



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

SAMILE RAIZA CARVALHO MATOS

**COPROCESSAMENTO DO RESÍDUO CATALÍTICO (SFCC) NA
PRODUÇÃO DE CLÍNQUERES PARA CIMENTOS ESPECIAIS:
CIMENTO CLASSE G E CIMENTOS CONTENDO YE'ELIMITA**

Salvador

2023

SAMILE RAIZA CARVALHO MATOS

**COPROCESSAMENTO DO RESÍDUO CATALÍTICO (SFCC) NA
PRODUÇÃO DE CLÍNQUERES PARA CIMENTOS ESPECIAIS:
CIMENTO CLASSE G E CIMENTOS CONTENDO YE'ELIMITA**

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

Orientador: Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves

Coorientadora: Profa. Dr(a). Ana Paula Kirchheim

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

Salvador

2023

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Carvalho Matos, Samile Raiza
COPROCESSAMENTO DO RESÍDUO CATALÍTICO (SFCC) NA
PRODUÇÃO DE CLÍNQUERES PARA CIMENTOS ESPECIAIS:
CIMENTO CLASSE G E CIMENTOS CONTENDO YE'ELIMITA /
Samile Raiza Carvalho Matos. -- Salvador, 2023.
173 f. : il

Orientador: Jardel Pereira Gonçalves.
Coorientadora: Ana Paula Kirchheim.
Tese (Doutorado - Programa de pós-graduação em
engenharia civil) -- Universidade Federal da Bahia,
Escola politécnica, 2023.

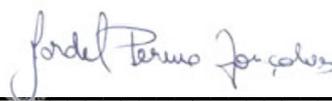
1. Cimentos especiais. 2. Catalisador gasto. 3.
Coprocessoamento. 4. Portland Classe G. 5. Cimento
contendo ye'elimita. I. Pereira Gonçalves, Jardel. II.
Kirchheim, Ana Paula. III. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO

SAMILE RAIZA CARVALHO MATOS

APRESENTADA AO DOUTORADO EM ENGENHARIA CIVIL, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, EM 17 DE MARÇO DE 2023.

BANCA EXAMINADORA



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

Orientador

PPEC-UFBA



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

Coorientadora

PPG- UFRGS

Prof.(a) Dr.(a) **Heloyza Martins Carvalho Andrade**

PGENAN-UFBA



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

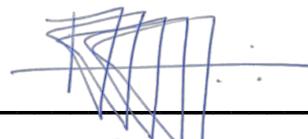
Albuquerque

PEI- UFBA



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

PGENAM - UFBA



Prof.(a) Dr.(a) **Ricardo André Fiorotti Peixoto**

PROPC- UFOP



Prof.(a) Dr.(a) **Guilherme Chagas Cordeiro**

PPGEC- UENF

*Dedico este trabalho aos
meus pais, Nice e Beto, e a
minha avó Zezé.*

AGRADECIMENTOS

Venho com imensa felicidade revelar os meus sinceros agradecimentos para com as pessoas que, muitas vezes sem perceber, colaboraram com a minha jornada acadêmica e contribuíram de alguma forma para modificar substancialmente a minha vida.

Agradeço primeiramente a Deus por dar-me forças para chegar até aqui.

À minha família, em especial, meus pais, minha avó, minhas irmãs, Marla e Daianna, e à minha afilhada, Duda, pelo amor e apoio, vocês são minha maior motivação para ser melhor a cada dia e retribuir tudo que já fizeram por mim. Agradeço também ao meu companheiro de vida, Joel Eugênio, por ser meu porto seguro, minha fonte de afeto, me acolher nos momentos mais difíceis de angústias e desespero, me fortalecer e tornar o caminho mais leve. A vocês agradeço também pela compreensão dos momentos que não pude estar presente nesses anos de abdicção. Sem a força de vocês eu jamais conseguiria. Amo vocês!

Ao meu orientador, professor Jardel Gonçalves, agradeço principalmente por acreditar em mim quando eu achava que não era capaz. O seu encantamento pela pesquisa e garra para buscar as melhores oportunidades para os seus alunos foram inspiradores e decisivos para eu chegar até aqui. Agradeço também por todo o conhecimento compartilhado, conselhos, conversas, discussões. Obrigada por tudo!

À minha coorientadora, professora Ana Paula Kirchheim, agradeço sobretudo por ser um exemplo de mulher e mãe fazendo ciência com afeto e competência. Obrigada por ser essa pessoa com brilho nos olhos, gentil, compreensiva e por ter me recebido tão bem como mais uma cimentícia do seu grupo. Se enquanto professora eu conseguir ser um pouco do que a senhora é, já estarei realizada.

Aos amigos do nosso querido grupo de pesquisa, NIC-UFBA, Jefferson, Ana Rita, Josy, Lucas, Kuelson, Bruna e Luane pela parceria e troca durante esses anos. Compartilhar as dores e delícias da vida acadêmica com vocês tornou o processo mais leve. Nosso grupo é maravilhoso e levarei vocês para vida! Um agradecimento especial a Ana Rita e Jefferson, por me apoiaram ativamente em várias etapas do processo, pela rede de amizade e apoio que construímos. Obrigada por tudo, o suporte acadêmico e emocional de vocês foi fundamental para eu chegar até aqui.

Ao professor Raildo e à professora Heloysa, agradeço por disponibilizarem a infraestrutura necessária para a realização de ensaios no LABCAT e LABMULT.

Ao professor Carlos Campos (UFSC) por disponibilizar o equipamento para realização do DRX *in situ* e ao professor Paulo de Matos (UFSM) pela realização dos ensaios, por todo apoio e conhecimento compartilhado, especialmente sobre DRX. Sua colaboração foi fundamental, principalmente na segunda etapa deste trabalho.

Ao Programa de cooperação acadêmica (PROCAD/CAPES) pelo financiamento do meu período na UFRGS. Período que conheci pessoas QUERIDAS que me acolheram e foram fundamentais para a minha formação profissional e pessoal. Agradeço aos professores do PPGCI que tive a honra de ser aluna, aos técnicos do LAMTAC e a todo pessoal do NORIE, em especial às colegas de turma Thais, Aline e Thainá.

Aos colegas do LINCE (UFRGS). É uma honra fazer parte desse grupo e poder aprender com pessoas tão capacitadas e generosas. Agradeço especialmente a José, Matheus, Rayara, Py, Marlon, Daphne e Hilton pelo apoio em diferentes etapas do processo de síntese dos clínqueres. Destaco minha gratidão a José pela amizade e generosidade de compartilhar seu conhecimento em química do cimento e colaborar com esse trabalho.

Não posso deixar de agradecer ao grupo “tenho fome”, Camila, Iago, Robertinha, Deivide, Roberta, Max e Jordana, pelos almoços de domingo e por me acolherem tão bem no meu

período em POA. Agradeço também aos amigos belenenses Ana Luisa, Ana Rita, Thais e Victor por tornarem meus dias em POA mais afetuosos divertidos.

Aos amigos de longa data, Gabi, David, Renata, Sillas, Sol, Martinha, “às thucas” e Raul, agradeço a amizade e torcida. Amo vocês!

À Milena e Otacisio, amigos do PPEC, agradeço a parceria no início dessa jornada na pós-graduação.

À Dami agradeço pelos nossos encontros semanais de reflexão e autoconhecimento, principalmente nessa reta final do doutorado, que foram importantíssimos para equilibrar algumas coisas por aqui.

Agradeço também aos professores/orientadores que fizeram parte da minha trajetória e me incentivaram a seguir na carreira acadêmica, Prof. Thomas Gloaguen, Prof., Cleidson Guimarães e Prof. Francisco Gabriel.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível me dedicar a este trabalho.

Por fim, gostaria de agradecer a todos que contribuíram de alguma forma para a conclusão dessa importante etapa da minha vida.

Recria tua vida, sempre, sempre. Remove pedras e planta roseiras e faz doces.

Recomeça. (Cora Carolina)

Gente é para brilhar, não para morrer de fome.

(Caetano Veloso)

RESUMO

O processo de craqueamento catalítico de leito fluidizado é o mais utilizado no mundo para refino do petróleo, e o catalisador gasto (SFCC) é o principal resíduo deste processo. Esse resíduo é potencialmente perigoso, pois contém metais de alta reatividade e não inertes em sua composição. Dada a projeção de crescimento desse setor, faz-se necessária a busca por uma solução ambiental eficiente para destino desse resíduo. Neste sentido, o coprocessamento de resíduos em fornos de cimentos pode ser uma alternativa pois as condições de clínquerização favorecem a imobilização e solidificação de metais. Diante disso, este trabalho teve como objetivo avaliar o coprocessamento do resíduo catalítico (SFCC) como fonte de Al_2O_3 e SiO_2 na farinha dos clínqueres para a produção de cimentos especiais, Portland Classe G, e cimentos contendo Ye'elimita (YCC). Para isso, foi realizada a dosagem e produção destes cimentos em laboratório. Foram formulados 8 clínqueres Portland Classe G e 6 clínqueres YCC. Os clínqueres foram avaliados por análises física, química e mineralógica. A hidratação das pastas foi avaliada utilizando as técnicas de calorimetria isotérmica, Difratomia de raio X (DRX) *in situ*, DRX e termogravimetria (TG) com 3 e 28 dias. Os resultados dos cimentos classe G mostraram que o método de produção adotado foi adequado, pois os clínqueres e cimentos produzidos atendem aos requisitos normativos. Ao comparar o teor das fases potencialmente formadas por Bogue e a quantificação por Rietveld dos clínqueres G, notou-se que o teor de C_3S foi o que mais se aproximou do esperado, enquanto o teor de $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$ foi abaixo do esperado em todas as formulações. Os clínqueres classe G produzidos apresentaram teores de fases não cristalinas ou cristalinas não identificadas (ACn) variando de 11 a 19%. Em três das formulações avaliadas, verificou-se que os clínqueres com SFCC estabilizaram proporcionalmente mais $\text{C}_3\text{S-M1}$ do que os clínqueres de referência. Com relação a cinética de hidratação, nota-se que os clínqueres com SFCC apresentaram redução do tempo de pega e antecipação do ponto de depleção de sulfatos. Ao analisar os produtos de hidratação, observa-se que foi possível incorporar até 7,3% de SFCC na síntese do clínquer G e obter resultados comparáveis com os clínqueres de referência. Com relação aos clínqueres YCC o método de produção utilizado foi adequado para sua síntese, pois as principais fases cristalinas foram formadas. A análise quantitativa dos clínqueres pelo método de Rietveld mostrou que os clínqueres com SFCC estabilizaram mais C_4AF do que os clínqueres de referência. No geral, nos sistemas estudados foi possível incorporar até 20,81% do resíduo, resultando em cimentos com maior reatividade nas primeiras idades. Possíveis variações nos produtos de hidratação entre os clínqueres classe G e YCC com e sem SFCC podem ser atribuídas ao teor de ACn, a presença de elementos minoritários e ao estado de oxidação e baixa cristalinidade da alumina oriunda do SFCC. Destaca-se, pois, que coprocessar o SFCC na síntese dos cimentos especiais pode ser uma alternativa viável à redução do impacto ambiental da cadeia do cimento, promovendo a minimização da extração de matéria prima natural para a produção destes cimentos.

Palavras-chave: Ecat, DRX, CSAB, Clínquer, hidratação

ABSTRACT

The fluidized bed catalytic cracking process is the most used in the world for oil refining, and the catalyst (SFCC) is the main residue of this process. This waste is potentially dangerous, as it contains highly reactive metals and is not inert in its composition. Given the growth projection of this sector, it is necessary to search for an efficient environmental solution for the destination of this waste. In this sense, the co-processing of residues in cement kilns can be an alternative since the clinkerization conditions favor the immobilization and solidification of metals. Therefore, this study aimed to evaluate the co-processing of catalytic residue (SFCC) as a source of Al_2O_3 and SiO_2 in clinker flour to produce special 8 Type G Portland cements, and 6 cements containing Ye'elimita (YCC). For this, the dosage of these types of cement was carried out in the laboratory. Clinkers were evaluated by physical, Chemical, and mineralogical analyses. The hydration was evaluated using isothermal calorimetry, X-ray diffraction (XRD) in situ, XRD and thermogravimetry (TG) at 3 and 28 days. The results of class G cements showed that the adopted production method was adequate since the clinkers and cements produced meet the normative requirements. Comparing the content of the phases potentially formed by Bogue and the quantification by Rietveld of the G clinkers, it was noted that the content of C3S was the closest to what was expected. In contrast, the content of C3A+ C4AF was lower than expected in all formulations. The class G clinkers produced showed non-crystalline or unidentified crystalline phases (ACn) ranging from 11 to 19%. In three of the evaluated formulations, it was shown that the SFCC clinkers stabilized proportionally more C3S-M1 than the reference clinkers. Concerning hydration kinetics, it should be noted that the clinkers with SFCC showed a reduction in setting time and anticipation of the sulfate depletion point. When analyzing the hydration products, it was observed that up to 7.3% of SFCC can be incorporated in the synthesis of type G clinker obtaining comparable results with the reference clinkers. YCC clinkers' production method was suitable for its synthesis, as the main crystalline phases were formed. The quantitative analysis of the clinkers by the Rietveld method showed that the SFCC clinkers stabilized more C4AF than the reference clinkers. In general, in the studied systems, it was possible to incorporate up to 20.81% of the residue, resulting in cements with greater reactivity in the first ages. Possible variations in the hydration products between class G and YCC clinkers with and without SFCC can be attributed to the ACn content, the presence of minor elements, the oxidation state and low crystallinity of the alumina derived from the SFCC. It is, therefore, noteworthy that co-processing SFCC in synthesizing special cements can be a viable alternative for reducing the environmental impact of the cement chain, promoting the minimization of the extraction of natural raw materials to produce these cements.

Key-Words: Ecat, XRD, CSAB, Clinker, hydration

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	Pág.
Figura 1. Redes bibliométricas sobre SFCC. Conexões entre as palavras chaves definidas pelos autores. a) rede completa b) destaque em grupos	4
Figura 2. Diagrama do processo de refinamento em uma unidade de craqueamento catalítico de leito fluidizado (UFCC).	10
Figura 3. Diagrama ternário da composição do SFCC e dos cimentos OPC/CSA/BYF. a) relação $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ b) $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	22
Figura 4. Diagrama de uma fábrica de cimento convencional.	24
Figura 5. Desenvolvimento das fases do clínquer nas cinco zonas principais de um forno com sistema de pré-aquecedores.	25
Figura 6- Transformações polimórficas da Alita.	29
Figura 7. Difractometria de raio X e Espectroscopia na região do infravermelho dos polimorfos do C_3S	30
Figura 8. Influência dos óxidos de MgO e Al na no polimorfismo do C_3S	31
Figura 9. Calorimetria de polimorfos de C_3S com diferentes sistemas cristalinos, triclinico, trigonal e monoclinico.	32
Figura 10. Transformações polimórficas da belita e seus difratogramas.	33
Figura 11. Difratogramas de clínqueres diferentes polimorfos de C_3A . a) cúbico b) ortorrômbico.	35
Figura 12. Curva típica de fluxo de calor da hidratação de um cimento Portland: I Dissolução inicial, II: período de indução, III: período de aceleração, IV: período de desaceleração, V: período de reação lenta.	36
Figura 13. Difratogramas dos principais produtos de hidratados do cimento Portland.	38

Figura 14. Exemplos de difratogramas de clínqueres YCC produzidos em diferentes temperaturas.....	43
Figura 15. Estrutura cristalina da célula da ye'elimita ortorrômbica e cúbica.	44
Figura 16. DRX dos polimorfos da ye'elimita. O difratograma ss-C ₄ A ₃ corresponde ao padrão de difração da ye'elimita pseudo-cúbica e o st- C ₄ A ₃ à ye'elimita ortorrômbica estequiométrica.	45
Figura 17. Diagrama de fases dos produtos hidratados estáveis em sistemas ye'elimita-belita-sulfato de cálcio.	47
Figura 18. Exemplo da hidratação de pastas de cimento YCC- sistemas BYF. a) Análise difração de raio X e b) análise termogravimétrica	48
Figura 19. Hidratação dos polimorfos da Ye'elimita na presença de sulfato de cálcio di-hidratado.	49
Figura 20- Modelo da hidratação da ye'elimita na presença do sulfato de cálcio di-hidratado.	50
Figura 21. Análise térmica de pastas de ye'elimita cúbica (ss-ye'elimita) e ortorrômbica (st-ye'elimita) com 3 e 28 dias em diferentes temperaturas.....	50
Figura 22. Fluxograma do programa experimental.....	53
Figura 23. Curvas de distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas utilizadas na produção dos clínqueres e cimentos.....	56
Figura 24. Moinho pulverizador (HSM 100).....	57
Figura 25. Difratograma do SFCC.	59
Figura 26. Processo de síntese dos clínqueres: produção da farinha, moldagem dos pellets e clinquerização.....	65
Figura 27. Armazenamento do clínquer. a) Clínquer em embalagem ziplock. b) seladora a vácuo utilizada.	66

Figura 28. Exemplo de ajuste da curva de background a as curvas Pseudo-Voigh para o cálculo do ACn de uma pasta de cimento CP G.	70
Figura 29. Esquema representativo da massa de água na pasta antes e após parar a hidratação.	76
Figura 30. Distribuição granulométrica dos clínqueres Portland Classe G. a) curvas de distribuição de tamanho de partícula e b) frequência acumulada.....	78
Figura 31. DRX dos clínqueres Portland Classe G sintetizados e o padrão de difração das fases cristalinas identificadas. a) difratogramas completo 2θ 10 a 35° b) picos isolados do C ₃ S.....	80
Figura 32. Exemplo do ajuste entre o difratogramas calculado pelo método de Rietveld e o experimental para a amostra G1 R.....	84
Figura 33. Comparação entre os teores das fases formuladas por Bogue (formulado) e quantificados por Rietveld. Corrigido: Quantificação por Rietveld corrigida pelo ACn.	86
Figura 34. Relação entre o ACn e os módulos químicos dos clínqueres Portland Classe G. a) clínqueres de referência. b) clínqueres com SFCC e c) todos os clínqueres Portland classe G.....	88
Figura 35. Composição de C ₂ S e C ₃ S nos clínqueres Portland classe G em função do FSC. a) C ₃ S referência e b) C ₃ S SFCC c) C ₂ S referência d) C ₂ S SFCC.....	90
Figura 36. Composição de fases dos clínqueres Portland classe G em função do módulo de alumina (MA). a) clínqueres de referência b) clínqueres com SFCC.	91
Figura 37. Espectros de FTIR dos clínqueres Portland Classe G.....	94
Figura 38. Curvas de fluxo de calor e curvas de calor acumulado das pastas dos cimentos Portland Classe G produzidos, durante as primeiras 72 horas de	

hidratação. (a) G1 (b) G2 (c) G3 (d) G4. Amostras sem SFCC (linhas sólidas) e com SFCC (linhas tracejadas). DS: Depleção de sulfatos. PI: período de indução.

