s.l.] International Organization for Standardization, 2009.

ISTERI, V. et al. Production and properties of ferrite-rich CSAB cement from metallurgical industry residues. **Science of the Total Environment**, v. 712, 10 abr. 2020.

ISTERI, V. et al. Ferritic calcium sulfoaluminate belite cement from metallurgical industry residues and phosphogypsum: Clinker production, scale-up, and

microstructural characterisation. **Cement and Concrete Research**, v. 154, 1 abr. 2022.

JUNG, I. H.; VAN ENDE, M. A. Computational thermodynamic calculations: FactSage from CALPHAD thermodynamic database to virtual process simulation. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 51, n. 5, p. 1851–1874, 1 out. 2020.

JUNG, S. S.; SOHN, I. Crystallization behavior of the CaO-Al₂O₃-MgO system studied with a confocal laser scanning microscope. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 43B, p. 1530–1539, 1 dez. 2012.

JUNG, S. S.; SOHN, I. Effect of FeO concentration on the crystallization of high-temperature CaO-Al₂O₃-MgO-FeO melts. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 4, p. 1309–1316, abr. 2013.

KACIMI, L.; CYR, M.; CLASTRES, P. Synthesis of α' -L-C₂S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 593–601, set. 2010.

KAHLENBERG, V. et al. Structural studies on Ca₃Al₄MgO₁₀ (C₃A₂M)—A ternary phase in the system CaO–Al₂O₃–MgO. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, p. 2084–2093, 1 abr. 2019.

KARIM, M. R. et al. Heavy metals leaching behaviour assessment of palm oil clinker. **Sains Malaysiana**, v. 47, n. 3, p. 523–530, 2018.

KIRCHHEIM, A. P. et al. Analysis of cubic and orthorhombic C₃A hydration in presence of gypsum and lime. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 2038–2045, abr. 2009.

KIRCHHEIM, A. P. et al. Real-time high-resolution X-ray imaging and nuclear magnetic resonance study of the hydration of pure and Na-doped C3A in the presence of sulfates. **Inorganic Chemistry**, v. 50, p. 1203–1212, 21 fev. 2011.

KLEIB, J. et al. Production of Portland cement clinker from French Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, 17 jul. 2021.

KRISHNAN, S. et al. Characterisation and hydration kinetics of β -C2S synthesised with K2SO4 as dopant. **Cement and Concrete Research**, v. 167, 1 maio 2023.

KUMAR, K. S. Environmental impact assessment of a Proposed Bauxite mining using Rapid Impact Assessment Matrix Method. **International Journal of Applied Environmental Sciences**, v. 5, n. 1, p. 29–38, 2010.

KURDOWSKI, W. **Cement and concrete chemistry**. [s.l.] Springer, 2014.

LAMAS, W. D. Q.; PALAU, J. C. F.; CAMARGO, J. R. DE. Waste materials co-processing in cement industry: Ecological efficiency of waste reuse. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 200–207, 2013.

LE SAOUT, G.; IDIR, R.; ROUX, J. C. Characterisation of Perovskites in a calcium sulfo aluminate cement. Em: GLAGOLEV, S. (Ed.). **14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM2019)**. Belgorod: Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences, 2019. p. 339–343.

LEE, M.-Y. et al. Potential risk of exposure to heavy metals from co-processing of secondary wastes in the Republic of Korea. **Journal of Environmental Management**, v. 286, 15 maio 2021.

LEMOS, M. S.; DA CUNHA, A. L. C.; DWECK, J. A study of cement Type II hydration partially substituted by Brazilian spent cracking catalyst fines: Part I. Non-conventional

differential thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 1, p. 573–584, 2017.

LI, J. et al. Effect of ZnO on the whiteness of white Portland cement clinker. **Cement and Concrete Research**, v. 143, 1 maio 2021.

LIANG, Z. et al. Preparation of alumina abrasion-resistant ceramic grinding ball with spent FCC equilibrium catalyst. **China Petroleum Processing and Petrochemical Technology**, v. 12, n. 4, p. 23–29, 2010.

LIANG, Z. et al. A primary study on preparation of mullite with solid waste. **Advanced Materials Research**, v. 233–235, p. 1067–1072, 2011.

LIN, K. L. et al. Recycling of spent catalyst and waste sludge from industry to substitute raw materials in the preparation of Portland cement clinker. **Sustainable Environment Research**, v. 27, p. 251–257, 1 set. 2017.

LIN, Y. et al. Utilization of municipal sewage sludge as additives for the production of eco-cement. **Journal of Hazardous Materials**, v. 213–214, p. 457–465, 2012.

LIU, L. et al. Leaching behavior of vanadium from spent SCR catalyst and its immobilization in cement-based solidification/stabilization with sulfurizing agent. **Fuel**, v. 243, p. 406–412, 1 maio 2019.

LIU, W. et al. Effects of Municipal Sewage Sludge on Fixation of Cr, Ni, Cu, and Zn during Co-processing of Heavy Metal-containing Waste in Cement Kilns. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 33, n. 4, p. 892–900, 2018.

LIU, Y. et al. Evaluation on recycled clinker production and properties from regeneration of completely recycle concrete. **Construction and Building Materials**, v. 301, 27 set. 2021.

LOTTHENBACH, B. et al. **Thermodynamic modelling: state of knowledge and challenges**. Advances in Cement Research. **Anais...** Thomas Telford Services Ltd, 1 out. 2010.

LUSQUIÑOS, F. et al. Production of calcium phosphate coatings on Ti6Al4V obtained by Nd:Yttrium-aluminum-garnet laser cladding. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 8, p. 4231–4236, out. 2001.

LV, C. et al. Phase evolution and pulverization mechanism of self-pulverizing carbonatable clinkers. **Journal of the American Ceramic Society**, p. 1391–1412, 1 fev. 2022.

LV, D. et al. Effects of Co-processing sewage sludge in the cement kiln on PAHs, heavy metals emissions and the surrounding environment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 4, 2018.

LV, X. et al. Hydration, microstructure characteristics, and mechanical properties of high-ferrite Portland cement in the presence of fly ash and phosphorus slag. **Cement and Concrete Composites**, v. 136, 1 fev. 2023.

MADEJ, D.; BORIS, R. Synthesis, characterization and hydration analysis of Ba²⁺-, Cu²⁺- or Bi³⁺-doped CaO–Al₂O₃–ZrO₂-based cements. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, n. 6, p. 4331–4340, 1 dez. 2019.

MADSEN, I. C.; SCARLETT, N. V. Y.; KERN, A. Description and survey of methodologies for the determination of amorphous content via X-ray powder diffraction. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v. 226, n. 12, p. 944–955, 2011.

MANI, U. et al. Effect of fly ash inhalation on biochemical and histomorphological changes in rat liver. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 68, n. 1, p. 126–133, 2007.

- MARINHO, M. B.; GLASSER, F. P. Polymorphism and phase changes in the ferrite phase of cements induced by titanium substitution. **Cement and Concrete Research**, v. 14, n. 3, p. 360–368, 1984.
- MARKAD, V. L. et al. Biomarker responses in the earthworm, *Dichogaster curgensis* exposed to fly ash polluted soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 118, p. 62–70, 2015.
- MATOS, P. R. et al. Strategies for XRD quantitative phase analysis of ordinary and blended Portland cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 131, 1 ago. 2022a.
- MATOS, S. R. C. et al. Synthesis and hydration of ye’elinite-containing cement (YCC) produced with spent fluid catalytic cracking catalyst. **Construction and Building Materials**, v. 359, 12 dez. 2022b.
- MATOS, S. R. C. **Coprocessamento do resíduo catalítico (SFCC) na produção de clínques para cimentos especiais: cimento classe G e cimentos contendo ye’elimita**. Tese de Doutorado—Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2023.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: Microstructure, properties and materials**. 4. ed. New York: McGraw-Hill Professional Publishing, 2013.
- MÉRIOT, A. et al. From selective dissolution to crystal chemistry of brownmillerite in sulfate resisting cement. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 106, p. 709–721, 1 jan. 2023.
- MIDGLEY, C. M. The crystal structure of β dicalcium silicate. **Acta Crystallographica**, v. 5, n. 3, p. 307–312, 2 maio 1952.
- MISHRA, R. K. et al. A force field for tricalcium aluminate to characterize surface properties, initial hydration, and organically modified interfaces in atomic resolution. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 27, p. 10602–10616, 21 jul. 2014.

MISHRA, R. K.; FLATT, R. J.; HEINZ, H. Force field for tricalcium silicate and insight into nanoscale properties: Cleavage, initial hydration, and adsorption of organic molecules. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 20, p. 10417–10432, 23 maio 2013.

MITTEMEIJER, E. J.; SCARDI, P. **Diffraction analysis of the microstructure of materials**. 1. ed. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.

MOHAMED, B. et al. Inter-comparative study of quantitative methods of industrial clinker. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 32, n. 6, p. 1250–1260, 1 dez. 2017.

MONTOYA, D. A. et al. Revisiting the iron-rich “ordinary Portland cement” towards valorisation of wastes: study of Fe-to-Al ratio on the clinker production and the hydration reaction. **Materials and Structures**, v. 54, n. 30, 1 fev. 2021.

MORSLI, K. et al. Quantitative phase analysis of laboratory-active belite clinkers by synchrotron powder diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 10, p. 3205–3212, 2007.

MUHAMMED, M. A.; AMIR, A. A.-H. A.; SHUKUR, F. A. Corrosion mechanism of refractory bricks lining the cement kiln. **The Iraqi Journal for Mechanical and Material Engineering**, v. 9, n. 2, 2009.

NAGAO, M. et al. Ionic conductive and photocatalytic properties of cementitious materials: Calcium silicate hydrate and calcium aluminoferrite. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 30, p. 15157–15166, 14 ago. 2020.

NEVES JUNIOR, A. et al. Determination of CO₂ capture during accelerated carbonation of engineered cementitious composite pastes by thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, n. 1, p. 97–109, 2019.

NESMERAK, K. **Lanthanide/actinide toxicity**. Encyclopedia of metalloproteins. Springer, New York, p. 1098-1103, 2013.

NGUYEN, L. P. et al. Production of high purity rare earth mixture from iron-rich spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst using acid leaching and two-step solvent extraction process. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 5, p. 1195–1202, 2018.

NOGUCHI, N. et al. Hydration of ferrite-rich Portland cement: Evaluation of Fe-hydrates and Fe uptake in calcium-silicate-hydrates. **Construction and Building Materials**, v. 288, 21 jun. 2021.

NUNES, S.; COSTA, C. Numerical optimization of self-compacting mortar mixture containing spent equilibrium catalyst from oil refinery. **Journal of Cleaner Production**, v. 158, p. 109–121, 2017.

PACEWSKA, B. et al. Modification of the properties of concrete by a new pozzolan - A waste catalyst from the catalytic process in a fluidized bed. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 1, p. 145–152, 2002.

PACEWSKA, B.; WILIŃSKA, I.; BUKOWSKA, M. Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, n. 1, p. 71–78, 2000.

PAPAMARKOU, S. et al. Vitriified medical wastes bottom ash in cement clinkerization. Microstructural, hydration and leaching characteristics. **Science of the Total Environment**, v. 635, p. 705–715, 2018.

PEYS, A. et al. **Sustainable iron-rich cements: Raw material sources and binder types**. **Cement and Concrete Research** Elsevier Ltd, , 1 jul. 2022.

PRASAD, K. et al. Thermodynamic assessment and experimental validation of clinker formation from blast furnace slag through lime addition. **Ceramics International**, v. 44, n. 16, p. 19434–19441, 1 nov. 2018.

PRITULA, O.; SMRČOK, L.; BAUMGARTNER, B. On reproducibility of Rietveld analysis of reference Portland cement clinkers. **Powder Diffraction**, v. 18, n. 1, p. 16–22, 2003.

PUERTAS, F. et al. Clinkers and cements obtained from raw mix containing ceramic waste as a raw material. Characterization, hydration and leaching studies. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 3, p. 175–186, 2010.

RACHT, P. G.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Determination of Cu and Ni incorporation ratios in Portland cement clinker. **Waste Management**, v. 23, p. 281–285, 2003.

RAMACHANDRAN, V. S. et al. **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**. New York: Noyes Publications / William Andrew Publishing, 2002.