.....96

Figura 39. DRX *in situ* cimento Portland classe G durante 48 horas de hidratação.

.....100

Figura 40. Curva de calor e intensidade dos picos de difração referente às fases cristalinas majoritárias durante o DRX *in situ* do cimento G1R. Ett: Etringita, CH:

Ca(OH)₂, Gip: Gipsita, Alm (C₃A+C₄AF), C2S: C₂S, C3S: C₃S.....101

Figura 41 Curva de calor e intensidade dos picos de difração referente às fases cristalinas majoritárias durante o DRX *in situ* do cimento G1S. Ett: Etringita, CH:

Ca(OH)₂, Gip: Gipsita, Alm (C₃A+C₄AF), C2S: C₂S, C3S: C₃S.....102

Figura 42. Curva de calor e intensidade dos picos de difração referente às fases cristalinas majoritárias durante o DRX *in situ* do cimento G2R. Ett: Etringita, CH:

Ca(OH)₂, Gip: Gipsita, Alm (C₃A+C₄AF), C2S: C₂S, C3S: C₃S.....103

Figura 43. Curva de calor e intensidade dos picos de difração referente às fases cristalinas majoritárias durante o DRX *in situ* do cimento G2S. Ett: Etringita, CH:

Ca(OH)₂, Gip: Gipsita, Alm (C₃A+C₄AF), C2S: C₂S, C3S: C₃S.....103

Figura 44. Curva de calor e intensidade dos picos de difração referente às fases cristalinas majoritárias durante o DRX *in situ* do cimento G3R. Ett: Etringita, CH:

Ca(OH)₂, Gip: Gipsita, Alm (C₃A+C₄AF), C2S: C₂S, C3S: C₃S.....104

Figura 45. Curva de calor e intensidade dos picos de difração referente às fases cristalinas majoritárias durante o DRX *in situ* do cimento G3S. Ett: Etringita, CH:

Ca(OH)₂, Gip: Gipsita, Alm (C₃A+C₄AF), C2S: C₂S, C3S: C₃S.....105

Figura 46. Curva de calor e intensidade dos picos de difração referente às fases cristalinas majoritárias durante o DRX <i>in situ</i> do cimento G4R. Ett: Etringita, CH: Ca(OH)_2 , Gip: Gipsita, Alm ($\text{C}_3\text{A}+\text{C}_4\text{AF}$), C2S: C_2S , C3S: C_3S	106
Figura 47. Curva de calor e intensidade dos picos de difração referente às fases cristalinas majoritárias durante o DRX <i>in situ</i> do cimento G4S. Ett: Etringita, CH: Ca(OH)_2 , Gip: Gipsita, Alm ($\text{C}_3\text{A}+\text{C}_4\text{AF}$), C2S: C_2S , C3S: C_3S	106
Figura 48. Curvas de TG e DTG das pastas de cimento Portland Classe G com três dias de hidratação.....	107
Figura 49. Curvas de TG e DTG das pastas de cimento Portland Classe G com 28 dias de hidratação.....	107
Figura 50. Perda de massa até 280°C, correspondente a decomposição das fases C-S-H, AFt e AFm.....	110
Figura 51. Quantificação das fases Ca(OH)_2 e Ca(OH)_2 teoricamente consumida por carbonatação com 3 e 28 dias. a) amostras de referência b) amostras com SFCC	111
Figura 52. Difrátogramas das pastas de cimento G com 3 dias de hidratação. C-H: portlandita, AFt: etringita.....	113
Figura 53. Difrátograma das pastas de cimento G com 28 dias de hidratação. C-H: portlandita, AFt: etringita.....	113
Figura 54. Distribuição granulométrica e frequência acumulada dos clínqueres YCC. a) clínqueres YCC de referência b) clínqueres YCC com SFCC.....	116
Figura 55. Comparativo do aspecto visual de clínqueres YCC logo após a clinquerização.....	117

Figura 56. Difractogramas de raios X dos clínqueres YCC com e sem SFCC com a identificação dos picos das fases majoritárias. G- anidrita, Y- Ye'elimita, Y'-Ye'elimita, T- ternesita, β -belita beta, F- ferrita, α' -belita alpha.....	118
Figura 57. Exemplo de padrão XRD ajustado de clínquer sintetizado (amostra Med-R).....	118
Figura 58. Comparação do teor de fase dosado e o quantificado por Rietveld nos clínqueres YCC. Ye'elimita: Ye'elimita total; belita: C ₂ S total; outros: total das fases minoritárias cristalinas.....	120
Figura 59. Parâmetro de rede a e volume da célula unitária da estrutura Ye'elimita cúbica refinada para os diferentes clínquer produzidos. As barras correspondem ao erro estimado.	122
Figura 60. DRX <i>in-situ</i> e curvas de fluxo de calor das pastas. Nota: Os eixos X foram quebrados para destacar as primeiras horas; as fases menores (por exemplo, ternesita, gehlenita, bredigita, portlandita), C ₂ S, e C ₄ AF foram incluídas no refinamento, mas foram omitidas da figura.	125
Figura 61 Curvas de fluxo de calor (eixo y esquerdo) e curvas de calor acumulado (eixo y direito) das pastas de cimento YCC durante as primeiras 48 h de hidratação. (a) <i>low</i> ; (b) <i>med</i> ; (c) <i>high</i>	127
Figura 62. Curvas de TG/DTG das pastas YCC com três dias de hidratação.	128
Figura 63. Água quimicamente combinada nas pastas com 3 dias de hidratação (%massa). a) água quimicamente combinada total (40-600°C) b) água quimicamente combinada correspondente às perdas de massa nas faixas de temperatura em porcentagem da água quimicamente combinada total da pasta.	129

Figura 64. Difractogramas das pastas de cimento YCC com 3 dias de hidratação. Identificação das fases majoritárias: B: belita; Y: ye'elimita; G: gipsita; E: etringita.	130
Figura 65. Quantificação de fases na fração cristalina das pastas com 3 dias de hidratação pelo método de Rietveld.	131
Figura 66 Curvas TGA-DTG das pastas de YCC aos 28 dias de hidratação. G: gipsita, AFm: fases AFm, AFt: Ettringita, AH3 : Hidróxido de alumínio.....	132
Figura 67. Difractogramas das pastas YCC aos 28 dias de hidratação. B: belita; Ye': ye'elimita; G: gipsita; E: etringita.....	133

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1. Polimorfos do C ₃ S e seus respectivos sistemas cristalinos e códigos das fichas cristalográficas.....	30
Tabela 2. Polimorfos da belita e seus respectivos sistemas cristalinos e códigos das fichas cristalográficas.....	33
Tabela 3. Polimorfos da fase cálcio aluminoferrita e seus respectivos sistemas cristalinos e códigos das fichas cristalográficas.	34
Tabela 4. Principais eventos durante a clinquerização de sistemas contendo ye'elimita.	42
Tabela 5. Polimorfos da ye'elimita e seus respectivos sistemas cristalinos e códigos das fichas cristalográficas.....	45
Tabela 6. Parâmetros granulométricos das matérias-primas.....	55
Tabela 7. Composição química dos materiais utilizados (% massa, Fluorescência de Raio-X)	58
Tabela 8- Formulação de oito farinhas para a produção do cimento Portland Classe G.....	61
Tabela 9. Formulação de seis farinhas para a produção do cimento YCC.....	63
Tabela 10. Teor de gipsita adicionada ao clínquer para produção dos cimentos	67
Tabela 11. Teor de sulfato de cálcio di-hidratado adicionado aos clínqueres YCC na produção dos cimentos.....	68
Tabela 12. Parâmetros granulométricos e finura Blaine dos clínqueres Portland Classe G.....	79

Tabela 13. Quantificação das fases cristalinas presente nos clínqueres Portland Classe G. Os valores entre parênteses são os erros associados a cada teor fornecido pelo software GSAS II.....	85
Tabela 14. Quantificação das fases dos clínqueres Portland Classe G corrigida pelo teor de ACn (amorfas e/ou cristalinas não identificadas) calculado pelo método das áreas.	85
Tabela 15. Atribuição das bandas apresentadas pelos espectros de FTIR.....	95
Tabela 16. Parâmetros de hidratação obtidos a partir da calorimetria isotérmica das pastas de cimento Portland Classe G.	99
Tabela 17. Picos selecionados para as principais fases em cada amostra.	101
Tabela 18. Quantificação de fases por TG das pastas de cimento G com 3 e 28 dias de hidratação.	109
Tabela 19. Parâmetros granulométricos e finura Blaine dos clínqueres YCC.	116
Tabela 20. Composição de fases dos clínqueres YCC obtidas por Rietveld utilizando o método do padrão externo para cálculo do amorfo.....	119
Tabela 21. Parâmetros de hidratação obtidos a partir da calorimetria isotérmica. ..	127

LISTA DE SIMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials Standards
AFt	"alumina, óxido férrico, tri-substituído" ou $(Al_2O_3 - Fe_2O_3 - tri)$. Representa um grupo de hidratos de aluminato de cálcio
AFm	fase "alumina, óxido férrico, monossubstituída", ou ferrita aluminada monossubstituída, ou $(Al_2O_3 - Fe_2O_3 - mono)$.
ACn	Fases não cristalinas ou cristalinas não identificadas
BF	Fator de basicidade
CSA	Cimento sulfoaluminato
CSAB	Cimento cálcio sulfoaluminato belítico
CSA	<i>Calcium sulfoaluminate</i> (Sulfoaluminato de Cálcio)
CP	Cimento Portland
C ₂ S	Belita, Silicato dicálcico ($2CaO \cdot SiO_2$).
C ₂ S-β	Belita beta
C ₃ S	Alita, Silicato tricálcico ($3CaO \cdot Al_2O_3$).
C ₃ S- M	C ₃ S monoclinico
C ₃ S- T	C ₃ S triclinico
C ₃ S- R	C ₃ S romboédrico
C ₃ A	Aluminato tricálcico ($3CaO \cdot Al_2O_3$).
C ₄ AF	Ferrita, Ferroaluminato tetracálcico, composto por $(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$.
C-H	Hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$).
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$).
C-A-S-H	Sílico aluminato de cálcio hidratado ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$).
C-A-H	Aluminato de cálcio hidratado ($xCaO \cdot Al_2O_3 \cdot yH_2O$).
C ₆ AS ₃ H ₃₂	Etringita ($6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_4 \cdot 32H_2O$).
C ₄ A ₆ \$	Ye'elimita ($3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$)

C ₅ Si ₂ \$	Ternesita (Ca ₅ (SiO ₄) ₂ (SO ₄))
DRX	Difração de Raio X.
DTG	Termogravimetria derivada.
Ecat	Catalisador de Equilíbrio gasto (do inglês Equilibrium Catalyst)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.
FCC	Craqueamento catalítico em leito fluidizado (<i>Fluid Catalytic Cracking</i>)
FSC	Fator de Saturação de CaO
MS	Módulo de Sílica (SiO ₂ / Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)
MA	Módulo de Alumina (Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃)
n.d.	Não detectado
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
UFCC	Unidades de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado
SFCC	<i>Spent FCC catalyst</i>
TG	Termogravimetria
YCC	<i>Ye'elimite Containing Cement</i>
\$	Sulfato (SO ₃)
\bar{S}	Sulfato (SO ₃)

SUMÁRIO

1	<u>INTRODUÇÃO</u>	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
1.1	<u>CONTEXTO E JUSTIFICATIVA</u>	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
1.2	<u>ORIGINALIDADE</u>	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
1.3	<u>HIPÓTESE</u>	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
1.3.1	<u>Hipótese Geral</u>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
1.3.2	<u>Hipóteses Específicas</u>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
1.4	<u>OBJETIVO</u>	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
1.4.1	<u>Objetivo Geral</u>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
1.4.2	<u>Objetivos Específicos:</u>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
1.5	<u>DELIMITAÇÕES</u>	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
2	<u>CATALISADOR GASTO DO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE LEITO FLUIDIZADO (SFCC)</u>	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
2.1	<u>DEFINIÇÃO</u>	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
2.1.1	<u>Geração</u>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
2.2	<u>PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DO SFCC</u>	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
2.3	<u>ESTRATÉGIAS DE MANEJO DO SFCC</u>	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
2.4	<u>COPROCESSAMENTO DO SFCC EM FORNOS DE CIMENTO</u>	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
2.4.1	<u>Coproprocessamento de resíduos em fornos de cimento</u>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
2.4.2	<u>Efeito dos elementos contaminantes do SFCC na clínquerização</u>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
2.4.3	<u>Risco ambiental do coprocessamento do SFCC</u>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
2.4.4	<u>Coproprocessamento na síntese de clínqueres especiais</u>	<i>Erro! Indicador não definido.</i>

3 CIMENTOS ESPECIAIS: PORTLAND CLASSE G E CIMENTOS CONTENDO

YE'ELIMITA..... ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

3.1 CIMENTO PORTLAND CLASSE G.....ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

3.1.1 Síntese do clínquer Portland.....*Erro! Indicador não definido.*

3.1.2 Parâmetros químicos para formulação do clínquer Portland *Erro! Indicador não definido.*

3.1.3 PRINCIPAIS FASES MINERALÓGICAS DO CLÍNQUER PORTLAND*Erro! Indicador não definido.*

3.1.4 Cinética e principais produtos de hidratação do cimento Portland.....*Erro! Indicador não definido.*

3.2 CIMENTOS COM YE'ELIMITA (YE'ELIMITA CONTAINING CEMENT- YCC) ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

3.2.1 Síntese de clínqueres com ye'elimita*Erro! Indicador não definido.*

3.2.2 Parâmetros químicos dos clínqueres YCC.....*Erro! Indicador não definido.*

3.2.3 PRINCIPAIS FASES DE CLÍNQUERES CONTENDO YE'ELIMITA*Erro! Indicador não definido.*

3.2.4 Cinética e principais produtos de hidratação do cimento YCC.....*Erro! Indicador não definido.*

3.3 COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS NA PRODUÇÃO DE CIMENTOS

ESPECIAISERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

3.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.....ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

4 METODOLOGIA..... ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

4.1 DEFINIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS. ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

4.1.1 Distribuição do tamanho de partículas a laser*Erro! Indicador não definido.*

4.1.2 Espectrometria de fluorescência de raio X.....*Erro! Indicador não definido.*

4.1.3 Difractometria de raios X*Erro! Indicador não definido.*

4.2 PRODUÇÃO DOS CLÍNQUERES E CIMENTOS ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

4.2.1 *Formulação* *Erro! Indicador não definido.*

4.2.2 *Síntese dos clínqueres* *Erro! Indicador não definido.*

4.2.3 *Dosagem de sulfato e produção de cimento* *Erro! Indicador não definido.*

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CLÍNQUERES E CIMENTOS ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

4.3.1 *Distribuição de tamanho de partículas e finura blaine* *Erro! Indicador não definido.*

4.3.2 *Difratometria de raio X e análise quantitativa pelo método de Rietveld* *Erro! Indicador não definido.*

4.3.3 *Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)* *Erro! Indicador não definido.*

4.4 HIDRATAÇÃO DAS PASTAS ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

4.4.1 *Produção e condicionamento das pastas* *Erro! Indicador não definido.*

4.4.2 *Difratometria de raio X in situ* *Erro! Indicador não definido.*

4.4.3 *Calorimetria isotérmica* *Erro! Indicador não definido.*

4.4.4 *Análises termogravimétrica e termogravimétrica diferencial (TG/DTG)* *Erro! Indicador não definido.*

4.4.5 *Difratometria de raio X e análise quantitativa pelo método de Rietveld* *Erro! Indicador não definido.*

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.1 ETAPA 1- SÍNTESE E HIDRATAÇÃO DE CIMENTO CLASSE G ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.1.1 *Caracterização dos clínqueres e cimentos* *Erro! Indicador não definido.*

5.1.2 *Hidratação das pastas* *Erro! Indicador não definido.*

5.1.3 *Considerações do estudo do coprocessamento do SFCC em cimentos Portland classe G* *Erro! Indicador não definido.*

5.2 ETAPA 2- SÍNTESE E HIDRATAÇÃO DE CIMENTOS CONTENDO YE'ELIMITA

ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.2.1 Caracterização dos clínqueres e cimentos.....**Erro! Indicador não definido.**

5.2.2 Hidratação das pastas**Erro! Indicador não definido.**

5.2.3 Considerações do estudo do coprocessamento do SFCC em cimentos YCC

Erro! Indicador não definido.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

6.1 CONCLUSÕES.....**ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.**

6.2 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.**

REFERÊNCIAS..... ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

APÊNDICES ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

APÊNDICE A- COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS..... ERRO!
INDICADOR NÃO DEFINIDO.

**APÊNDICE B- VERIFICAÇÃO DA PRESENÇA DE PORTLANDITA NOS
DIFRATOGRAMAS DOS CLÍNQUERES CLASSE G** . ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

APÊNDICE C- REFINAMENTO DOS CLÍNQUERES CLASSE G .. ERRO! INDICADOR NÃO
DEFINIDO.

APÊNDICE D- DRX *IN SITU* DOS CIMENTOS G COM O DRX CLÍNQUER..... ERRO!
INDICADOR NÃO DEFINIDO.

**APÊNDICE E- EVOLUÇÃO DA INTENSIDADE DE PICOS DURANTE O DRX *IN SITU* DE
CIMENTO G**..... ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

APÊNDICE F- PADRÕES DRX AJUSTADOS DOS CLÍNQUERES YCC. ERRO!
INDICADOR NÃO DEFINIDO.

1 INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta os tópicos introdutórios da tese, incluindo o contexto e a justificativa que motivaram este estudo, o problema de pesquisa, as hipóteses, os objetivos e as delimitações da pesquisa e, por fim, a indicação de como a tese será estruturada.

1.1 CONTEXTO E JUSTIFICATIVA

As mudanças climáticas e o iminente aumento de desastres ambientais naturais associados às ações antropogênicas pautam a necessidade de adoção de medidas eficientes para a redução dos impactos ambientais nocivos da atividade humana. No setor industrial, grande interventor das condições ambientais do mundo, a limitação de recursos naturais e a geração de grandes volumes de resíduos apontam para a urgência por processos industriais mais sustentáveis.

A indústria do petróleo, especificamente, destaca-se por acarretar impactos ligados à emissão de gases do efeito estufa e à geração de resíduos inerentes ao seu processo produtivo. Por exemplo, as unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (*Unit Fluid Catalytic Cracking* - UFCC) são responsáveis por cerca de 25% das emissões de CO₂ das refinarias de petróleo, que por sua vez, respondem por 4-6% do total das emissões globais de CO₂ (Güleç *et al.*, 2020).