RAMEZANI, A.; EMAMI, S. M.; NEMAT, S. Reuse of spent FCC catalyst, waste serpentine and kiln rollers waste for synthesis of cordierite and cordierite-mullite ceramics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 177–185, 2017.

REMYA, G. R. et al. **Optical and dielectric properties of nano GdAlO₃**. Materials Today: Proceedings. **Anais...**Elsevier Ltd, 2015.

REN, X.; ZHANG, W.; YE, J. FTIR study on the polymorphic structure of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**, v. 99, p. 129–136, 1 set. 2017.

RESTREPO, E. et al. The potential of La-containing spent catalysts from fluid catalytic cracking as feedstock of mullite based refractories. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 15, p. 6162–6170, 2020.

- REYES, J. M. et al. Chemical and morphological characteristics of ALD Al₂O₃ thin-film surfaces after immersion in pH buffer solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 10, p. B201–B206, 2013.
- RIZWAN, M. et al. A review on perovskite lanthanum aluminate (LaAlO₃), its properties and applications. **Materials Research Express**, v. 6, n. 11, 27 set. 2019.
- RODRÍGUEZ, E. D. et al. Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process. **Fuel**, v. 109, p. 493–502, 2013.
- SAIDANI, S. et al. Role of dopants (B, P and S) on the stabilization of β -Ca₂SiO₄. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, p. 880–891, 1 jan. 2021.
- SAMET, B.; SARKAR, S. L. The influence of calcium sulfate form on the initial hydration of clinkers containing different alkali combinations. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 3, p. 369–380, 1997.
- SANTOS, K. R. et al. Stabilization/solidification of toxic elements in cement pastes containing a spent FCC catalyst. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 232, n. 2, p. 1–17, 2021.
- SARKAR, P. K.; MITRA, N. Molecular mechanisms of tricalcium aluminate under tensile loads. **Computational Materials Science**, v. 154, p. 547–556, 1 nov. 2018.
- SCRIVENER, K. et al. Research needs for cementitious building materials with focus on europe. **RILEM Technical Letters**, v. 7, p. 220–252, 6 jul. 2022.
- SENGUPTA, P. **Refractories for the cement industry**. [s.l.] Springer International Publishing, 2020.
- SHARMA, M. et al. Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. **Cement and Concrete Research**, v. 149, 1 nov. 2021.
- SHARYGIN, V. V; SOKOL, E. V; VAPNIK, Y. Minerals of the pseudobinary perovskite-brownmillerite series from combustion metamorphic larnite rocks of the Hatrurim

Formation (Israel). **Russian Geology and Geophysics**, v. 49, n. 10, p. 709–726, out. 2008.

SHIMADA, M. et al. Phase transformation of $Gd_4Al_2O_9$ at high temperature. **Key Engineering Materials**, v. 132–136, p. 647–650, abr. 1997.

SHIMADA, M.; SAKAMOTO, T.; YAMANE, H. Preparation and high temperature strength of $Gd_4Al_2O_9/MgO$ composites. **Ceramic Materials and Components for Engines**, p. 469–470, 2001.

SHRIVASTAVA, V.; NAGARAJAN, R. Iron substitution in $PrAlO_3$ perovskite leading to structural transformation and multiferroicity. **Ceramics International**, v. 47, n. 16, p. 22957–22964, 15 ago. 2021.

SILVA, J. S. et al. Alkali-activation of spent fluid cracking catalysts for CO_2 capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 1–12, 15 set. 2016.

SIMONI, M. et al. Producing cement clinker assemblages in the system: $CaO-SiO_2-Al_2O_3-SO_3-CaCl_2-MgO$. **Cement and Concrete Research**, v. 144, 1 jun. 2021.

SIMONI, M. et al. **Decarbonising the lime industry: State-of-the-art. Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 1 out. 2022.

SINGH, J.; KALAMDHAD, A. S. Assessment of bioavailability and leachability of heavy metals during rotary drum composting of green waste (Water hyacinth). **Ecological Engineering**, v. 52, p. 59–69, 2013.

SINYOUNG, S.; KAJITVICHYANUKUL, P. Influence of Vanadium on Cement Properties and Leaching Analysis. **Advanced Materials Research**, v. 1103, p. 113–119, maio 2015.

SNELLINGS, R.; BAZZONI, A.; SCRIVENER, K. The existence of amorphous phase in Portland cements: Physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 59, p. 139–146, 2014.

SOBIK-SZOŁTYSEK, J.; WYSTALSKA, K. **Coprocessing of sewage sludge in cement kiln**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.

SRIWONG, C. et al. Synthesis, microstructure, multifunctional properties of mayenite $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7) cement and graphene oxide (GO) composites. **Scientific Reports**, v. 10, 1 dez. 2020.

SU, N. et al. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1773–1783, 2000.

SUHERMAN, P. M. et al. Determination of amorphous phase levels in Portland cement clinker. **Powder Diffraction**, v. 17, n. 3, p. 178–185, set. 2002.

SUN, D. D. et al. Stabilization of heavy metals on spent fluid catalytic cracking catalyst using marine clay. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 10, p. 285–291, 2001.

TANG, Y. et al. Controlling the soundness of Portland cement clinker synthesized with solid wastes based on phase transition of MgNiO_2 . **Cement and Concrete Research**, v. 157, 4 maio 2022.

TAO, Y. et al. Understanding the zinc incorporation into silicate clinker during waste co-disposal of cement kiln: A density functional theory study. **Journal of Cleaner Production**, v. 232, p. 329–336, 2019.

TAYLOR, H. F. W. Modification of the Bogue calculation. **Advances in Cement Research**, v. 2, n. 6, p. 73–77, 1989.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.

TAZUDDIN, A.; AIYER, H.; CHATTERJEE, A. Thermodynamic simulation in evaluating the role of minor oxides and mineralizers in Portland cement clinker phase formation. **SN Applied Sciences**, v. 2, 1 out. 2020.

THOMPSON, D.; ARGENT, B. B. Modelling trace and alkali mobilisation in the rotary cement kiln. **Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 116, n. 2, p. 115–122, jun. 2007.

TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B. GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544–549, 2013.

TRAN, Y. T. et al. Natural zeolite and its application in concrete composite production. **Composites Part B: Engineering**, v. 165, p. 354–364, 15 maio 2019.