Para o craqueamento catalítico é utilizado um catalisador zeolítico que atua na quebra das moléculas de hidrocarbonetos (Maidel; Jerônimo de Santana Ponte; de Araújo Ponte, 2019; Mohammadi *et al.*, 2020). Com o tempo, as partículas do catalisador perdem a sua capacidade catalítica devido à sinterização e ao depósito de impurezas nos seus poros (Da *et al.*, 2020; Ferella; Innocenzi; Maggiore, 2016). O material resultante passa a ser chamado de catalisador gasto do craqueamento catalítico de leito fluidizado (*Spent fluid catalytic cracking catalyst* - SFCC) ou catalisador de equilíbrio gasto (*Exhausted equilibrium catalyst* - Ecat).

Embora seja difícil encontrar um consenso para indicar o número oficial atualizado da quantidade de SFCC descartada pelas refinarias de petróleo mundialmente (Chiranjeevi *et al.*, 2016), estima-se que anualmente este valor seja de 700 a 900 mil toneladas de SFCC (Maidel; Jerônimo de Santana Ponte; de Araújo Ponte, 2019). No entanto, com a crescente demanda por produtos de moléculas

menores, como o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) e o avanço da exploração de petróleo em águas ultra profundas com a descoberta do pré-sal no Brasil¹, a tendência é que a geração desse tipo de resíduo seja ainda maior (Nguyen *et al.*, 2018).

Adicionalmente, outro fator preocupante é que o SFCC possui uma gama de metais altamente reativos, que mesmo não sendo considerados propriamente perigosos, não são inertes (dos Santos *et al.*, 2021). Entre as impurezas observadas no SFCC, estão inclusos traços de elementos potencialmente perigosos, como níquel, vanádio e antimônio, ensejando que o material seja classificado como resíduo perigoso e, portanto, sujeito a leis que impõem o seu manejo de forma mais restritiva (Akcil *et al.*, 2015).

Como consequência, diversos estudos têm proposto novas destinações ao SFCC, como forma de evitar o descarte desses resíduos por modos ambientalmente nocivos (Sun *et al.*, 1998). Dentre as indústrias que apresentam potencial de incorporar materiais residuais se destaca a cimenteira, uma das mais poluentes do mundo e grande consumidora de recursos naturais (Scrivener; John; Gartner, 2018).

A maior parte do impacto ambiental gerado pela indústria cimenteira está associada à produção do clínquer, principal constituinte do cimento. Para a fabricação do clínquer, etapas ambientalmente impactantes são envolvidas, destacando-se a mineração para obtenção das matérias prima, como argila, calcário e gipsita, e a posterior calcinação, especialmente dos materiais compostos por carbonato.

No caso das atividades de mineração, os principais impactos diretos envolvidos são: remoção completa do solo superficial, alteração geomorfológica da paisagem, assoreamento de rios e lagos, alteração do pH de rios e desmatamento da mata ciliar (Moreno-Mateos *et al.*, 2017; Turrión *et al.*, 2021). Estes fatores tornam o ambiente hostil para fauna e flora local, impactando na biodiversidade e consequentemente, no potencial sequestro de carbono da região (Sudhakar; Reddy; Rani, 2022).

Por sua vez, a calcinação do calcário contribui com a emissão de uma grande quantidade de gases do efeito estufa. Estima-se que para cada 1 tonelada de clínquer produzido seja emitido cerca de 0,8 tonelada de CO₂ (Friedlingstein *et al.*, 2022; Scrivener; John; Gartner, 2018).

¹ EM ABRIL DE 2018, A PRODUÇÃO MÉDIA DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL FOI DE 3,281 MILHÕES DE BARRIS POR DIA (BPD), SENDO QUE SÓ O PRÉ-SAL FOI RESPONSÁVEL POR 1,5 MILHÕES BPD, SEGUNDO DADOS DO MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (BRASIL, 2018).

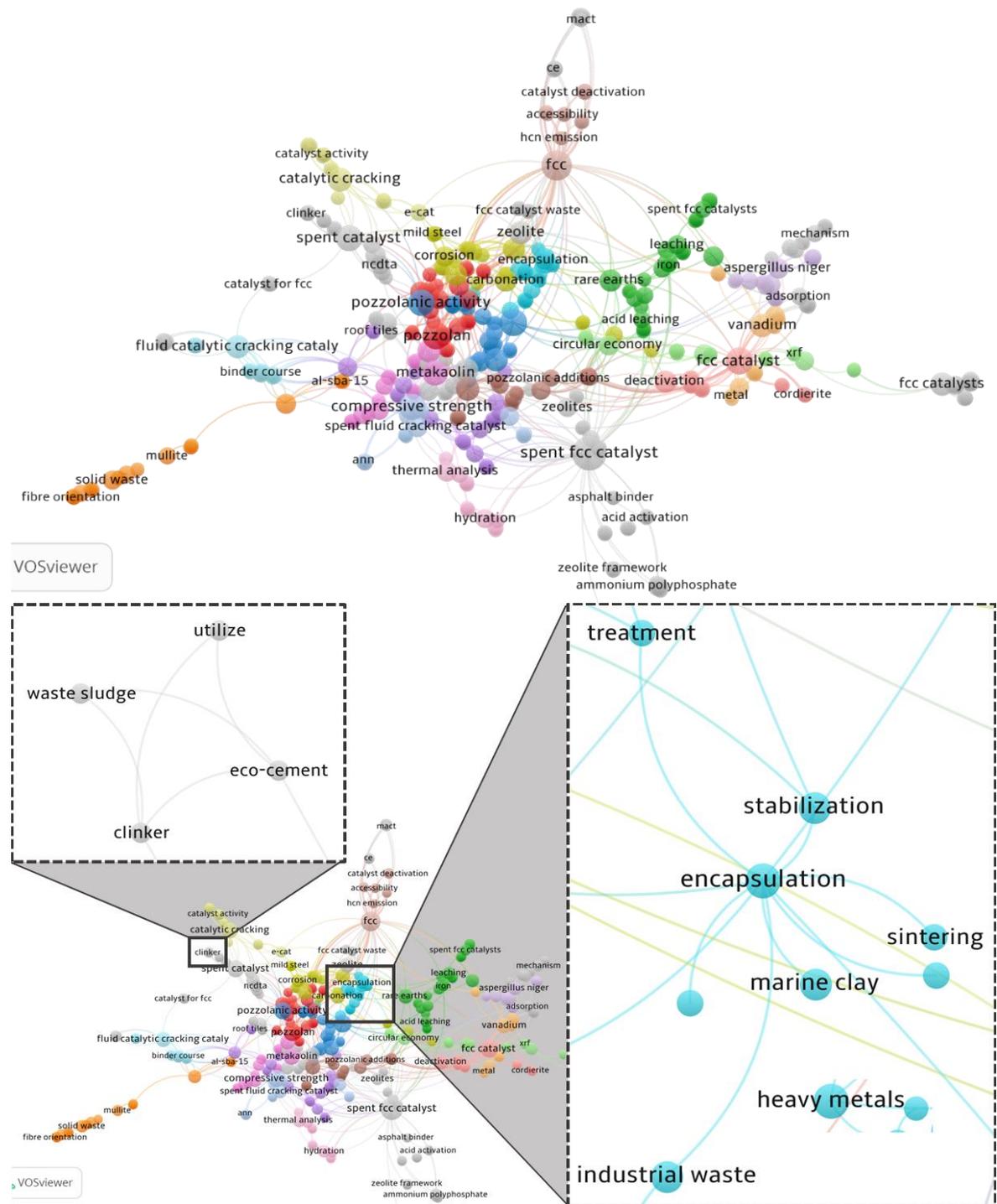
Dados da *International Energy Agency* (IEA; CSI, 2017) revelam que a estimativa até 2050 é de crescimento da produção mundial de cimento para atender principalmente aos países em desenvolvimento. Por conta disso, a busca por matérias-primas alternativas às naturais para a produção dos cimentos tem despertado interesse tanto da indústria, quanto da academia.

Inicialmente, visando à redução do consumo do cimento e ao reaproveitamento do SFCC para solucionar os problemas das indústrias de petróleo e cimenteira, diversos estudos abordaram o uso deste resíduo como material cimentício suplementar (MCS), devido a sua atuação química como pozolana e física como fíler (Abellán-García *et al.*, 2019; Borrachero *et al.*, 2014; Bukowska; Pacewska; Wilińska, 2004; Cosa *et al.*, 2018; de Oliveira *et al.*, 2022; García De Lomas; Sánchez De Rojas; Frías, 2007; Lemos; da Cunha; Dweck, 2017; Malaiskiene *et al.*, 2021; Velázquez *et al.*, 2016).

A substituição de cimento por SFCC atua diminuindo a quantidade de clínquer produzido e, conseqüentemente, reduzindo a quantidade de CO₂ emitido (Scrivener; John; Gartner, 2018). No entanto, esta linha de pesquisa ainda requer mais estudos, como: estabelecer o limite de resíduo incorporado sem comprometer as propriedades finais da pasta, a maior demanda por água devido à porosidade do SFCC, e maior dificuldade na estabilização/solidificação dos elementos potencialmente tóxicos em meio às complexas reações de hidratação do cimento (dos Santos *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2015).

Outra linha de pesquisa, ainda pouco investigada, a qual envolve o reaproveitamento do SFCC pela indústria cimenteira, baseando-se em suas características físicas, químicas e mineralógicas, consiste em utilizar este resíduo como matéria-prima para a produção do clínquer por (Al-Dhamri; Melghit, 2010; Lin *et al.*, 2017). A análise de redes bibliométricas sobre o SFCC, evidencia a escassez de pesquisas nesse sentido (Figura 1). Nota-se dois grupos de palavras chaves sem muitos trabalhos publicados e sem conexões fortes, grupo 1 (*clinker, eco-cement, waste sludge and utilize*) e grupo 2 (*stabilization, encapsulation, sintering, heavy metals, industrial waste, treatment e marine clay*). A falta de conexão entre esses grupos indica uma lacuna no conhecimento acerca do coprocessamento do SFCC na produção de clínqueres (Figura 1).

Figura 1. Redes bibliométricas sobre SFCC. Conexões entre as palavras chaves definidas pelos autores. a) rede completa b) destaque em grupos



A prática do coprocessamento de resíduos industriais classificados como perigosos pela indústria de cimento tem se expandido devido à necessidade de uma destinação social e ambientalmente adequada para estes materiais. Tal efeito decorre das condições específicas da clinquerização, como alta temperatura, ambiente alcalino, atmosfera oxidante, ótima mistura de gases e produtos e tempo de

residência, que geralmente são suficientes para inertização dos elementos potencialmente contaminantes de resíduos perigosos (Rocha; de Freitas Cunha Lins; do Espírito Santo, 2011; Sobik-Szoltyssek; Wystalska, 2019).

Os estudos feitos até o momento avaliaram o coprocessamento do SFCC na produção de clínquer Portland para cimentos convencionais. No entanto, sabe-se que a produção do cimento Portland demanda grandes volumes de matérias-primas e o volume gerado de SFCC pode não atender a esta demanda. Neste sentido, o uso do SFCC na síntese de clínqueres voltados para aplicações especiais, com uma demanda mais reduzida para aplicações específicas pode ser uma alternativa mais compatível com volume gerado de SFCC.

Dentre os clínqueres especiais estão os destinados a cimentos para cimentação de poços de petróleo, como o clínquer do cimento Portland classe G. Estes cimentos possuem uso restrito à indústria do petróleo, uma vez que têm propriedades específicas para esta finalidade. Uma das vantagens possíveis desta aplicação seria o retorno do SFCC gerado pela indústria do petróleo como um produto utilizado pela própria indústria. Esta estratégia pode agregar valor ao resíduo e reduzir impactos ambientais desse setor.

Outra possibilidade é o coprocessamento do SFCC na síntese de clínqueres contendo ye'elimita (YCC). Estes clínqueres são produzidos em temperaturas mais baixas, mas demandam altos teores de aluminatos, sendo comum o uso de bauxita como fonte suplementar de Al_2O_3 . No entanto, a bauxita é uma matéria-prima que eleva os custos do processo produtivo. Neste sentido, o uso do SFCC como fonte de Al_2O_3 na síntese de clínqueres YCC pode trazer vantagens econômicas e ambientais para a indústria do cimento.

Somando-se a isso, a produção de cimento contendo YCC emite uma quantidade de CO_2 consideravelmente menor do que a produção do cimento Portland, pois estes são calcinados em temperaturas mais baixas (1200-1250°C), exigindo, portanto, menos combustível (da Costa *et al.*, 2016; Julphunthong, 2018; Piekkari *et al.*, 2020; Telesca; Matschei; Marroccoli, 2020).

Diante dos problemas ambientais e econômicos decorrentes do descarte do SFCC e da demanda por cimentos ecoeficientes, este trabalho tem como objetivo avaliar o coprocessamento do SFCC na síntese de cimentos de aplicações especiais.

Para isso, foram sintetizados 8 clínqueres Portland classe G e 6 clínqueres YCC, com e sem SFCC. Estes foram caracterizados e avaliados por meio de ensaios granulométrico e difração de raio X. A hidratação dos cimentos, por sua vez, foi avaliada a partir das análises da cinética de hidratação e dos produtos hidratados com 3 e 28 dias.

1.2 ORIGINALIDADE

A originalidade deste trabalho está em analisar o potencial de uso do SFCC como matéria prima na produção de clínqueres especiais Portland classe G e clínqueres contendo ye'elimita. Nesta proposta, o SFCC torna-se a fonte suplementar de alumínio e silício na dosagem dos clínqueres. Na literatura não há trabalhos que avaliem o potencial de incorporação do SFCC na produção de cimentos Portland classe G ou contendo ye'elimita. Foi possível identificar e explicar o efeito do SFCC na formação de estruturas cristalinas durante a clinquerização, na cinética de hidratação e nas fases hidratadas dos 14 tipos de cimentos produzidos.

1.3 HIPÓTESE

1.3.1 Hipótese Geral

É possível produzir cimentos especiais utilizando o resíduo catalítico (SFCC) como fonte de Al_2O_3 e SiO_2 .

1.3.2 Hipóteses Específicas

- O SFCC pode ser utilizado na síntese de clínqueres, como fonte de Al_2O_3 e SiO_2 , na produção de cimento Portland classe G.
- O uso do SFCC na produção do clínquer não altera as propriedades de hidratação do cimento Portland classe G.
- O SFCC pode ser utilizado na produção clínqueres contendo ye'elimita, como fonte de Al_2O_3 e SiO_2 .
- Os cimentos contendo ye'elimita com SFCC podem ter propriedades semelhantes aos cimentos sem SFCC, quando hidratados.

1.4 OBJETIVO

1.4.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo viabilizar o uso do resíduo catalítico (SFCC) como fonte de Al_2O_3 e SiO_2 na farinha dos clínqueres para a produção de cimentos especiais.

1.4.2 Objetivos Específicos:

- Sintetizar e avaliar clínqueres de cimentos Portland Classe G produzidos a partir do coprocessamento do SFCC.
- Estudar a hidratação de cimentos Portland Classe G produzidos a partir do coprocessamento do SFCC.
- Sintetizar e avaliar clínqueres contendo ye'elimita, produzidos a partir do coprocessamento do SFCC.
- Estudar a hidratação de cimentos contendo ye'elimita produzidos a partir do coprocessamento do SFCC.

1.5 DELIMITAÇÕES

Impor limitações ao presente estudo foi necessário para controlar o tamanho da matriz experimental e aprofundar a investigação no recorte definido, considerado os inúmeros fatores que influenciam as características e propriedades dos cimentos produzidos. Assim, o presente trabalho possui as seguintes limitações e delimitações:

- Foram utilizadas amostras de SFCC doadas por uma refinaria brasileira.
- Foram produzidos seis tipos de clínqueres contendo ye'elimita.
- Foram produzidos oito tipos de clínqueres Portland Classe G.
- A formulação dos cimentos foi feita utilizando as equações potenciais de Bogue adaptadas.
- Foi avaliada apenas uma temperatura de sintetização dos clínqueres Portland Classe G, 1450°C
- Foi avaliada apenas uma temperatura de sintetização dos clínqueres contendo ye'elimita, 1250°C

- Todos os clínqueres experimentais foram moídos em moinho pulverizador com as mesmas condições de moagem.
- Por uma limitação na quantidade de material não foi possível fazer a otimização no teor de sulfato que atua como controlador de pega nos cimentos. A determinação do teor ótimo de sulfato foi feita utilizando um método teórico estequiométrico.
- Foi avaliada apenas uma relação água cimento para as pastas de cimento Classe G
- Foi avaliada apenas uma relação água cimento para as pastas de cimento YCC
- Não foi feita análise de resistência à compressão devido a limitação na quantidade de material
- Os tempos de início e fim de pega dos cimentos experimentais foram determinados através do ensaio de calorimetria, visto que exige uma menor quantidade de material, adequando-se as limitações de produção de clínquer em pequena escala;
- Os compostos hidratados foram avaliados por difração de raios X e análise termogravimétrica (3 e 28 dias).
- As pastas do cimento contendo ye'elimita analisadas por DRX *in situ* foram quantificadas utilizando o método do padrão externo no TOPAS. Já as pastas do cimento G foram analisadas apenas qualitativamente.

2 CATALISADOR GASTO DO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE LEITO FLUIDIZADO (SFCC)

2.1 DEFINIÇÃO

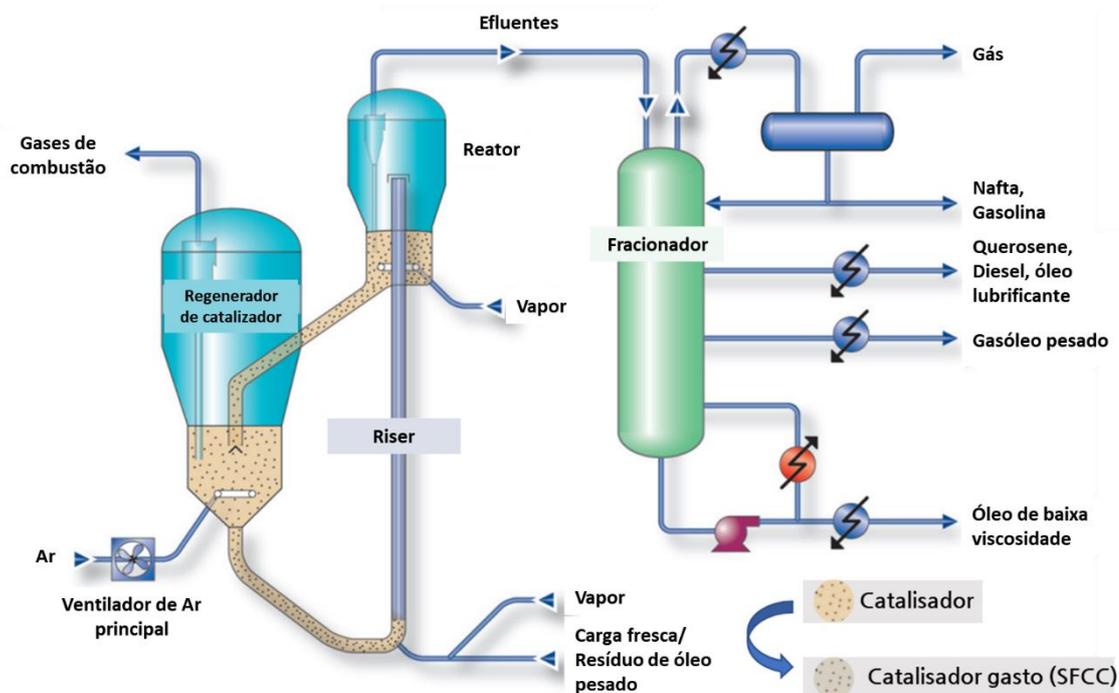
O SFCC é um resíduo da indústria do petróleo gerado na etapa secundária de refino nas unidades de craqueamento catalítico de leito fluidizado (UFCC). Esta unidade é a mais importantes nas refinarias modernas, pois converte hidrocarbonetos pesados, em produtos leves de alto valor agregado, como gasolina, querosene, óleo diesel, gasóleo pesado de craqueamento (óleo combustível), Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), solventes, naftas, entre outros (Almeida Nt; Secchi, 2011; Alonso-Fariñas *et al.*, 2020; Lu; Lu; Liu, 2020a; Maidel; Jerônimo de Santana Ponte; de Araújo Ponte, 2019; Souza *et al.*, 2018).