TROCHEZ, J. J. et al. Synthesis of geopolymers from spent FCC: Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratios. **Materiales de Construcción**, v. 65, n. 317, 1 jan. 2015.

VARGAS, F. et al. Solid-state synthesis of mullite from spent catalysts for manufacturing refractory brick coatings. **Ceramics International**, v. 44, p. 3556–3562, 2018.

VELISSARIOU, D. et al. A combined study of the performance and hydration of a Class G oil-well cement derived from Greek raw materials. **Construction and Building Materials**, v. 197, p. 63–71, 10 fev. 2019.

VDZ, Hrsg. **Zementindustrie im Überblick 2021/2022**. Düsseldorf, 2021. Disponível em: <https://vdz.info/ziue21>

WANG, J. et al. Moisture adsorption and desorption properties of colloidal silicon dioxide and its impact on layer adhesion of a bilayer tablet formulation. **Journal of Excipients and Food Chemicals**, v. 5, n. 1, p. 21–31, 2014.

WANG, L. et al. Simulation of heavy metals behaviour during Co-processing of fly ash from municipal solid waste incineration with cement raw meal in a rotary kiln. **Waste Management**, v. 144, p. 246–254, 1 maio 2022.

- WANG, W. et al. Calculation and verification for the thermodynamic data of $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$. **Thermodynamics and Chemical Engineering Data: Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 3, p. 489–495, 2011.
- WEISS, D. Improved high-temperature aluminum alloys containing cerium. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 28, n. 4, p. 1903–1908, 1 abr. 2019.
- WINTER, N. Understanding cement. **WHD Microanalysis Consultants Ltd**, p. 196, 2009.
- XUE, Y. et al. Interaction of spent FCC catalyst and asphalt binder: Rheological properties, emission of VOCs and immobilization of metals. **Journal of Cleaner Production**, v. 259, 20 jun. 2020.
- YU, H. YAN et al. Mineral transition and formation mechanism of calcium aluminate compounds in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ system during high-temperature sintering. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 27, n. 7, p. 924–932, 1 jul. 2020.
- ZAJAC, M. et al. Late hydration kinetics: Indications from thermodynamic analysis of pore solution data. **Cement and Concrete Research**, v. 129, 1 mar. 2020.
- ZGAMBO, T. P. et al. Calorimetry of the hydration of calcium aluminates with various glass contents. **Thermochimica Acta**, v. 113, p. 331–339, 1987.
- ZHANG, G. et al. Mechanical properties of high-ferrite oil-well cement used in shale gas horizontal wells under various loads. **Construction and Building Materials**, v. 319, 14 fev. 2022a.
- ZHANG, K. et al. Development of high-ferrite cement: Toward green cement production. **Journal of Cleaner Production**, v. 327, 10 dez. 2021.

ZHANG, W. et al. Influence of alumina modulus on formation of high-magnesium clinker and morphological evolution of MgO. **Cement and Concrete Research**, v. 162, 1 dez. 2022b.

ZHANG, Y. et al. Study on the preparation and properties of high-belite cementitious materials from shield slag and calcium carbide slag. **Construction and Building Materials**, v. 355, 14 nov. 2022c.

ZHANG, Z. et al. Solidification mechanisms of copper in ferrite-rich Portland cement and its action mechanism in mineral phase. **Journal of Building Engineering**, v. 58, 15 out. 2022d.

ZHENG, X. et al. Synthesis and characterization of CeAlO₃ via solid state method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 312, 1 ago. 2022.

ZHU, J. et al. Revealing the doping mechanism of barium in sulfoaluminate cement clinker phases. **Journal of Cleaner Production**, v. 295, 1 maio 2021.

APÊNDICE

Figura 32. Frequência da distribuição de partículas das matérias-primas.

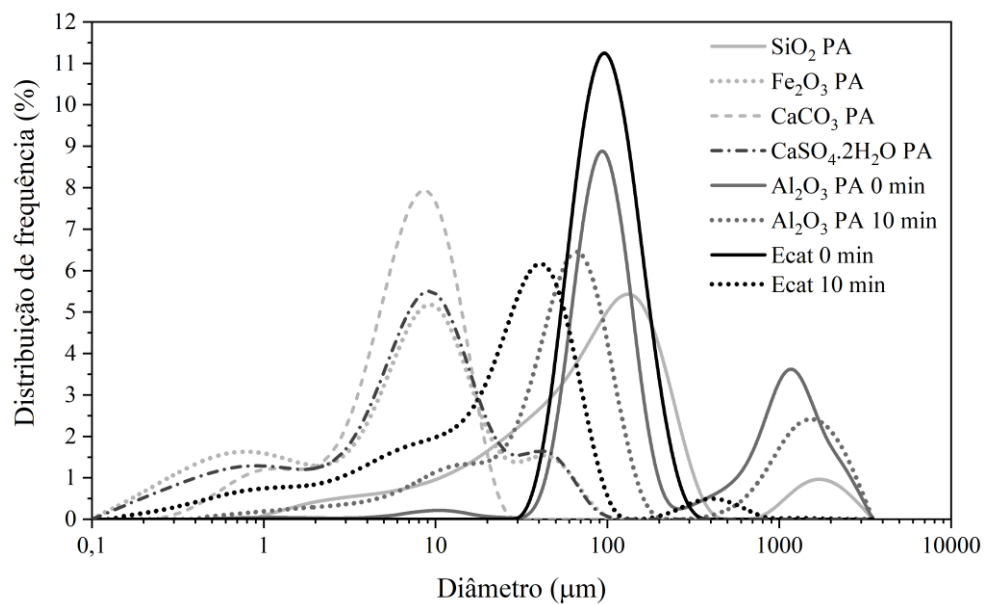


Figura 33. Frequência acumulada da distribuição de partículas das matérias-primas.