Existem mais de 450 unidades de FCC espalhadas em todo o mundo (Stockwell, 2018). Os Estados Unidos, China, Reino Unido, Japão e França, são os países que se destacam na utilização deste processo (Bai *et al.*, 2019). O processo de FCC supre cerca de 45% da demanda global por gasolina (Bai *et al.*, 2019; Stockwell, 2018), para isso, estima-se que são consumidas de 700.000 a 750.000 t de catalisador anualmente (Stockwell, 2018). Parte desses catalisadores perdem sua atividade catalítica ao longo do processo e são desativados.

O processo de FCC atua em frações de petróleo com alto peso molecular e ponto de ebulição, por isso utiliza condições severas de temperatura e pressão além dos agentes de fracionamento, os catalisadores (Almeida Nt; Secchi, 2011; Maidel; Jerônimo de Santana Ponte; de Araújo Ponte, 2019). A Figura 2 ilustra o diagrama deste processo que ocorre em dois cilindros principais, o regenerador e o reator (*riser*), que são interligados para permitir a transferência do catalisador de um sistema para o outro de forma cíclica (Almeida Nt; Secchi, 2011; Bai *et al.*, 2019). No reator, ocorre o craqueamento catalítico quando o catalisador quente entra em contato com uma carga de óleo pesado na base do reator quebrando a cadeia dos hidrocarbonetos. O produto desse processo resulta em produtos leves que são encaminhados para a torre (Almeida Nt; Secchi, 2011; Bai *et al.*, 2019). As condições de temperatura e pressão do craqueamento são 500–540 °C e 2,5–3,0 bar (Ferella; Innocenzi; Maggiore, 2016). O catalisador passa um curto período no reator, geralmente alguns segundos, e é

separado do hidrocarboneto por stripper no ciclone, posteriormente eles são transferidos para o regenerador (Almeida Nt; Secchi, 2011; Bai *et al.*, 2019).

Figura 2. Diagrama do processo de refinamento em uma unidade de craqueamento catalítico de leito fluidizado (UFCC).



Fonte: Adaptado de (Emerson Process Management, [s. d.]).

Durante o processo catalítico, o coque do petróleo, produzido por reações de condensação e desidrogenação, se deposita na superfície do catalisador reduzindo a sua atividade catalítica (Almeida Nt; Secchi, 2011). Por isso, o catalisador é encaminhado para o regenerador para queima do coque depositado na sua estrutura (Almeida Nt; Secchi, 2011; Bai *et al.*, 2019). Esse catalisador regenerado, retorna para o reator garantindo o equilíbrio do sistema (Almeida Nt; Secchi, 2011; Bai *et al.*, 2019). Durante as reações de craqueamento, a superfície do catalisador pode ser contaminada com quantidades significativas de metais, como níquel e vanádio, que podem ser transferidos para águas subterrâneas após o descarte, levando à sua contaminação (Chiranjeevi *et al.*, 2016).

Com o tempo, as partículas do catalisador perdem a sua capacidade catalítica devido ao depósito de impurezas nos seus poros e às altas temperaturas que modificam a estrutura cristalina dos catalisadores (Da *et al.*, 2020; Ferella; Innocenzi; Maggiore, 2016). Em geral, o depósito de contaminantes metálicos causa uma

desativação irreversível, diferente da desativação por contaminantes não metálicos, como o coque (Bai *et al.*, 2019). Embora a regeneração comercial dos catalisadores seja realizada por décadas (Xue *et al.*, 2020), após 2 a 5 anos de uso, é inevitável o descarte dos catalisadores gastos das UFCCs devido à desativação irreversível e danos estruturais (Padamata *et al.*, 2020; Rodríguez *et al.*, 2013). Como consequência, grandes quantidades de catalisador gasto são desativadas e descartadas anualmente (Da *et al.*, 2020; Ferella; Innocenzi; Maggiore, 2016; Mohammadi *et al.*, 2020).

2.1.1 Geração

Devido ao aumento da demanda de produtos de petróleo refinado de alto grau, a produção de catalisadores FCC também aumentará, bem como seus resíduos (Nguyen *et al.*, 2018). Os avanços tecnológicos e a otimização das tecnologias de produção de combustíveis atualmente utilizadas levaram a uma demanda crescente por produtos leves de petróleo e, conseqüentemente, a um aumento no volume de resíduo gerado durante o processo de refino (Ferella; Innocenzi; Maggiore, 2016).

O aterro industrial é o principal destino para este resíduo (Alonso-Fariñas *et al.*, 2020), apenas uma pequena quantidade é reativada e reutilizada (Lu; Lu; Liu, 2020a). Algumas legislações, como a da China, classificam este resíduo como perigoso (Da *et al.*, 2020), mas a maioria, a exemplo do Brasil, classifica como não perigoso e não inerte. Diante da perspectiva de aumento contínuo na geração do SFCC, torna-se fundamental a busca por estratégias de manejo para esse resíduo (DA *et al.*, 2020; FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016).

2.2 PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DO SFCC

O SFCC é um resíduo inorgânico granular com propriedades físicas que podem variar de acordo com o processo que levou à desativação e com a região onde foi gerado, conforme o Quadro 1. A massa específica do catalisador gasto é maior do que a do catalisador virgem devido às altas temperaturas que provocam o adensamento da estrutura e do depósito de impurezas nos poros, variando de 2,6–2,9 g cm⁻³. O tamanho médio de partículas varia de 60 –100 µm. Em virtude da porosidade característica das zeólitas que atuam como peneiras moleculares, este material apresenta área superficial em torno de 130 m² g⁻¹.

Quadro 1. Caracterização física de amostras de SFCC em geradas em diferentes países.

Propriedades físicas	China	México	Brasil	Espanha
Massa específica (g cm ⁻³)	*	*	2,72 – 2,796	2,89
Área superficial (m ² g ⁻¹)	109	168	105 – 136,4	*
Volume de poro (ml g ⁻¹)	0,289	0,286	*	*
Diâmetro médio (µm)	*	71	88	81,3
Referência	(Long <i>et al.</i> , 2005)	(Ancheyta-Juárez; Rodríguez-Salomón; Valenzuela-Zapata, 2001)	(dos Santos <i>et al.</i> , 2021, 2021)	(Alonso-Fariñas <i>et al.</i> , 2020)
*Não identificado				

A composição química do catalisador gasto depende da composição do catalisador virgem utilizado no processo catalítico. A zeólita, principal estrutura responsável pela atividade do catalisador nas reações de craqueamento, geralmente possui em sua rede cristalina os chamados elementos terras raras (*Rare Earths RE*) (Maidel; Jerônimo de Santana Ponte; de Araújo Ponte, 2019). Esses metais que atuam como cátions de compensação no cristal da zeólita, fornecem estabilidade estrutural ao catalisador, aumentando sua vida útil; e incrementam sua acidez, conferindo-lhe maior atividade (Maidel; Jerônimo de Santana Ponte; de Araújo Ponte, 2019).

O elemento do tipo terras raras mais empregado nas zeólitas dos catalisadores utilizados no Brasil é o lantânio (Akciç *et al.*, 2015; Busca *et al.*, 2014). Os catalisadores consistem principalmente de uma matriz de aluminossilicato com uma área de superfície específica elevada (Martínez-López *et al.*, 2013; Torres Castellanos; Torres Agredo; Mejía de Gutiérrez, 2013), contendo até 3,5% em peso de elementos de terras raras, principalmente lantânio (La) (Binnemans *et al.*, 2015).

O Quadro 2 traz um resumo da composição química de amostras de SFCC coletadas em diferentes continentes, destacando-se os principais óxidos encontrados. Quadro 2. Quadro resumo dos principais óxidos presentes em amostras de SFCC já estudadas.

Continente	Ásia	América do norte	América Central/ do Sul	Europa
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	0,59-0,93	1,03-1,31	0,96-1,34	0,8-1,55
SO ₃	0,01-2,4	*	*	0,0-0,02
La ₂ O ₃	0,88-1,92	*	1,75-3,07	0,79-5,06
V ₂ O ₅	0,1-1,67	*	0,91-1,63	0,01-0,1
TiO ₂	0,13-1,05	*	0,24-0,85	0,00-1,22
Referência	(Al-Dhamri; Melghit, 2010; Liang <i>et al.</i> , 2010, 2011; Lin <i>et al.</i> , 2017; Wei <i>et al.</i> , 2018; Xue <i>et al.</i> , 2020; Zhang, H. Z. <i>et al.</i> , 2021; Zhang, T. <i>et al.</i> , 2020)	(Chou <i>et al.</i> , 2009)	(dos Santos <i>et al.</i> , 2021; Ruiz <i>et al.</i> , 2019b, 2019a; Silva <i>et al.</i> , 2016; Trochez <i>et al.</i> , 2015; Vargas <i>et al.</i> , 2018)	(Alonso-Fariñas <i>et al.</i> , 2020; Dulaimi <i>et al.</i> , 2017; Font <i>et al.</i> , 2017; Mas <i>et al.</i> , 2016; Mellado <i>et al.</i> , 2014, 2017; Restrepo <i>et al.</i> , 2020; Rodríguez <i>et al.</i> , 2013)
*Valores não identificados				

Este levantamento indica que o local de onde o SFCC foi gerado influencia na sua composição química. Nota-se que os SFCC da Ásia apresentam as menores relações SiO₂/Al₂O₃ e maiores teores de sulfato, quando comparados com os estudados em outros continentes.

A composição mineralógica do SFCC é predominantemente formada por fases zeolíticas provenientes do catalisador virgem (Silva *et al.*, 2016). Também estão presentes fases não cristalinas, cujo teor varia de 64 a 85% em massa, sendo a alumina o principal componente (Cosa *et al.*, 2018; Ruiz *et al.*, 2019b). A lista das principais fases cristalinas encontradas no SFCC está apresentada no Quadro 3.

Quadro 3- Fases cristalinas identificadas em amostras catalisador gasto do craqueamento catalítico de leito fluidizado já estudadas.

Fase	Ficha cristalográfica	Referência
Acid-Faujasita (em sódio, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	PDF 391380	(Tashima <i>et al.</i> , 2012, 2013)
Quartzo (SiO_2)	PDF 331161 PDF 00-046-1045 PDF 86-2237 PDF 78-1423	(Cosa <i>et al.</i> , 2018; Tashima <i>et al.</i> , 2013) (Rodríguez <i>et al.</i> , 2013; Trochez <i>et al.</i> , 2015) (Ruiz <i>et al.</i> , 2019b) (Zhang, H. Z. <i>et al.</i> , 2021)
Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	PDF 090466 PDF 711152	(Tashima <i>et al.</i> , 2013) (Tashima <i>et al.</i> , 2014)
Faujasita ($[\text{Al}_{5.6}\text{O}_{22.4}] \cdot [\text{Si}_{175.7}\text{Al}_{16.3}\text{O}_{384}]$)	PDF 00-045-0112 PDF 301380 PDF 012-0228 PDF 79-1479	(Rodríguez <i>et al.</i> , 2013) (Tashima <i>et al.</i> , 2014) (Trochez <i>et al.</i> , 2015) (Ruiz <i>et al.</i> , 2019b)
ZSM-5 zeolita ($\text{M}_n\text{Al}_n\text{Si}(96-n)\text{O}_{192.16}\text{H}_2\text{O}$; $n < 27$)	PDF 00-044-0002	(Rodríguez <i>et al.</i> , 2013)
Mordenite ($(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	AMCSD 0003444	(Rodríguez <i>et al.</i> , 2013)
Sillimanita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$,)	PDF 00-038-0471 PDF 089-0888	(Rodríguez <i>et al.</i> , 2013) (Trochez <i>et al.</i> , 2015)
Kyanite (Al_2SiO_5 ,)	PDF 00-011-0046	(Rodríguez <i>et al.</i> , 2013; Trochez <i>et al.</i> , 2015)
Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)	PDF 00-015- 0776 PDF 089-2645 PDF 150776 PDF 79-1457	(Rodríguez <i>et al.</i> , 2013) (Trochez <i>et al.</i> , 2015; Zhang, H. Z. <i>et al.</i> , 2021) (Cosa <i>et al.</i> , 2018) (Ruiz <i>et al.</i> , 2019b)
Lanthanum oxido (La_2O_3 ,)	PDF 00-022-0641	(Rodríguez <i>et al.</i> , 2013)
Aluminum titanium silicate ($\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$)	PDF 00-022-0502	(Rodríguez <i>et al.</i> , 2013)
Anatase (TiO_2)	PDF 00-021-1272	(Rodríguez <i>et al.</i> , 2013)
Analcime zeolita ($\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$,)	PDF 003-0740	(Trochez <i>et al.</i> , 2015)
Andalusite (Al_2SiO_5 ,)	PDF 039-0376	(Trochez <i>et al.</i> , 2015)
($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	PDF 200554	(Cosa <i>et al.</i> , 2018)

2.3 ESTRATÉGIAS DE MANEJO DO SFCC

Por conta de suas características e classificação ambiental, existem vários estudos que propõem estratégias de manejo para o SFCC. As principais estratégias de manejo encontradas na literatura e suas principais referências estão resumidas no Quadro 4.

Quadro 4. Resumo das principais estratégias de manejo presentes na literatura

Estratégia de manejo	Estudos
<p>Síntese de cimentos álcali ativados: A composição química do SFCC favorece a sua utilização como precursor de Al e Si na produção de cimentos álcali ativados.</p>	(Bouzón <i>et al.</i> , 2014; Cosa <i>et al.</i> , 2018; Dulaimi <i>et al.</i> , 2017; Font <i>et al.</i> , 2017, 2020; He, H. <i>et al.</i> , 2022; Mellado <i>et al.</i> , 2014; Tashima <i>et al.</i> , 2014, 2012, 2013; Trochez <i>et al.</i> , 2015; Zhang, H. Z. <i>et al.</i> , 2021; Zhang, R. <i>et al.</i> , 2020)
<p>Uso como material cimentício suplementar: A composição química e a baixa cristalinidade do SFCC favorecem a sua utilização em matrizes cimentícias como material cimentício suplementar. Alguns estudos avaliam que ele pode atuar como fíler e como pozolana, promovendo um aumento na resistência e na durabilidade das matrizes. No entanto, o potencial de incorporação de resíduo é limitado a aproximadamente 15% sem comprometer propriedades da matriz cimentícia.</p>	(Abdolpour <i>et al.</i> , 2022; Al-Jabri <i>et al.</i> , 2013; Borrachero <i>et al.</i> , 2014; Chen; Tseng; Hsu, 2004; Costa; Marques; Carvalho, 2012; Da Cunha <i>et al.</i> , 2011; Da <i>et al.</i> , 2020; de Oliveira <i>et al.</i> , 2022; dos Santos <i>et al.</i> , 2021; Dweck; Pinto; Büchler, 2008; Gurdían <i>et al.</i> , 2014; Machado <i>et al.</i> , 2020; Malaikiene <i>et al.</i> , 2021; Pacewska <i>et al.</i> , 2011; Payá <i>et al.</i> , 2004, 2007, 2013; Pinto; Büchler; Dweck, 2007; Silva <i>et al.</i> , 2014, 2015; Soriano <i>et al.</i> , 2013, 2015, 2016; Su <i>et al.</i> , 2000; Tseng; Huang; Hsu, 2005; Vaičiukyniene <i>et al.</i> , 2015; Wu; Wu; Hsu, 2003; Zornoza <i>et al.</i> , 2009; Zornoza; Garcés; Payá, 2008)
<p>Síntese de zeólitas: Alguns estudos avaliam o potencial de uso do SFCC para formar novas estruturas zeolíticas através da ativação alcalina.</p>	(Ferella; Innocenzi; Maggiore, 2016; González; Pereyra; Basaldella, 2011; Monzón <i>et al.</i> , 2019; Silva <i>et al.</i> , 2016)
<p>Remoção de terras raras: Alguns elementos, como o lantânio, são incorporados aos catalisadores no processo de síntese das zeólitas, outros são incorporados durante o processo do refino. A extração desses elementos presentes no SFCC visa reduzir a demanda por mineração e facilitar o manejo do SFCC após a extração destes elementos.</p>	(Cheng <i>et al.</i> , 2023; Cho; Jung; Woo, 2001; Innocenzi <i>et al.</i> , 2015; Jin <i>et al.</i> , 2019; Le <i>et al.</i> , 2019; Lu; Lu; Liu, 2020b; Maidel; Jerônimo de Santana Ponte; de Araújo Ponte, 2019; Nguyen <i>et al.</i> , 2018; Reed <i>et al.</i> , 2016; YE <i>et al.</i> , 2017)
<p>Síntese de cerâmicas: Alguns estudos avaliam o potencial de uso do SFCC na síntese de mulitas, cerâmica para produção tijolos refratários cerâmicas com alta resistência à abrasão.</p>	(Alcaraz <i>et al.</i> , 2022; Liang <i>et al.</i> , 2010, 2011; Vargas <i>et al.</i> , 2018)
<p>Coprocessamento em fornos de cimento: Essa estratégia visa a substituição e matérias-primas naturais fonte de Al₂O₃ e SiO₂ pelo SFCC. Uma vantagem ambiental é que a elevada temperatura do processo tem potencial para estabilizar/solidificar elementos potencialmente tóxicos.</p>	(Al-Dhamri; Melghit, 2010; Lin <i>et al.</i> , 2017)

2.4 COPROCESSAMENTO DO SFCC EM FORNOS DE CIMENTO

Até o momento esta hipótese foi avaliada por dois estudos, o primeiro foi realizado por Al-Dhamari e Melghit em 2010 (Al-Dhamri; Melghit, 2010). Este trabalho visou a substituição da rocha natural fonte de alumina, a bauxita, por SFCC. A bauxita é um mineral caro e sua extração é responsável por impactar na vegetação, destruir ou deteriorar as camadas superficiais do solo, desestabilizar encostas, causar erosão e assoreamento (Sundara Kumar, 2010). A substituição integral da bauxita por SFCC na produção do clínquer (3,5% da massa das matérias-primas) resultou em um cimento com propriedades químicas e físicas compatíveis com os padrões e especificações para testes de cimento Portland (Al-Dhamri; Melghit, 2010).

Apesar dos avanços deste primeiro estudo, questões ambientais importantes como a lixiviação de metais pesados provenientes do SFCC foram abordadas pela primeira vez em 2017 (Lin *et al.*, 2017). Neste estudo, o SFCC foi utilizado de forma alternativa à fonte de sílica e sendo possível incorporar até 8% de clínquer no total das matérias-primas. 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. No entanto, ainda existem lacunas sobre este tema a serem resolvidas.

Estes estudos são os pioneiros e contribuem para o avanço do conhecimento científico sobre o coprocessamento do SFCC na produção de clínquer Portland convencional. Em contrapartida, destacam-se como lacunas a serem exploradas: o coprocessamento do SFCC na produção de clínqueres de cimentos especiais com proporção de fases e composição diferente dos cimentos Portland convencionais; a análise aprofundada do efeito dos elementos dopantes do SFCC (Pb, Cr, Cu, Zn, Ni, La, V, Fe, Co, Sb, Mo e Sn) no processo de clinquerização e nas fases formadas, nas reações de hidratação e na reologia.

2.4.1 Coprocessamento de resíduos em fornos de cimento

A utilização de resíduos seja como matéria-prima ou como combustível para substituir recursos minerais naturais em processos industriais é chamada de coprocessamento (Lamas; Palau; Camargo, 2013). Os materiais residuais utilizados no coprocessamento devem ser gerados em uma taxa capaz de viabilizar a substituição do material convencional (Kosajan *et al.*, 2021). Uma vez aplicados no

processo produtivo os resíduos são também chamados de matéria-prima alternativa ou combustível alternativo.

O uso de combustível alternativo em fornos de cimento é uma prática usual capaz de reduzir os custos de produção, preservar as reservas de combustíveis fósseis e reduzir o volume de resíduos depositados em aterros (Bhatty *et al.*, 2011; Rocha; de Freitas Cunha Lins; do Espírito Santo, 2011). Alguns exemplos de resíduos de elevada capacidade calorífica utilizados para esse fim são pneus inservíveis, coque de petróleo, resíduos urbanos, casca de arroz, bagaço de açaí e outros (Boesch; Hellweg, 2010; Rocha; de Freitas Cunha Lins; do Espírito Santo, 2011; Yang *et al.*, 2020).

O uso de matérias-primas alternativas na produção do cimento ocorre pela substituição parcial dos materiais convencionais pelos residuais sem comprometer significativamente suas propriedades (DEOLALKAR, 2016). Alguns exemplos destes materiais são fosfogesso, substituição da gipsita natural; resíduos da indústria de cerâmica, como alternativa à argila calcinada; resíduos de mármore, como substituição do calcário, e outros (Cánovas *et al.*, 2018; Simão *et al.*, 2017; Sobik-Szołtysek; Wystalska, 2019).

O coprocessamento em fornos de clínquer pode ser uma solução ambientalmente segura, pois a maioria dos contaminantes contidos nos resíduos são efetivamente destruídos ou solidificados durante o processo (Colombo *et al.*, 2003; Rocha; de Freitas Cunha Lins; do Espírito Santo, 2011; Sobik-Szołtysek; Wystalska, 2019).

Para o coprocessamento em forno é fundamental que a composição do resíduo seja compatível com a das matérias-primas convencionais substituídas ou complementadas (Bhatty *et al.*, 2011). No caso da produção do clínquer Portland, as matérias-primas convencionais utilizadas devem possuir majoritariamente os óxidos essenciais para produção da do clínquer (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_4). Neste sentido, o SFCC, resíduo rico em SiO_2 , Al_2O_3 , tem potencial para ser utilizado como matéria-prima alternativa na produção de clínquer Portland tendo em vista sua composição química.

2.4.2 Efeito dos elementos contaminantes do SFCC na clinquerização

Os elementos contaminantes do SFCC podem interferir tanto no processo de clinquerização quanto no risco ambiental dos cimentos produzidos.

Com relação ao processo de clínquerização, o Quadro 5 resume os efeitos dos principais elementos identificados no SFCC neste processo.

Quadro 5. Resumo dos possíveis efeitos de elementos minoritários do SFCC na clínquerização. Adaptado (Bhatty *et al.*, 2011).

Elemento	Possível efeito
Antimônio	Incorpora-se no clínquer como antimoniatos de cálcio sob condições oxidantes e altas temperaturas, reduz o tamanho da alita e da belita.
Bário	Reduz a temperatura de fusão, substitui Ca em todas as fases do clínquer, exceto ferrita, também melhora a mineralogia do clínquer
Cobre	Se combina com a ferrita, pode afetar negativamente a formação de alita e belita, reduz a temperatura de fusão, forma cal livre, confere cor escura.
Cobalto	Substitui o Fe na ferrita, dá cor, aumenta a dureza.
Gálio	Em traços, volátil.
Lantânio	Substitui Ca em C_3S e C_2S , forma solução sólida com C_3S , ajuda na clínquerização.
Magnésio	Melhora a capacidade de queima, incorporado pelas fases aluminato e ferrita, forma periclásio.
Manganês	Se incorpora na ferrita, pode substituir o Si e o Ca no C_3S .
Níquel	Se incorpora na ferrita, substitui o Ca na alita e estabiliza a forma monoclinica, produz clínquer com cor marrom escuro.
Fósforo	Decompõe C_3S em C_2S e cal livre, reduz os efeitos negativos dos álcalis.
Estrôncio	Uma pequena quantidade favorece a formação de alita, grandes quantidades causam a formação de belita, também promove a formação de cal livre.
Titânio	É incorporado pela ferrita, decompõe a alita em belita, reduz a temperatura de fusão, produz cimento de cor amarela.
Vanádio	Se incorpora no C_3S , forma cristais maiores, produz C_2S irregular, reduz a viscosidade de fusão, cal livre, afeta a moagem, confere cor castanha.
Zinco	Se incorpora nas fases C_2S e C_3S , modifica os cristais da alita, reduz a cal livre, melhora a clínquerização.

O vanádio é um dos elementos que se deposita nos poros do catalisador no processo de refino e contribui para a perda da sua atividade catalítica e consequente desativação (Ferella; Innocenzi; Maggiore, 2016; Souza *et al.*, 2018). Vanádio, níquel e ferro promovem reações de desidrogenação, o que aumenta produtos indesejáveis como coque e hidrogênio (Souza *et al.*, 2018). Adicionalmente, o vanádio destrói a estrutura de zeólita cristalina na presença de vapor gerado no regenerador FCC,

causando perda de atividade catalítica (Ferella; Innocenzi; Maggiore, 2016; Kugler; Leta, 1988; Lappas *et al.*, 2001; Psarras *et al.*, 2007).

Nas amostras de catalisador gasto geralmente são encontrados apenas os estados de oxidação mais elevados do vanádio (V^{4+} e V^{5+}). Estudos revelam que o Vanádio com maior valência pode se dissolver facilmente na água formando H_2VO_4 (Zeng; Cheng, 2009) e quando presente na atmosfera pode causar irritação na pele e no trato respiratório (Liu *et al.*, 2019). Além disso, quando o acúmulo de vanádio no corpo humano atinge determinado nível, pode causar danos no sistema nervoso e respiratório (Ivanković *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2019). Portanto, traços do elemento vanádio (V) em resíduos indicam que o resíduo apresenta toxicidade para humanos e animais (Liu *et al.*, 2019). Em alguns países a legislação classifica como resíduo perigoso (Zeng; Cheng, 2009).

Uma alternativa avaliada por alguns autores é a imobilização/estabilização do vanádio na matriz cimentícia (Bhatnagar *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2019; Pichniarczyk; Baran, 2018). Alguns trabalhos já avaliaram a influência do vanádio nas reações de hidratação e a eficiência da estabilização/solidificação deste elemento na matriz cimentícia (Bhatnagar *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2019; Pichniarczyk; Baran, 2018). Foi observado que a técnica de estabilização/solidificação é eficaz para imobilização do vanádio (Liu *et al.*, 2019). A análise do mecanismo de imobilização mostra que a substituição do sulfato na estrutura da etringita por VO_4^{3-} e a formação de compostos insolúveis de cálcio-vanádio são as principais razões para a imobilização de V na matriz cimentícia (Liu *et al.*, 2019). Foi observado também que a presença de Na_2S e de dietil-ditiocarbamato de sódio reduz a taxa de lixiviação de V, pois melhora o processo de solidificação (Liu *et al.*, 2019).

O vanádio pode ter uma ação de retardo ou de aceleração da reação de hidratação a depender da concentração de íons de sulfato na solução de poro da matriz cimentícia (Pichniarczyk; Baran, 2018). Uma explicação é que o mecanismo de retardo depende da formação de uma camada impermeável nos cristais de alita composta provavelmente por hidróxidos de (Pichniarczyk; Baran, 2018). O vanádio acelera relativamente o início do tempo de pega, entretanto, sua pega final, após mais de 13 horas, só é aparente devido ao baixo teor de etringita (Pichniarczyk; Baran, 2018). A presença do vanádio na matriz favorece a dissolução dos sulfatos e aumenta a concentração de íons de sulfato. A alta quantidade de íons SO_4^{2-} em solução ligada

ao vanádio, diminui o teor de etringita formada (Pichniarczyk; Baran, 2018). Foi observado também que o V_2O_5 é adsorvido nos cristais C_3A , impedindo a formação de uma camada de etringita nesta fase (Pichniarczyk; Baran, 2018).

A estabilidade do vanádio é controlada principalmente pela temperatura de processamento, sendo atingida em torno de 1050 °C. Já a incorporação deste elemento ocorre em temperaturas mais altas. A incorporação é o principal mecanismo de estabilização do níquel, ocorrendo idealmente a partir de 1100°C (Sun *et al.*, 2001)

2.4.3 Risco ambiental do coprocessamento do SFCC

O risco ambiental associado à volatilização e lixiviação de elementos potencialmente contaminantes é uma das principais preocupações com relação ao coprocessamento nos fornos de cimento. É preciso ter critério na escolha dos resíduos a serem coprocessados pois a alta temperatura do processo de clínquerização pode volatilizar e emitir em particulados com elementos contaminantes.

Esses elementos podem ser absorvidos pelo corpo humano diretamente por inalação ou ser dispersos provocando a contaminação do solo ou da água (Lv *et al.*, 2018). O mecanismo de solubilização e lixiviação dos contaminantes em matriz cimentícia 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 elementos 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 (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.

O coprocessamento de resíduo em fornos de cimento já se mostrou eficiente para imobilização de elementos tóxicos (Da *et al.*, 2021a, 2021b; Lin *et al.*, 2017; Papamarkou *et al.*, 2018). No entanto, a eficiência da imobilização destes elementos depende da composição mineralógica do resíduo e das fases resultantes do processo de clínquerização.

2.4.4 Coprocessamento na síntese de clínqueres especiais

Como visto até aqui, o coprocessamento do SFCC em fornos de cimento pode ser uma estratégia de manejo eficiente para imobilização de metais potencialmente tóxicos. Além disso, a indústria cimenteira tem buscado coprocessar resíduos para reduzir a extração de matérias-primas naturais e reduzir seus impactos ambientais.

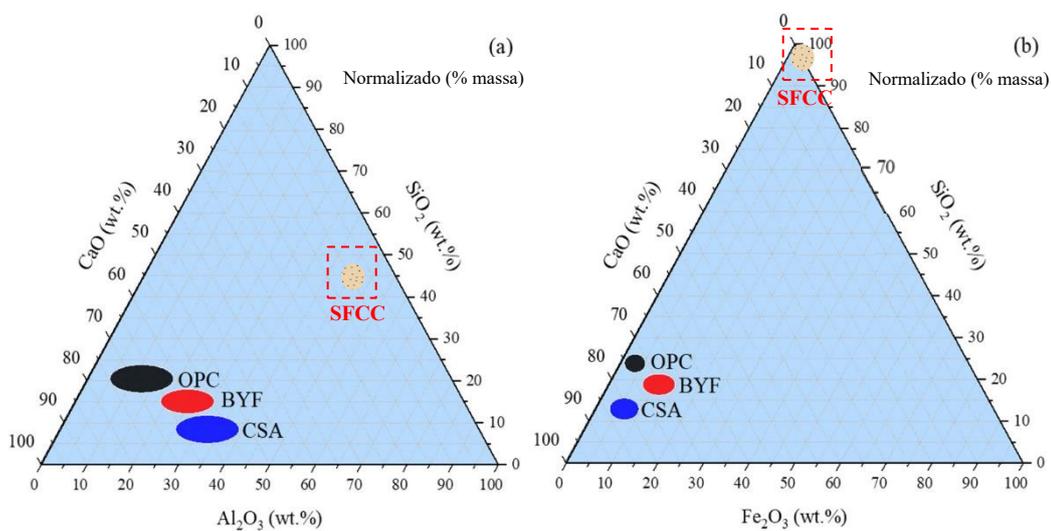
Os estudos feitos até o momento avaliaram o coprocessamento do SFCC na produção de clínquer Portland para cimentos convencionais. No entanto, sabe-se a produção do cimento Portland demanda grandes volumes de matérias-primas e o volume gerado de SFCC pode não atender a esta demanda. Neste sentido, o uso do SFCC na síntese de clínqueres voltados para aplicações especiais, com uma demanda mais reduzida para aplicações específicas, pode ser uma alternativa mais compatível com volume gerado de SFCC.

Dentre os clínqueres especiais estão os destinados a cimentos para cimentação de poços de petróleo, como o clínquer do cimento Portland classe G. Estes cimentos possuem uso restrito à indústria do petróleo uma vez que tem propriedades específicas para esta finalidade. Uma das vantagens possíveis desta aplicação seria o retorno do SFCC gerado pela indústria do petróleo como um produto utilizado pela própria indústria. Esta estratégia pode agregar valor ao resíduo e reduzir impactos ambientais desse setor. No entanto, estes cimentos têm módulo de alumina reduzido o que limita o teor de SFCC que pode ser incorporado.

Outra possibilidade é o coprocessamento do SFCC na síntese de clínqueres contendo ye'elimita (YCC). Estes clínqueres são produzidos em temperaturas mais baixas, mas demandam altos teores de alumínio, sendo comum o uso de bauxita como fonte suplementar de Al_2O_3 . No entanto, a bauxita é uma matéria-prima que eleva os custos do processo produtivo. Neste sentido, o uso do SFCC como fonte de Al_2O_3 na síntese de clínqueres YCC pode trazer vantagens econômicas e ambientais para a indústria do cimento.

As Figura 3a,b apresentam os diagramas ternários da composição química do SFCC, dos cimentos Portland (OPC) e de dois tipos de cimentos YCC (BYF- Belita-Ye'elimita-Ferrita e CSA- Sulfoaluminato de cálcio). Por esses diagramas fica claro que os cimentos YCC tem uma maior demanda por alumínio, possibilitando a incorporação de maiores teores de SFCC.

Figura 3. Diagrama ternário da composição do SFCC e dos cimentos OPC/CSA/BYF. a) relação CaO- SiO₂-Al₂O₃ b) CaO-SiO₂-Fe₂O₃.



Fonte: Adaptado (Wang *et al.*, 2023)

3 CIMENTOS ESPECIAIS: PORTLAND CLASSE G E CIMENTOS CONTENDO YE'ELIMITA

O cimento mais utilizado no mundo é o cimento Portland (CP), no entanto, aplicações especiais demandam cimentos com propriedades específicas que atendam às demandas do ambiente de aplicação deste material. Neste contexto, surgem cimentos especiais com propriedades específicas como os cimentos expansivos (Tipos K, M, S e O), os cimentos de resistência inicial ultra rápida (UHE), cimentos brancos, coloridos, cimentos destinados a aplicações em altas temperaturas (Cimento de Aluminato de Cálcio-CA) e os cimentos Portland destinados a indústria do petróleo, a exemplo do cimento classe G, que foi desenvolvido para aplicações específicas que demandam alta resistência a sulfatos (Nelson; Drecq, 1990).

Outro fator que impulsiona o estudo de cimentos especiais é a questão ambiental associada a produção do clínquer Portland. Para mitigar os impactos da produção do cimento, têm sido estudados os aglomerantes sem clínquer como os geopolímeros e os álcali ativados ou ainda os cimentos com clínqueres alternativos ao Portland. Estes cimentos com clínquer não Portland tem formulação diferente, buscando reduzir os impactos ambientais, seja na etapa de produção ou nas matérias-primas utilizadas.

Alguns exemplos de clínqueres alternativos são os belíticos, sulfoaluminato de cálcio, clínqueres especiais de silicato de cálcio (CCSC) que endurecem por carbonatação, clínqueres baseados em MgO e clínqueres hidráulicos de silicato de cálcio fabricado por processamento hidrotérmico. Neste contexto, os cimentos contendo ye'elimita se destacam por ser uma alternativa com baixa temperatura de queima e potencial para incorporar resíduos aluminosos (Scrivener; John; Gartner, 2018; Sharp; Lawrence; Yang, 1999; Telesca; Matschei; Marroccoli, 2020).

Nesta tese serão abordados com mais detalhes o cimento Portland classe G e os cimentos contendo ye'elimita.