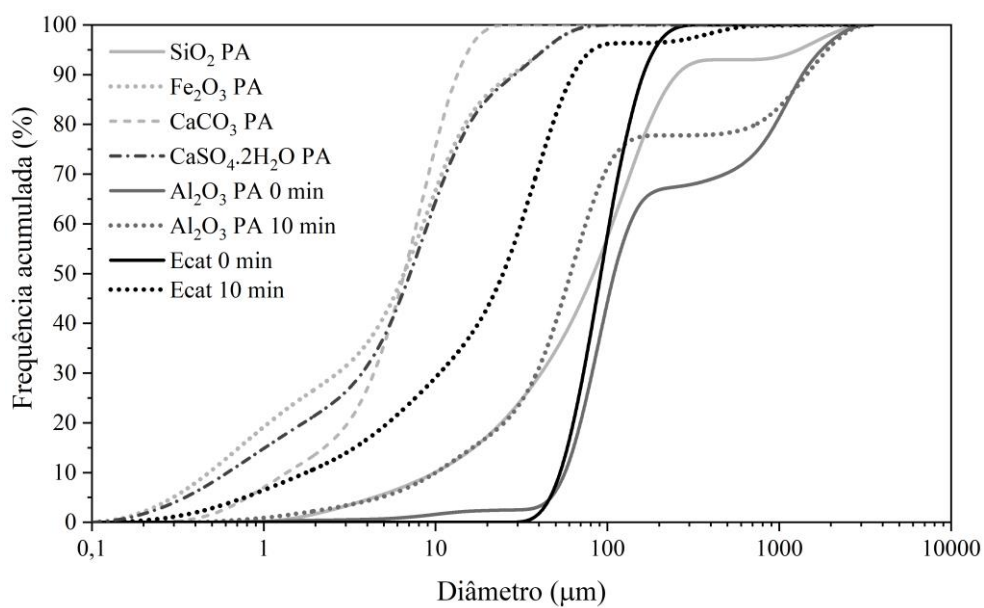


Figura 34. Ajuste da curva na análise quantitativa pelo método de Rietveld para o clínquer R5F.

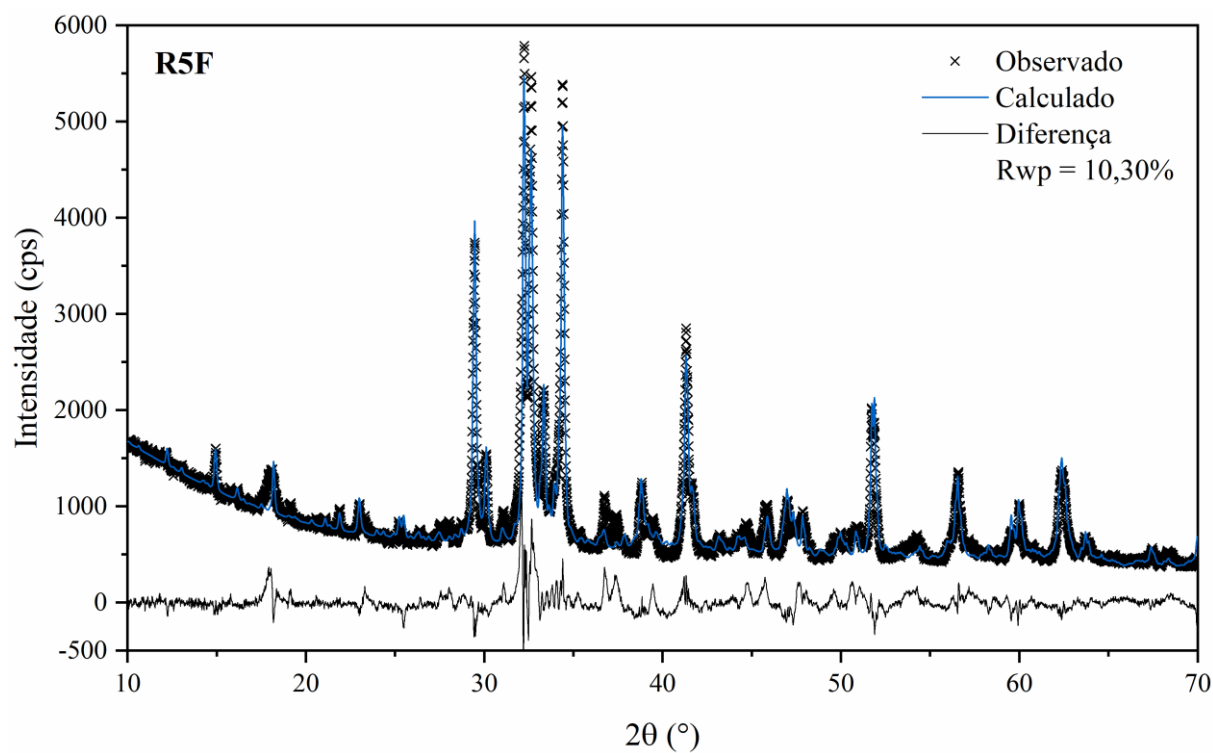


Figura 35. Ajuste da curva na análise quantitativa pelo método de Rietveld para o clínquer R7.5F.

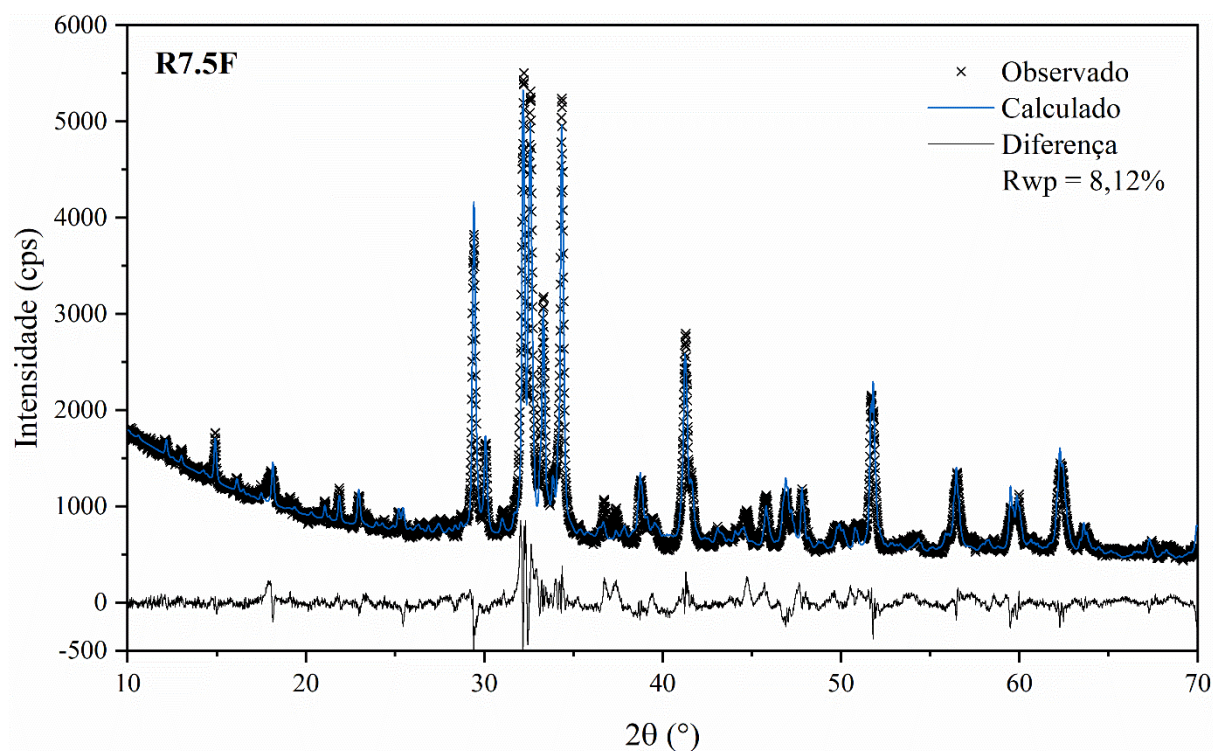


Figura 36. Ajuste da curva na análise quantitativa pelo método de Rietveld para o clínquer R10F.

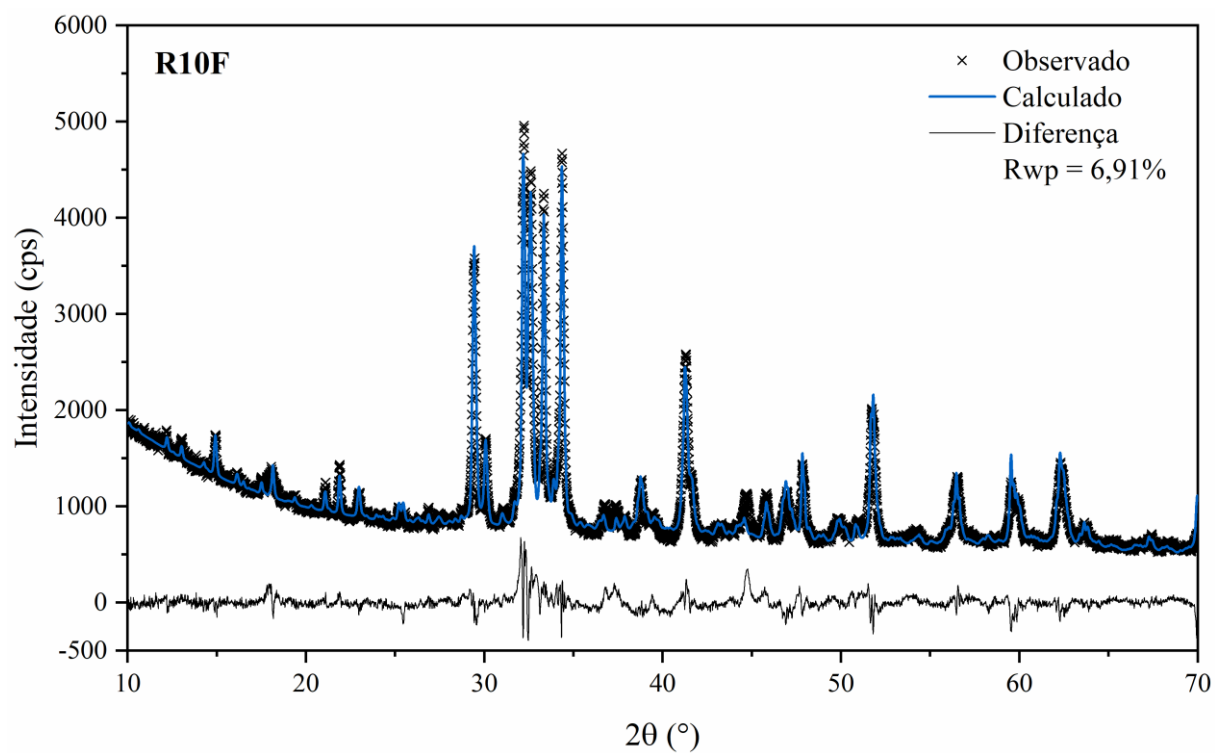


Figura 37. Ajuste da curva na análise quantitativa pelo método de Rietveld para o clínquer S5F.