3.1 CIMENTO PORTLAND CLASSE G

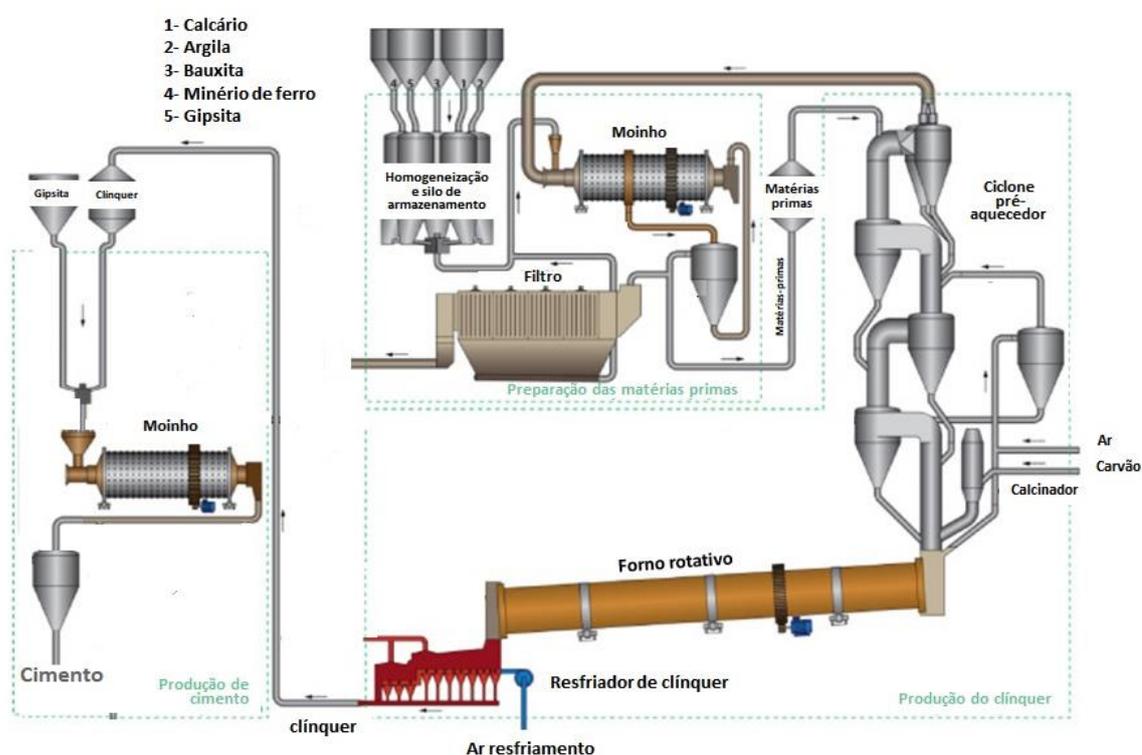
A NBR 9831 conceitua o cimento classe G como sendo um “aglutinante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland, constituído, em sua maior parte, por silicatos de cálcio hidráulicos e que apresenta características especiais para uso

em poços de petróleo assim como produzido”. Na fabricação, a única adição permitida é a de sulfato de cálcio durante a moagem (ABNT, 2020).

3.1.1 Síntese do clínquer Portland

A Figura 4 apresenta um esquema do processo de fabricação do cimento Portland. A clínquerização é uma subetapa deste processo que consiste na queima das matérias-primas em forno rotativo, seguida de um resfriamento rápido, dando origem ao clínquer Portland.

Figura 4. Diagrama de uma fábrica de cimento convencional.



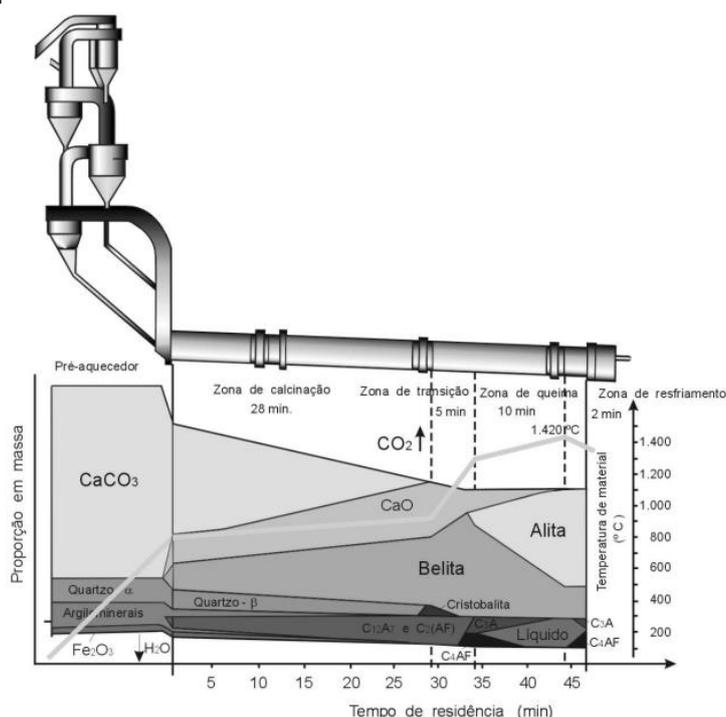
Fonte: Adaptado (Kogut; Górecki; Burmistrz, 2021).

O clínquer Portland é feito de uma mistura de matérias-primas cruas, também conhecida como farinha. A farinha geralmente é composta por calcário (como cal ou calcário), argila (argila ou xisto), uma fonte de óxido de ferro (como hematita ou resíduos de piratas) e, se necessário, adição de areia de quartzo para permitir a presença de sílica suficiente na composição total da mistura. Esses componentes são moídos juntos para obter uma mistura homogênea e fina feita com água (processo úmido), que dá origem a uma lama, ou utilizando um moinho seco (Hewlett; Liska, 2019).

Dos moinhos, a farinha crua é conduzida a um forno rotativo, onde é aquecida até o ponto de fusão de 1400 a 1450°C, temperatura necessária para obtenção do

C_3S como fase predominante (Taylor, 1998). A síntese é concluída e o clínquer produzido é resfriado bruscamente ao sair do forno (Hewlett; Liska, 2019; Taylor, 1998). O desenvolvimento das fases durante o processo de clínquerização é mostrado na Figura 5.

Figura 5. Desenvolvimento das fases do clínquer nas cinco zonas principais de um forno com sistema de pré-aquecedores.



Fonte: Wolter (1985) apud (Gobbo, 2001)

O processo de clínquerização é subdividido em etapas de acordo com os eventos e reações que ocorrem em cada faixa de temperatura. Para compreender este processo, o Quadro 6 apresenta as principais reações que ocorrem a cada faixa de temperatura no interior do forno e os principais compostos do clínquer que são formados durante a sinterização.

A taxa de resfriamento, importante parâmetro de controle do processo de clínquerização, ocorre em duas etapas: a) o clínquer é resfriado até cerca de 1200–1250°C e b) é posteriormente resfriado até cerca de 100°C. A primeira etapa tem grande influência no arranjo cristalino do clínquer (Bhatty *et al.*, 2011; Taylor, 1998)

A formação das fases e produção do clínquer é fortemente dependente da reatividade e da capacidade de queima da farinha, que, por sua vez, depende das características intrínsecas das matérias-primas constituintes. Neste contexto, deve-se ressaltar que o processo de queima tem vários fatores de controle interdependentes

e inter-relacionados que influenciam na produção e na qualidade do clínquer produzido. Sendo assim, o tipo e a quantidade de fases formadas, vai depender de uma série de fatores, entre eles a proporção dos óxidos presentes no clínquer, a queimabilidade desses materiais e, sobretudo, da temperatura de queima (Chatterjee; Sui, 2019; Ghosh; Chatterjee, 1974).

Quadro 6- Formação de fases durante o processo de clinquerização de clínquer Portland.

Temperatura	Descrição
100-200°C	Liberação de água livre $H_2O(l) \rightarrow H_2O(v)$
500-700°C	Desidroxilação dos argilominerais, transformação do Quartzo- α para o Quartzo- β
700–900 °C	Decomposição dos carbonatos, com liberação do CO_2 ; primeiras reações de estado sólido, levando a formação de aluminatos e ferro-aluminatos cálcicos [$C_{12}A_7$ e $C_2(AF)$], início da formação da belita e conversão de quartzo- β em cristobalita.
900- 1300°C	Formação de fases secundárias de silicato, principalmente C_2S a partir da sílica remanescente e dos cristais de cal livre (até 1200°C). $2CaO+SiO_2 \rightarrow 2CaOSiO_2$ 1095- 1205°C: Formação de aluminatos C_3A e C_4AF $3CaO+Al_2O_3 \rightarrow 3CaO Al_2O_3$ $3CaO Al_2O_3 +CaO+Fe_2O_3 \rightarrow 4CaO Al_2O_3 Fe_2O_3$
1200-1455C	Cristalização das primeiras alitas ($\approx 1200^\circ C$), a partir de cristais pré-existentes de belita e de cal livre;(redução de C_2S e de cal livre). $2CaO SiO_2+CaO \rightarrow 3CaO SiO_2$ A partir de $\approx 1280^\circ C$, inicia-se a formação de fase líquida a partir dos aluminatos e ferro-aluminatos cálcicos, em consequente nodularização do clínquer.
1455 -1300°C	Resfriamento e cristalização das várias fases minerais formadas no forno. Cristalização da fase líquida do C_3A e do C_4AF

Fonte: (Souza *et al.*, 2015).

Após o processo de clinquerização, o teor de CaO livre do clínquer normalmente não deve exceder 1% para cimentos com baixo teor de MgO ou 0,5% para cimentos com alto teor de MgO, caso contrário, o cimento provavelmente terá propriedades inadequadas em relação ao tempo de pega, reologia e perda de fluido. Além disso, no final do processo de queima, as amostras devem ser removidas e rapidamente resfriadas com um ventilador de ar, a fim de evitar fenômenos de decomposição de fases e formação de $\gamma-C_2S$ (Taylor, 1998).

As matérias-primas e os processos utilizados para fabricação do cimento Portland classe G são similares aos empregados na produção do cimento Portland com resistência a sulfatos, utilizado pela construção civil. A diferença no processo produtivo desses cimentos está ligada à requisitos que atendam as propriedades requeridas para a atividade de cimentação. Diferente dos cimentos da construção civil, os cimentos para cimentação devem ter reatividade que permita o bombeamento e pausas durante a aplicação, sem a necessidade de utilização de grande quantidade de aditivos retardadores de pega e dispersantes (Hewlett; Liska, 2019; Taylor, 1998).

3.1.2 Parâmetros químicos para formulação do clínquer Portland

A composição da farinha é ajustada a depender do tipo de cimento a ser produzido. Por exemplo, para o cimento de alta resistência a sulfato (ARS), é necessário ser incorporado mais óxido de ferro na matéria-prima em comparação ao cimento de média resistência a sulfato (MRS), com o intuito de produzir mais ferrita (C_4AF) e menos aluminato Tricálcico (C_3A) (Hewlett; Liska, 2019).

Assim como o cimento Portland resistente a sulfatos, o cimento Portland classe G difere principalmente do cimento Portland comum por ter um baixo teor calculado de aluminato Tricálcico (C_3A) (Hewlett; Liska, 2019). Outro ponto, é que os cimento Portland Classe G se diferem dos cimentos de uso geral pelos teores dos quatro componentes básicos do cimento Portland, que são alita (C_3S), belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e a ferrita (C_4AF). Sendo que, a variação dessas fases ocorre naturalmente dentro dos limites normativos e dos objetivos do fabricante, levando em consideração os materiais e instalações disponíveis (Hewlett; Liska, 2019).

A indústria cimenteira utiliza alguns parâmetros químicos para controlar a composição química da farinha do clínquer Portland e manter a produção mais homogênea possível. Os mais utilizados são o fator de saturação de calcário (FSC), módulo de sílica (MS) e o módulo de alumina (MA).

O FSC está intimamente relacionado a proporções de cal livre, alita e belita, sendo que para um mesmo teor de CaO livre, o incremento do FSC representará um aumento do conteúdo de alita e uma redução do conteúdo de belita. O FSC costuma variar de 92 a 98%. Este parâmetro é calculado através da Equação 1, no caso da composição química do cimento, deve-se descontar 0,7% de SO_3 da porcentagem de CaO (Taylor, 1998).

$$\text{FSC (\%)} = \frac{100 \times \text{CaO}}{(2,8 \% \text{SiO}_2 + 1,18 \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \% \text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad \text{Equação 1}$$

O Módulo de sílica (MS) determina as proporções dos silicatos cálcicos do clínquer em relação aos componentes da fase intersticial, controlando a quantidade de fase líquida formada. O aumento no MS implica em um maior conteúdo de alita e belita, menor teor de fase líquida para uma dada temperatura e maior temperatura máxima. O MS costuma variar de 1,9 a 3,2 (Taylor, 1998). Este parâmetro é calculado através da Equação 2.

$$\text{MS} = \frac{\% \text{SiO}_2}{(\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad \text{Equação 2}$$

Já o Módulo de alumina (MA) controla a composição e a viscosidade da fase líquida formada, com grande influência na temperatura de clínquerização e no processo de granulação do clínquer. O aumento do MA provoca um decréscimo nos teores de C_3S e C_4AF e uma elevação do teor de C_2S e C_3A . Este parâmetro é calculado através da Equação 3 e costuma variar de 1,5 a 2,5 (Taylor, 1998).

$$\text{MA} = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad \text{Equação 3}$$

3.1.3 PRINCIPAIS FASES MINERALÓGICAS DO CLÍNQUER PORTLAND

O clínquer Portland é formado majoritariamente pelas fases cristalinas silicato tricálcico (alita - $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), silicato dicálcico (belita - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e ferroaluminato tetracálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) (Hewlett; Liska, 2019). Por isso, é definido como uma mistura de pelo menos quatro fases.

Durante a clínquerização, poderá ocorrer também, a formação de outras fases cristalinas, como cal livre, periclásio, sulfatos alcalinos, entre outros. A presença destas fases em menores proporções dependerá da temperatura de queima, da taxa de resfriamento e da composição química da farinha (Courtial *et al.*, 2003; Taylor, 1998). O coprocessamento de resíduos, incorpora elementos minoritários que podem interferir na estabilização de fases majoritárias e no surgimento de fases minoritárias.

A cristalinidade do clínquer Portland é algo que requer mais estudos para ter clareza do comportamento destes materiais. Ainda não há um consenso com relação a presença de fases não cristalinas no clínquer. Alguns autores defendem que o clínquer é formado apenas por material cristalino (Jansen, D. *et al.*, 2011; Snellings;

Bazzoni; Scrivener, 2014), outros atestam a presença de fases amorfas/não cristalinas (Christidis *et al.*, 2021; García-Maté *et al.*, 2015; Suherman *et al.*, 2002) formadas a partir de uma falha na cristalização de fases fundidas e podendo estar associadas à presença de elementos minoritários e ao processo de resfriamento do clínquer (Suherman *et al.*, 2002).

3.1.3.1 Silicato tricálcico

A alita é a fase cristalina mais importante do clínquer Portland e constituindo cerca de 50 a 70% de sua composição. É um silicato tricálcico (Ca_3SiO_5) geralmente modificado em composição e estrutura cristalina por incorporação de íons minoritários, especialmente Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} , S^{6+} , Na^+ , K^+ e P^{5+} . Reage rapidamente com água e é a fase constituinte em cimentos Portland que mais contribui para o desenvolvimento da resistência mecânica, especialmente até os 28 dias (Taylor, 1998). Durante a clinquerização, o C_3S puro apresenta transformações reversíveis devido à variação de temperatura. Estas transformações são representadas pelas Figura 6.

Figura 6- Transformações polimórficas da Alita.



A Tabela 1 apresenta os sete polimorfos conhecidos do C_3S : três polimorfos triclínicos T1, T2, T3, três monoclínicos M1, M2, M3 e um polimorfo romboédrico de alta temperatura R. O tipo de C_3S pode influenciar em algumas propriedades do cimento, como tempo de pega, resistência à compressão, demanda por sulfato, entre outras (Staněk; Sulovský, 2002). Por isso, identificar os polimorfos presentes no clínquer é importante para prever o comportamento do cimento. A técnica mais apropriada para isso é a difratometria de raio X com a análise dos picos presentes nas principais janelas angulares de ocorrência do C_3S . A espectroscopia na região do infravermelho também pode ser utilizada como técnica complementar para identificação dos polimorfos, conforme Figura 7.

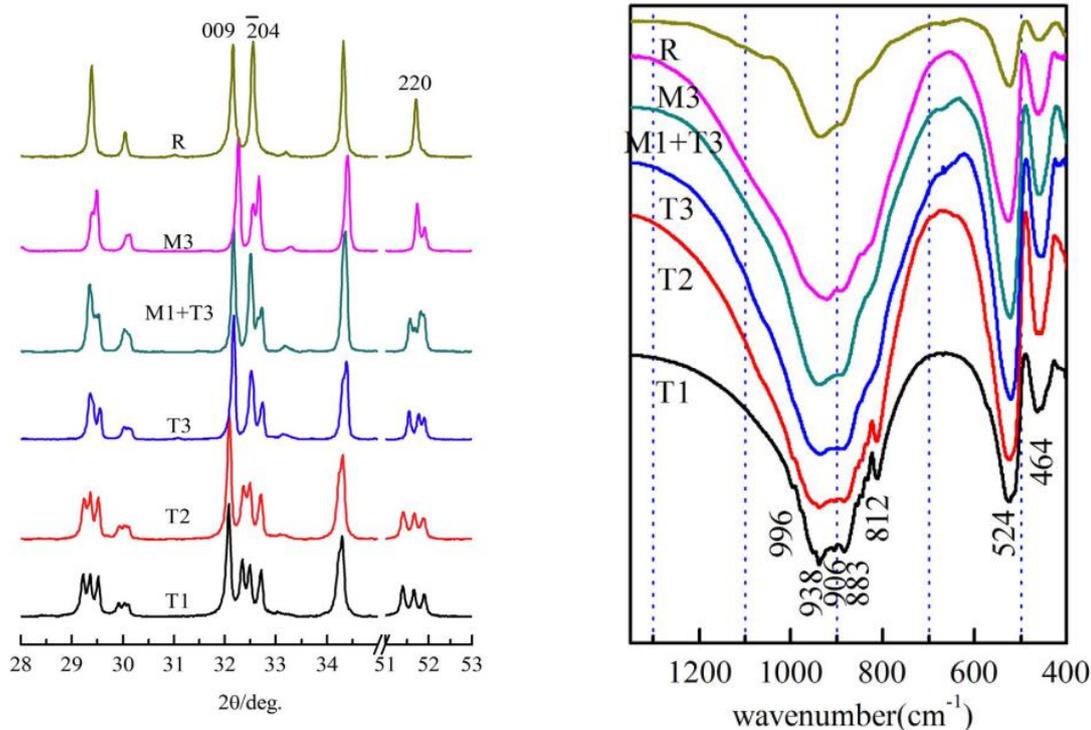
Tabela 1. Polimorfos do C_3S e seus respectivos sistemas cristalinos e códigos das fichas cristalográficas.

Temperatura	Sistema cristalino	Notação	ICSD	PDF
620°C	Triclínico	T1	4332	01-070-1846
		T2*	-	-
920°C	Monoclínico médio	T3	162744	-
980°C		M1	81100	01-086-0402
990°C		M2	-	-
1060°C	Romboédrico	M3	64759	01-070-8632
1070 °C		R	94742	01-070-8632
		R	24452	16-406
		R	30889	01-073-2077
			24625	01-085-1378
			22501	01-073-0599

Fonte: (Le Saoût; Kocaba; Scrivener, 2011; Peterson; Hunter; Ray, 2004)

Além da temperatura, a presença de elementos minoritários, como zinco, lantânio, vanádio, magnésio, alumínio e ferro, pode favorecer a estabilização de alguns polimorfos do C_3S .

Figura 7. Difratometria de raio X e Espectroscopia na região do infravermelho dos polimorfos do C_3S .

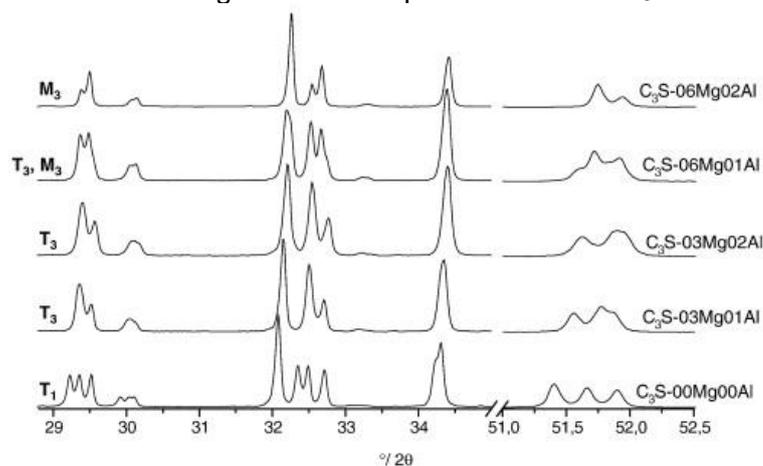


Fonte: (Ren; Zhang; Ye, 2017)

O teor desses elementos no sistema pode influenciar polimorfo que será estabilizado. Por exemplo, um estudo mostrou que, para a mesma temperatura, 1500°C por 30 minutos, a razão $\text{La}_2\text{O}_3/\text{C}_3\text{S-T1}$ igual a 0,75%, pode estabilizar o polimorfo $\text{C}_3\text{S-T2}$, teor igual a 1,5% estabiliza o $\text{C}_3\text{S-M1}$ e teores de 3,0 a 4,5%, já é capaz de estabilizar o sistema cristalino Romboédrico (Stevula; Petrovic, 1981).

Em clínquer industrial, os polimorfos M1 e M3 são principalmente estabilizados à temperatura ambiente pela presença de sulfato ou impurezas de magnésio, respectivamente (Courtial *et al.*, 2003; Li *et al.*, 2014). Um estudo que avaliou o efeito de elementos minoritários nestes polimorfos concluiu que, Mg e Na substituem Ca na estrutura do C_3S estabilizando principalmente o M3 e o fósforo e o enxofre substituem o Si e favorecem a formação do M1. Os metais de transição podem substituir tantos sítios de Ca^+ quanto de Si^{+4} , a depender do estado de oxidação (Ichikawa; Kanaya, 1997). A Figura 8 mostra a influência dos elementos Mg e Al no sistema cristalino do C_3S .

Figura 8. Influência dos óxidos de MgO e Al na no polimorfismo do C_3S .



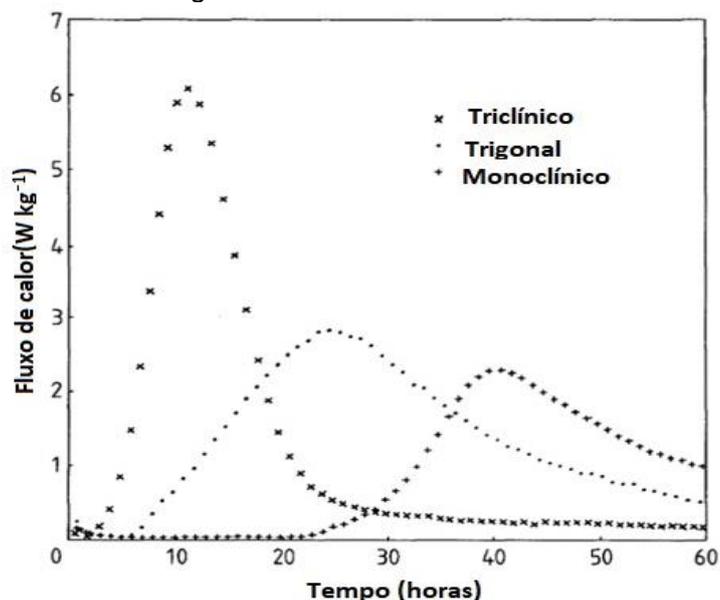
Fonte: (De la Torre *et al.*, 2008)

Li *et al.* (2021a), avaliou a influência do ZnO no clínquer dosado para ter FSC igual 92%, com 0,91% de Fe_2O_3 e observou, entre outras coisas, que o zinco pode estabilizar o polimorfo C_3S romboédrico. Amostras de referência, sem o ZnO, continham 75% de $\text{C}_3\text{S-T3}$ (ICSD 64759). Clínqueres com adição de 0,62% de ZnO continham 65% de $\text{C}_3\text{S-T3}$ e 6,6% de $\text{C}_3\text{S-R}$ (ICSD 22501). Foi verificado que o aumento no teor de ZnO está associado ao aumento do teor de $\text{C}_3\text{S-R}$ no clínquer (Christidis *et al.*, 2021; Li, J. *et al.*, 2021).

Além disso, a solução sólida de C_3S com oxiortosilicatos de lantânio (La) e escândio (Sc) resulta das semelhanças no tamanho iônico e nas propriedades químicas entre Ca, La e Sc, em que La e Sc substituem isomorficamente o Ca^{2+} nos silicatos C_3S e C_2S . Como resultado, uma distribuição preferencial de terras raras em resíduos pode ser esperada nas fases de silicato de clínquer (Bhatty *et al.*, 2011; Bhatty; Marijnissen; Reid, 1985).

Os polimorfos do C_3S possuem reatividades diferentes. Um estudo avaliou a cinética de hidratação de três tipos de C_3S , monoclinico estabilizado com magnésio, trigonal (R- C_3S) estabilizado contendo 1,5% de alumina e o triclinico contendo outros elementos minoritários (Stewart; Bailey, 1983). Nesse estudo de fases puras, concluiu-se que o triclinico é o mais reativo, seguido do trigonal e o menos reativo é o monoclinico, conforme Figura 9. Outra observação feita é que no ponto de fluxo máximo de calor, o C_3S -M hidratou 13%, o C_3S -T 18% e o C_3S -R 22%.

Figura 9. Calorimetria de polimorfos de C_3S com diferentes sistemas cristalinos, triclinico, trigonal e monoclinico.



Fonte: (Stewart; Bailey, 1983)

Diante da variação do comportamento do C_3S , faz-se necessário investigar os fatores que podem estabilizar cada um dos polimorfos. Estudos nessa área são imprescindíveis em cenários de coprocessamento de resíduos que pode ter diversos elementos minoritários atuando durante a clínquerização.

3.1.3.2 Silicato dicálcico

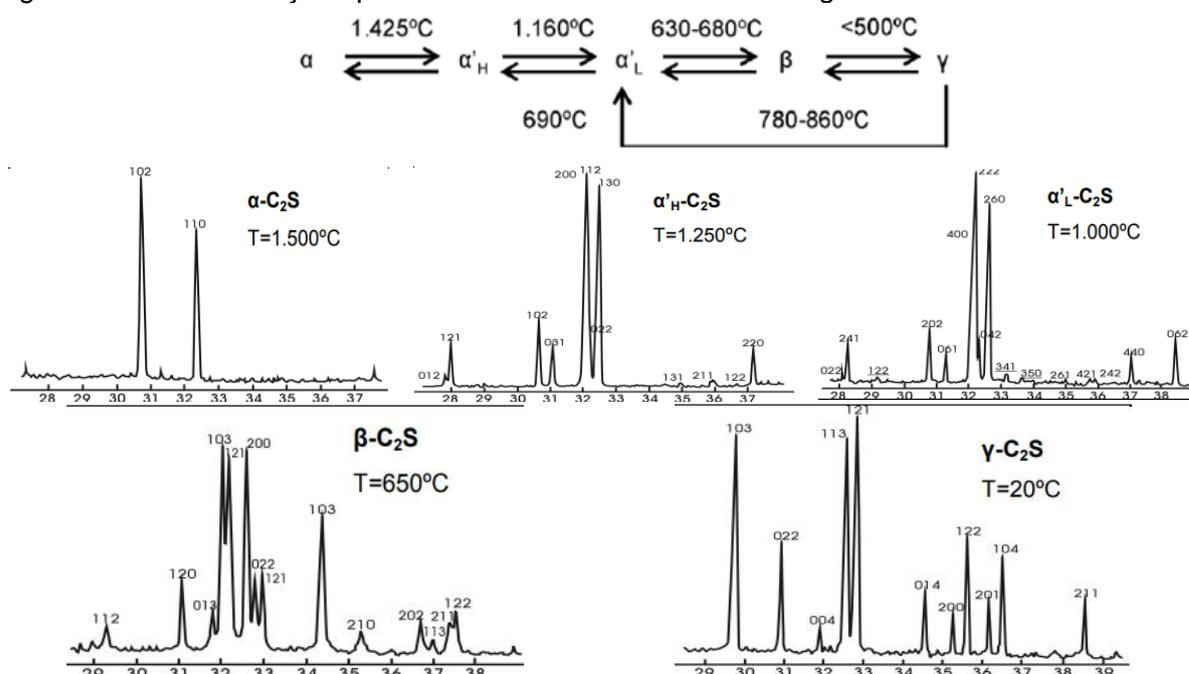
Belita é a fase que constitui cerca de 15 a 20% dos clínqueres Portland. Esta é um silicato dicálcico (Ca_2SiO_4) modificado pela incorporação de outros íons e que contribui pouco com a resistência nos primeiro 28 dias, pois a sua reação com a água é mais lenta, mas contribui substancialmente com a resistência em idades avançadas (Taylor, 1998). Em clínqueres, a belita pode apresentar até cinco formas polimórficas, sendo que as transformações de fases ocorrem em diferentes temperaturas, conforme Tabela 2 e Figura 10.

Tabela 2. Polimorfos da belita e seus respectivos sistemas cristalinos e códigos das fichas cristalográficas.

Temperatura	Nome	Sistema cristalino	ICSD
20°C	C_2S - γ	ortorrômbico	9095
650°C	C_2S - β	monoclínico	963
1000°C	C_2S - α'_L	ortorrômbico	82996
1250°C	C_2S - α'_H	ortorrômbico	82997
1500°C	C_2S - α	trigonal	82998

Fonte: (Aranda; De La Torre; León-Reina, 2012; Grevel *et al.*, 2022; Scrivener; Snellings; Lothenbach, 2018)

Figura 10. Transformações polimórficas da belita e seus difratogramas.



Fonte: Adaptado de (Gobbo, 2001)

A 870°C a fase ortorrômbica C_2S - γ se modifica para a fase C_2S - α'_L , a transformação para C_2S - α'_H ocorre a aproximadamente 1160°C (Gobbo, 2001). Com o aumento da temperatura para 1450°C, forma-se o C_2S - α que, resfriado a 670°C,

resulta na formação de uma fase monoclinica $C_2S-\beta$, geralmente encontrada no clínquer como polimorfo majoritário (Taylor, 1998).

Os polimorfos da belita também são estabilizados pela presença de elementos minoritários em sua estrutura, a exemplo de alumínio, ferro, magnésio, sódio, potássio, enxofre, fosforo, titânio, cromo, manganês, bário, vanádio, entre outros (Bhatty *et al.*, 2011; Bhatty; Marijnissen; Reid, 1985).

A reatividade dos polimorfos da belita estão relacionados com a coordenação dos íons Ca^{2+} e a ligação entre cálcio e o oxigênio. Os polimorfos de maior reatividade são α'_L e $\beta-C_2S$, mas devido à coordenação de Ca, a fase β é menos reativa do que a α'_L (Taylor, 1998; Wang *et al.*, 2014).

3.1.3.3 Ferroaluminato tetracálcico

O ferroaluminato tetracálcico ou simplesmente ferrita para a indústria do cimento, são nomenclaturas para a fase C_4AF (Ca_2AlFeO_5), que corresponde a aproximadamente 5 a 15% da massa do clínquer nos cimentos Portland convencionais.

A ferrita é formada em temperaturas superiores a $950^\circ C$ e corresponde a um ponto da solução sólida compreendida entre os extremos C_2F ($Ca_2Fe_2O_5$) e C_2A ($Ca_2Al_2O_5$). A proporção de Al_2O_3/Fe_2O_3 e a incorporação de íons minoritários pode modificar substancialmente a estrutura cristalina, por isso, existem diversos tipos de estruturas cristalinas identificadas em clínqueres (Taylor, 1998).

A sua taxa de reação com água pode ser substancialmente variável possivelmente por diferenças de composições ou outras características. Seus cristais são normalmente tabulares, podendo ser também prismáticos, mas, assim como o C_3A , pode ter sua identificação em microscópio óptico dificultada pelo resfriamento brusco (Hewlett; Liska, 2019).

Tabela 3. Polimorfos da fase cálcio aluminoferrita e seus respectivos sistemas cristalinos e códigos das fichas cristalográficas.

Nome	Composição química	Sistema cristalino	ICSD	PDF
ferrita	C_2AlFeO_5	Ortorrômbico	9197	01-071-0067
brownmillerita	$Ca_2Fe_{1.43}Al_{0.57}O_5$			
brownmillerita	$Ca_2Fe_{1.28}Al_{0.72}O_5$			

Fonte: (Le Saoût; Kocaba; Scrivener, 2011)

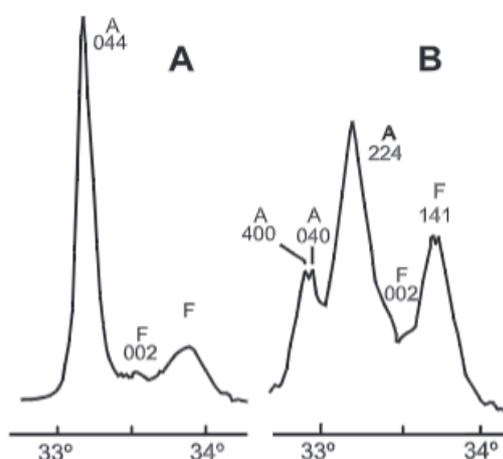
A fase ferrita contribui tanto para a resistência inicial quanto em longas idades. Esta fase reage com o sulfato de cálcio de forma semelhante ao C_3A e tem como produtos as fases AFt e AFm (Zhang, K. *et al.*, 2021).

3.1.3.4 Aluminato tricálcico

Os aluminatos constituem de 5 a 10% dos clínqueres de cimentos Portland. O C_3A , aluminato tricálcico ($Ca_3Al_2O_6$), é um composto de baixa resistência mecânica, que reage rapidamente com a água e pode ocasionar uma pega extremamente rápida a menos que um agente retardador, geralmente o sulfato de cálcio na forma de gipsita ou anidrita, seja adicionado à matriz cimentícia (Taylor, 1998). Em situações em que a resistência ao ataque por sulfatos dos concretos é necessária, as quantidades de C_3A dos cimentos devem ser reduzidas, porque esta fase é a mais suscetível ao ataque de sulfato.

A estrutura cristalina do C_3A pode ser modificada pela incorporação de íons de elementos minoritários, especialmente Na^+ , Si^{4+} , Fe^{3+} e K^+ . A presença desses íons na síntese do C_3A pode resultar na formação de polimorfos com sistemas cristalinos cúbico, monoclinico, ortorrômbico e tetragonal. No entanto, em clínqueres Portland geralmente são encontrados o cúbico e o ortorrômbico, conforme Figura 11 (Gobbo; Sant'Agostino; Garcez, 2004).

Figura 11. Difratogramas de clínqueres diferentes polimorfos de C_3A . a) cúbico b) ortorrômbico.



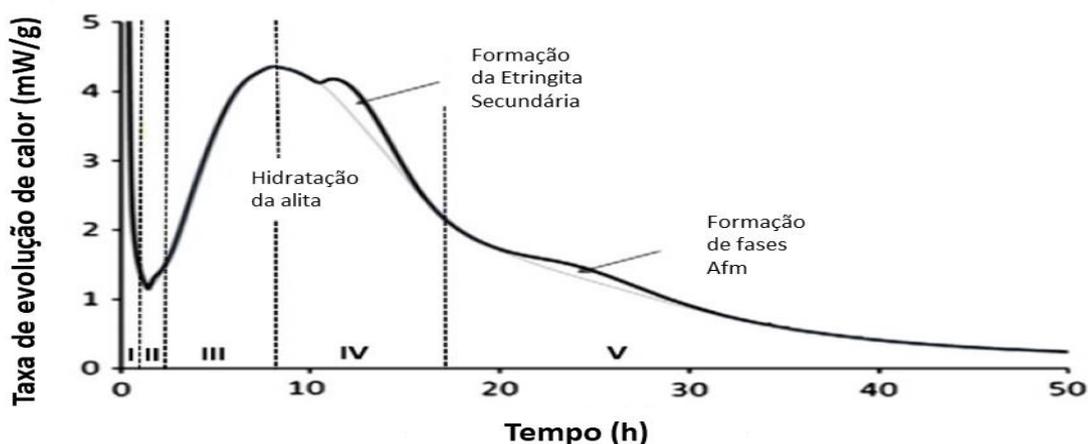
Fonte: (Gobbo; Sant'Agostino; Garcez, 2004).

Devido sua reatividade, o C_3A tem grande influência na cinética das primeiras horas de hidratação. Além disso, existem diferenças significativas no processo de hidratação dos polimorfos cúbicos e ortorrômbico. Apesar de formarem os mesmos produtos de hidratação, etringita e fases AFm, o polimorfo ortorrômbico é muito mais reativo na presença de sulfato de cálcio do que o cúbico (Andrade Neto *et al.*, 2022c; Kirchheim *et al.*, 2009). Além disso, o polimorfismo também influencia na demanda de sulfato da pasta. Um estudo de Andrade Neto *et al.* (Andrade Neto *et al.*, 2022a) avaliou sistemas C_3S (M1 e M3) - C_3A (ortorrômbico e cúbico) e concluiu que as combinações com C_3A ortorrômbico tiveram o esgotamento de sulfato mais rápido do que nos mesmos sistemas com o C_3A cúbico.

3.1.4 Cinética e principais produtos de hidratação do cimento Portland

O processo de hidratação do cimento classe G é semelhante ao do cimento Portland convencional. Ele é comumente subdividido em período inicial (I), período de indução (II), período de aceleração (III) e período de desaceleração (IV) (Figura 12). Os períodos de aceleração e desaceleração unidos podem ser considerados como a "período principal" da hidratação.