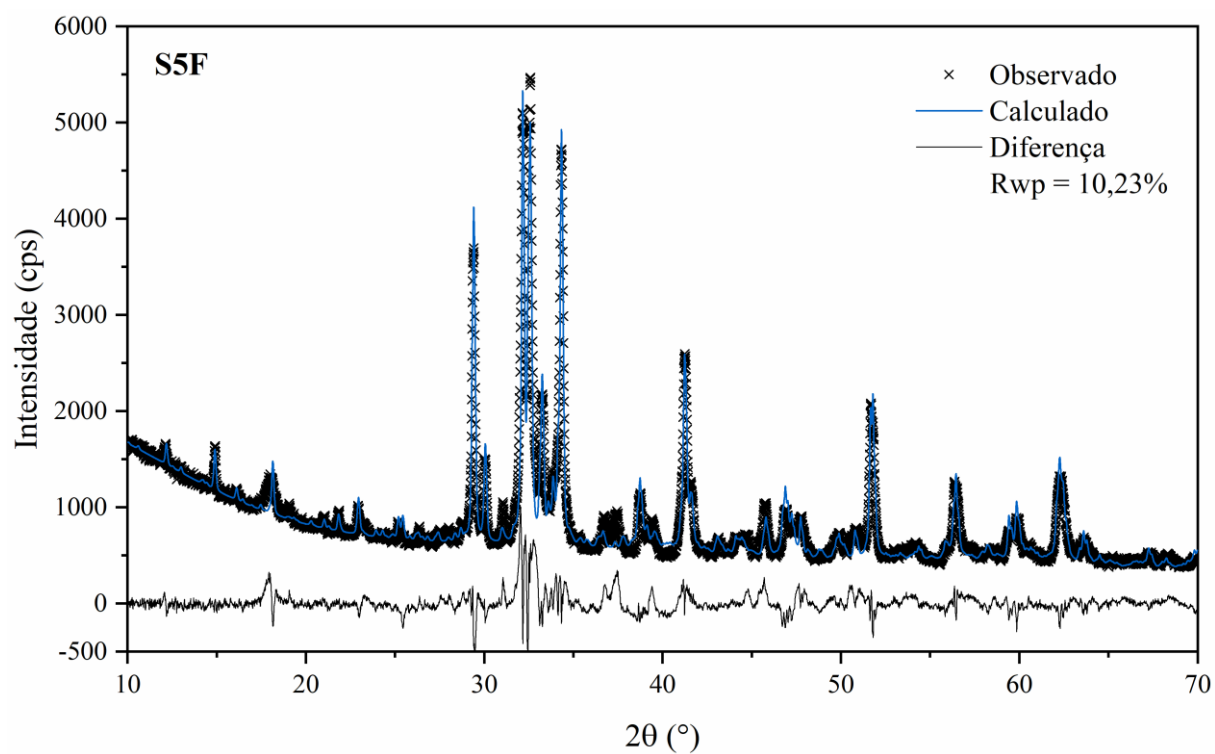


Figura 38. Ajuste da curva na análise quantitativa pelo método de Rietveld para o clínquer S7.5F.

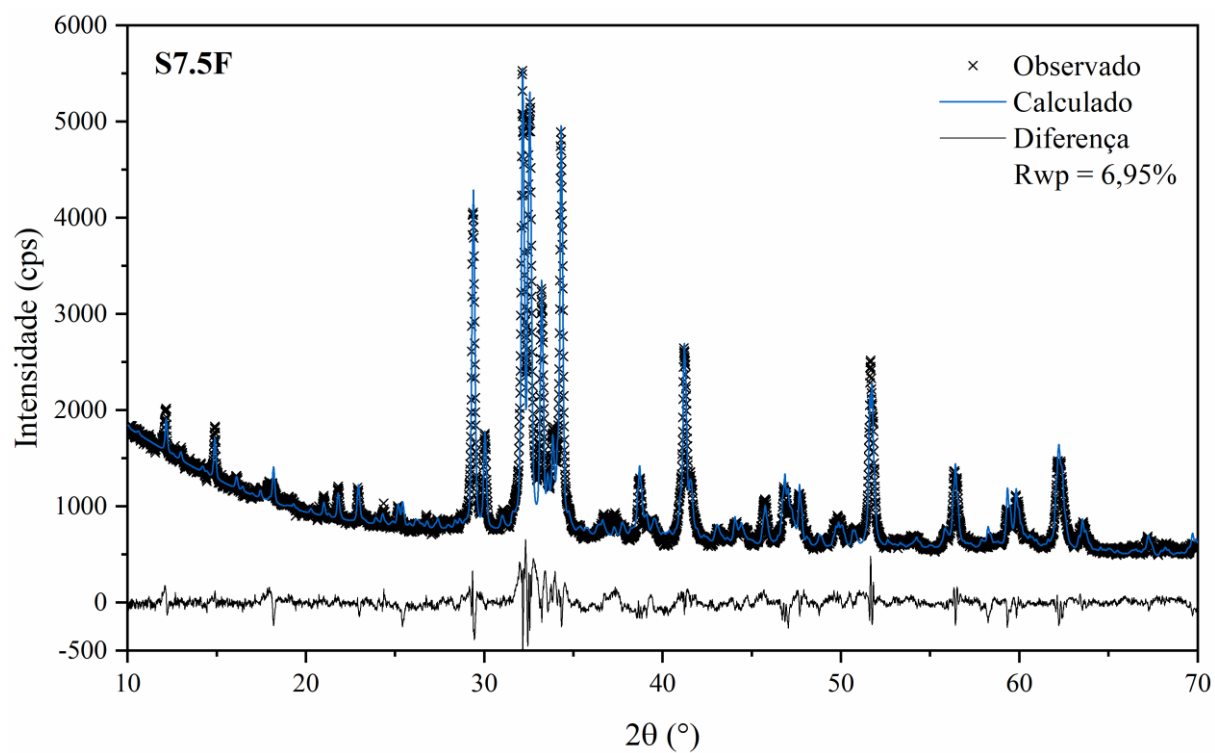


Figura 39. Ajuste da curva na análise quantitativa pelo método de Rietveld para o clínquer S7.5FL.

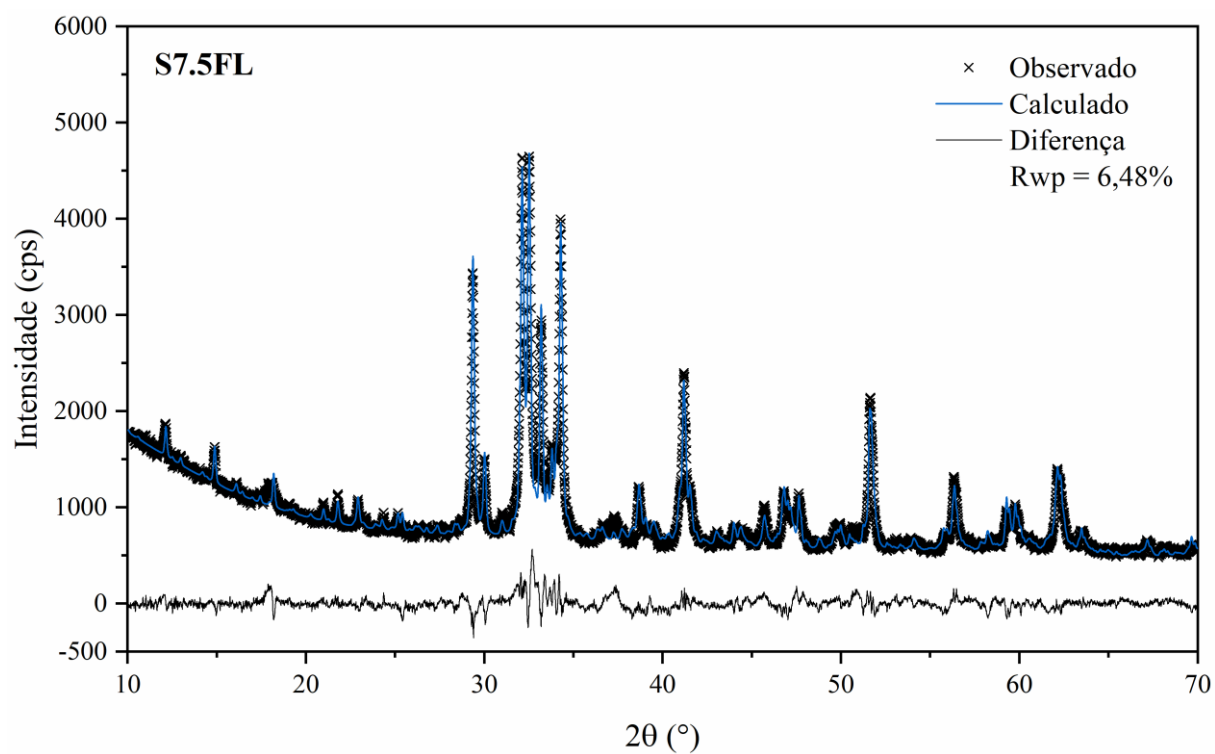


Figura 40. Ajuste da curva na análise quantitativa pelo método de Rietveld para o clínquer S15FL.

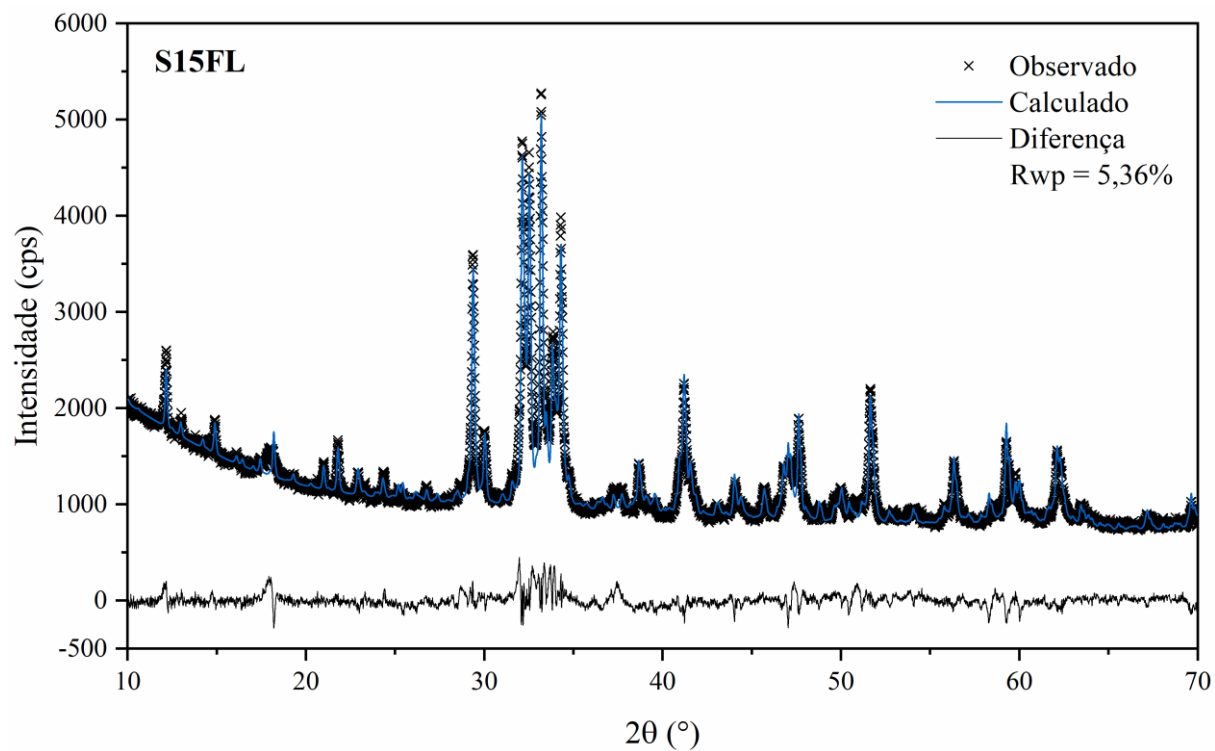


Figura 41. Microscopia eletrônica de varredura do clínquer R7.5F.

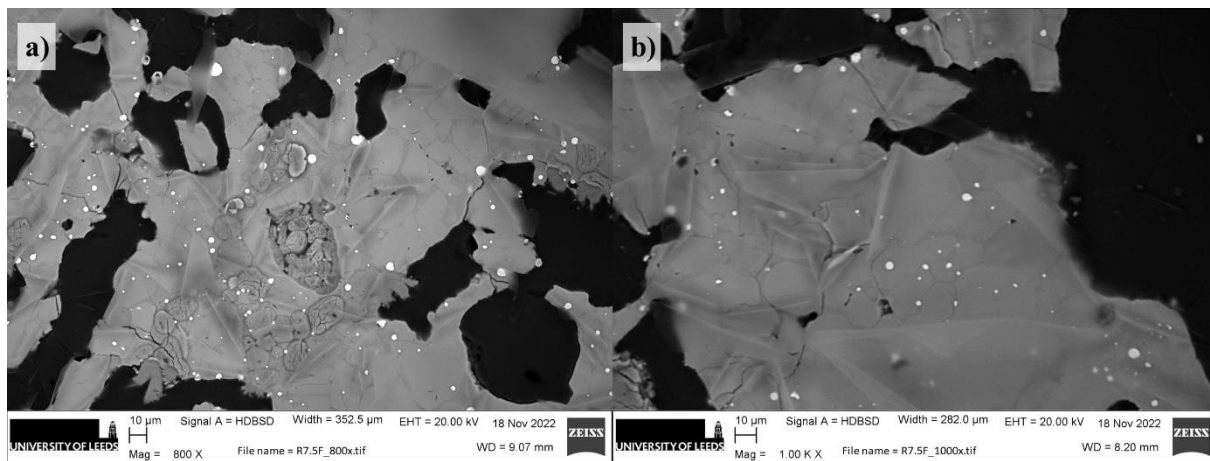


Figura 42. Microscopia eletrônica de varredura do clínquer contendo 7,5% de SFCC coprocessado (S7.5F).