Figura 12. Curva típica de fluxo de calor da hidratação de um cimento Portland: I Dissolução inicial, II: período de indução, III: período de aceleração, IV: período de desaceleração, V: período de reação lenta.



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

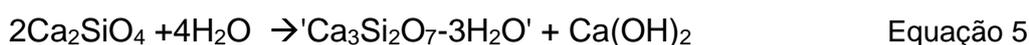
De acordo com Scrivener *et al.* (2015):

- Período inicial (I), ou pré-indução, tem duração de minutos, ocorre imediatamente após a mistura com a água, por conta da dissolução dos aluminatos (C_3A) provocando uma rápida evolução de calor. Da reação com sulfato de cálcio ($CaSO_4$), forma-se cristais curtos de trissulfoaluminato de

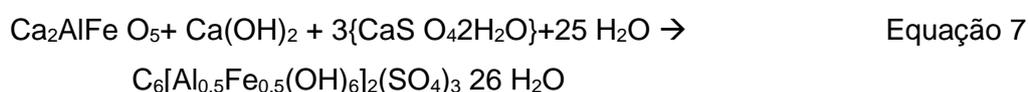
cálcio hidratado ou Etringita (AFt); Início da reação da água com o C₃S, formando um gel amorfo de C-S-H e CH.

- Período de indução (II): Período de baixa reatividade também conhecido como período de dormência; grande importância para as operações de transporte e moldagem do concreto até seu enrijecimento.
- Período de aceleração (III): Retomada vigorosa das reações da água com os silicatos, principalmente com o C₃S, formando uma camada adicional de C-S-H.
- Período de desaceleração (IV): ocorre a continuidade da hidratação de modo mais lento, correspondente a reações no estado sólido. Continua a formar-se C-S-H interior, com diminuição progressiva do espaço livre entre a camada de hidratação e a partícula não hidratada, e aparece uma nova fase de aluminato, monosulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm).

No caso do cimento Portland Classe G, em virtude do baixo teor de C₃A e sulfatos não é comum a formação de etringita secundária e fases AFm. À temperatura ambiente os silicatos reagem com a água para formar um C-S-H amorfo, que pode ser representado aproximadamente como segue (Hewlett; Liska, 2019):



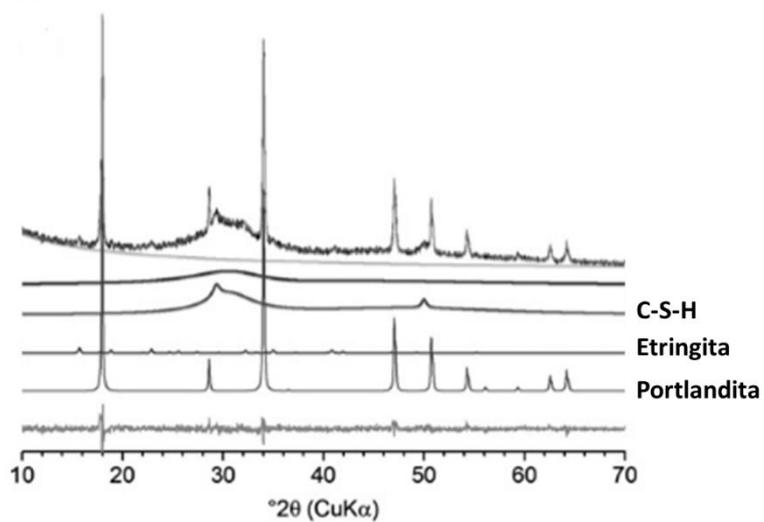
As fases de C₃A e C₄AF reagem com o sulfato de cálcio adicionado, formando a etringita, sendo a taxa da primeira reação mais rápida que a da última:



O C-S-H, principal produto da hidratação do C₃S, pode adsorver o SO₃ do sistema, aumentar a demanda por sulfato e conseqüentemente adiantar a sua depleção, fazendo com que os eventos de hidratação de silicatos e retomada da hidratação dos aluminatos se sobreponham (Zunino; Scrivener, 2020).

A Figura 13 mostra um exemplo de difração de raio X em uma pasta de cimento Portland com 28 dias de hidratação e o padrão de difração das principais fases presentes nesse sistema.

Figura 13. Difratomogramas dos principais produtos de hidratados do cimento Portland.



Fonte: (Snellings; Salze; Scrivener, 2014)

As principais reações de hidratação são mostradas no Quadro 7.

Quadro 7- Principais produtos da hidratação de um cimento Portland.

Espécie química	Fórmula	Representação	Mecanismo
Silicato de cálcio hidratado - Gel hidratado	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	C-S-H	Forma-se como substituinte na estrutura ($\text{Al}_{3+} \cdot \text{SO}_{42-}$). O importante é a relação C/S que varia com a composição do cimento e condições de hidratação.
Portlandita - Hidróxido de Cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH	É produto de hidratação dos silicatos; um pequeno teor pode provir da cal livre.
Brucita - Hidróxido de Magnésio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MH	Forma-se do MgO presente como periclásio nas idades iniciais.
Hidrogranada - Aluminato tricálcico hexahidratado	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	C_3AH_6	Produto estável de hidratação do C_3A . O Al é, em parte, substituído pelo Fe na hidratação do C_4AF .
Aluminato tetracálcico Hidratado	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	C_4AH_{13}	Produtos metaestáveis de hidratação do C_3A ; transforma-se no C_3AH_6 . O Fe_{3+} substitui o Al_{3+} na estrutura, quando formado do C_4AF .
Aluminato dicálcico Octahidratado	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	C_2AH_8	
Etringita - Trissulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt)	$6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ou $[6\text{CaO} \cdot (\text{AlOH})_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}](\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Produto de reação entre o C_3A e a gipsita ou anidrita, formado nas primeiras idades. O Fe_{3+} substitui o Al_{3+} quando formado o C_4AF . Pode incorporar, também, Si_{4+} na estrutura.
Monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm)	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{ASH}_{12}$ ou $\text{C}_4(\text{A},\text{F})\text{SH}_{12}$	Forma-se a partir da etringita. O Fe_{3+} substitui o Al_{3+} quando formado o C_4AF .
Hidrotalcita	$[\text{Mg}_{0,75} \text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ (Hidrotalcita natural)	$[\text{M}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125}\text{H}_{0,5}$	Os íons Mg_{2+} são substituídos por Al_{3+} e Fe_{3+} e as cargas positivas são balanceadas por ânions, tais como, CO_3^{2-} . As moléculas de H_2O ocupam pontos interlamelares.

Fonte: Cincotto (2011).

3.2 CIMENTOS COM YE'ELIMITA (YE'ELIMITA CONTAINING CEMENT- YCC)

Utilizar novos aglomerantes com clínqueres não Portland é apontado como uma das alternativas para mitigar os impactos da indústria cimenteira é (Gartner; Sui, 2018; Scrivener; John; Gartner, 2018). Neste contexto, os cimentos contendo ye'elimita (YCC) se destacam por ser considerado de baixo impacto ambiental (Álvarez-Pinazo *et al.*, 2012; Ben Haha; Winnefeld; Pisch, 2019).

YCC são cimentos baseados em sistemas $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-(\text{C}_4\text{AF})-\text{SiO}_2-\text{SO}_3$, também chamados de cimentos ricos em ye'elimita ou cimentos à base de sulfoaluminato de cálcio (CSA). No entanto, devido às diferentes propriedades que cada tipo de cimento pode atingir, é inadequado chamar todos os cimentos que contêm Ye'elimita como CSA (Ben Haha; Winnefeld; Pisch, 2019; Koga; Albert; Nogueira, 2020).

Nesse sentido, com base na composição das fases, foi proposta uma nomenclatura que classifica esses cimentos em dois grupos principais (Aranda; De la Torre, 2013):

- 1- CSA, apenas cimentos com ye'elimita na fase principal anidra (50 a 80% em peso);
- 2- BYF (Belita-Ye'elimita-Ferrita), cimentos compostos principalmente por belita e ye'elimita, sendo a belita a fase principal e com a presença de ferrita. BYF também é conhecido como cimentos de sulfoaluminato de cálcio belítico (CSAB) (da Costa *et al.*, 2016).

O CSA destaca-se pelo seu potencial para aplicações especiais e estruturais quando combinado com CP e sulfato de cálcio. BYF é visto como uma alternativa ao CP em aplicações estruturais (Ben Haha; Winnefeld; Pisch, 2019). Além desses dois tipos, alguns autores estabelecem que os sistemas com belita como fase majoritária, com baixo teor de ferro e ricos em alumínio fazem parte de um outro tipo de cimento, chamado de BY-Al. Já os cimentos que compostos por ye'elimita como fase majoritária, mas que possuem C_3S na sua composição, podem ser chamados como YBA-A (Tao *et al.*, 2023) O Quadro 8 apresenta os diferentes tipos de cimento contendo ye'elemita.

Quadro 8. Diferentes tipos de cimentos contendo ye'elimita ou CSA.

Tipo	Fase principal	Outras fases
------	----------------	--------------

CSA- Cimento sulfoaluminato de cálcio	$C_4A_3\$$ (50 a 80%)	C_2S , C_4AF , $C\$...$
BYF- Cimento sulfoaluminato de cálcio belítico rico em ferro, ou CSAB	C_2S (> 50%)	$C_4A_3\$$, C_4AF
BY-AI Cimento sulfoaluminato de cálcio belítico rico em alumínio	C_2S	$C_4A_3\$$, $C_{12}A_7$, CA
YBA-A Cimento sulfoaluminato de cálcio alítico	$C_4A_3\$$	C_3S , $C_2S...$

Fonte: (Aranda; De la Torre, 2013; Tao *et al.*, 2023)

3.2.1 Síntese de clínques com ye'elimita

A estrutura utilizada para a produção do clínquer Portland pode ser aproveitada para a síntese dos clínques contendo ye'elimita (*Containing Yelimita Clinker- YCC*). A diferença principal está na composição das matérias-primas e na temperatura de queima do forno rotativo. Em comparação com o clínquer Portland, os clínques YCC demandam menos calcário e mais alumínio, além disso, são adicionados teores de gipsita à matéria-prima para produção da ye'elimita. A redução na demanda por calcário implica em menor emissão de CO_2 associada a descarbonatação, já a maior demanda por alumínio aumenta o custo matéria-prima, uma vez que a fonte principal deste elemento é a bauxita. Com relação à temperatura, os clínques YCC podem ser produzidos com temperatura máxima cerca de $200^\circ C$ abaixo da temperatura usual dos fornos de clínquer Portland. Estima-se que a produção destes clínquer emita 25 a 35% menos CO_2 do que a produção do clínquer Portland. Isso se deve principalmente à baixa demanda por carbonato de cálcio e baixa temperatura de queima, em torno de $1250^\circ C$, pois o C_3S não é a fase principal para esses cimentos (Hanein; Galvez-Martos; Bannerman, 2018; Nabila Bouha; Kacimi; De la Torre, 2022).

A Tabela 4 apresenta os principais eventos que ocorrem durante a clinquerização de sistemas $CaO-SO_4-Fe-SiO_2-Al_2O_3$, comum em clínques YCC. Nota-se que as fases geralmente majoritárias destes sistemas, Ye'elimita e Belita, são as últimas as serem formas.

Tabela 4. Principais eventos durante a clínquerização de sistemas contendo ye'elimita.

Faixa de temperatura	Eventos
100°C a 120°C	Desidratação da gipsita
300°C a 600°C	Decomposição de argilominerais
700°C a 900°C	Descarbonatação do CaCO ₃
800°C a 900°C	Gelenita (2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ , abreviação C ₂ AS) forma-se como uma fase intermediária, decompondo-se em temperaturas inferiores a 1200°C.
Cerca de 900°C	Ternesita (Ca ₅ (SiO ₄) ₂ (SO ₄), abreviação C ₅ S ₂ \$) pode ser formada como fase intermediária, começa a formar C ₂ S
1000°C a 1100°C	Formação da fase Hepta-aluminato de dodecacálcio (12CaO·7Al ₂ O ₃ , Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ ou C ₁₂ A ₇ , abreviação CA)
Acima de 1000°C	Formação da ferrita na forma C ₂ F, com o aumento da temperatura aluminatos passam a ser incorporados na estrutura.
1000°C a 1200°C	Formação completa do silicato de cálcio (Ca ₂ SiO ₄ , abreviação C ₂ S)
1000°C a 1250°C	Formação da ye'elimita (3CaO·3Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ , abreviação C ₄ A ₃ \$)
1200°C a 1280°C	A ternesita formada começa a ser decomposta em C ₂ S e CaSO ₄

Fonte: Adaptado (da Costa *et al.*, 2014).

3.2.2 Parâmetros químicos dos clínqueres YCC

Para cimentos com Ye'elimita, os parâmetros mineralógicos ligados a composição química dos clínqueres são calculados nas equações 9-11 (Li, Z. *et al.*, 2021).

$$BF = \frac{w(CaO) - 0.7w(TiO_2)}{0.73[w(Al_2O_3) - 0.64w(Fe_2O_3)] + 1.4w(Fe_2O_3) + 1.87w(SiO_2)} \quad \text{Eq. 1}$$

$$P = \frac{w(Al_2O_3) - 0.64w(Fe_2O_3)}{w(SO_3)} \quad \text{Eq. 2}$$

$$N = \frac{w(Al_2O_3) - 0.64w(Fe_2O_3)}{w(SiO_2)} \quad \text{Eq. 3}$$

O fator de basicidade (BF) indica quão bem ajustado está o teor de cálcio na formulação do clínquer. O ideal é que esse valor seja 1. Valores de BF maiores que 1 indicam a presença de cal livre e devem ser evitados. Teoricamente, haverá mais cálcio disponível do que o necessário para formar as fases do clínquer neste cenário.

Por outro lado, se BF for menor que 1, CaO não atende a demanda para a formação de $C_4A_3\bar{S}$ e C_2S .

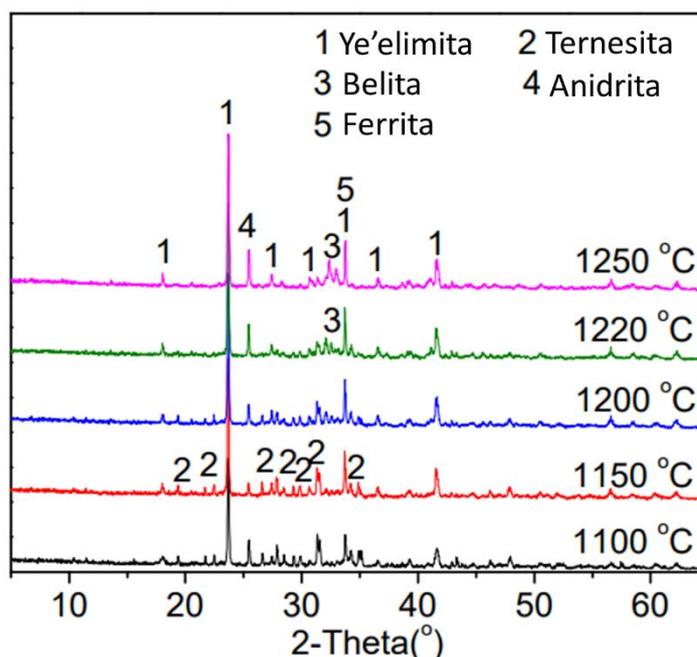
O parâmetro P refere-se à proporção de Al_2O_3 e SO_3 . Quando P é maior que 3,82, não há SO_3 suficiente para gerar $C_4A_3\bar{S}$. Portanto, P menor que 3,82 é desejável.

A relação alumina-sílica (N) reflete a proporção de $C_4A_3\bar{S}$ e C_2S , as principais fases do cimento à base de CSA. Quanto menor o N, maior teor de C_2S e menor a resistência inicial.

3.2.3 PRINCIPAIS FASES DE CLÍNQUERES CONTENDO YE'ELIMITA

As fases mais comuns presentes no YCC são o sulfoaluminato de cálcio ($4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$; $C_4A_3\bar{S}$), silicato dicálcico ($2CaO \cdot SiO_2$; C_2S), aluminoferrita tetracálcica ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$; C_4AF), sulfato de cálcio ($CaO \cdot SO_3$; $C\bar{S}$) e algumas fases menores de aluminato dependendo da composição das matérias-primas, como a ternesita (Aranda; De la Torre, 2013; Ben Haha; Winnefeld; Pisch, 2019). A Figura 14 apresenta exemplos de difratogramas de clínqueres YCC produzidos em diferentes temperaturas.

Figura 14. Exemplos de difratogramas de clínqueres YCC produzidos em diferentes temperaturas.



Fonte: (Shen *et al.*, 2022)

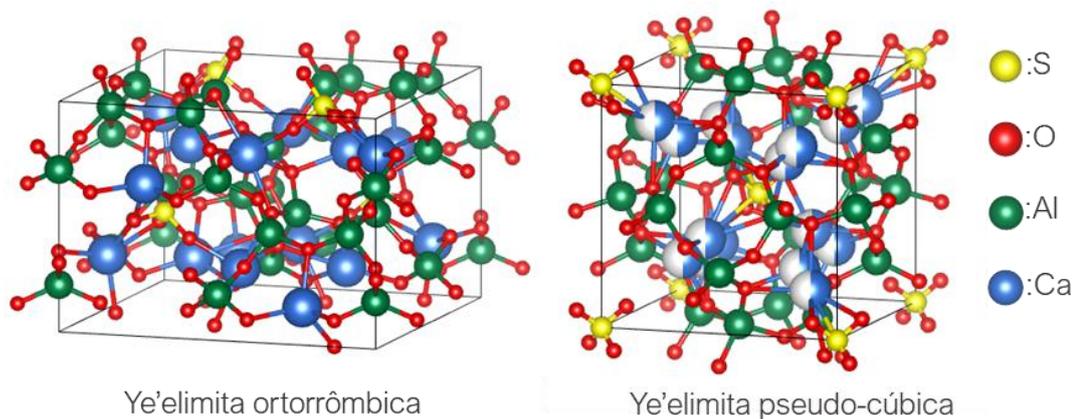
As fases belita e ferrita são comuns com o clínquer Portland, mas ye'elimita, ternesita e anidrita são fases específicas de clínqueres contendo ye'elimita.

3.2.3.1 Ye'elimita

A ye'elimita, também chamado de sal "Ye'elimita" ou "Klein", é responsável pelo comportamento diferenciado nas primeiras idades dos cimentos YCC. A alta reatividade desta fase, é responsável pela alta resistência inicial e curto tempo de pega destes cimentos (Bullerjahn *et al.*, 2019). O aumento do teor de ferro na estrutura cristalina da Ye'elimita, substituindo principalmente o Al^{3+} , reduz a sua reatividade e pode modificar o seu comportamento. A incorporação máxima de ferro em Ye'elimita foi relatada em 21,5% em massa (Jansen *et al.*, 2017).

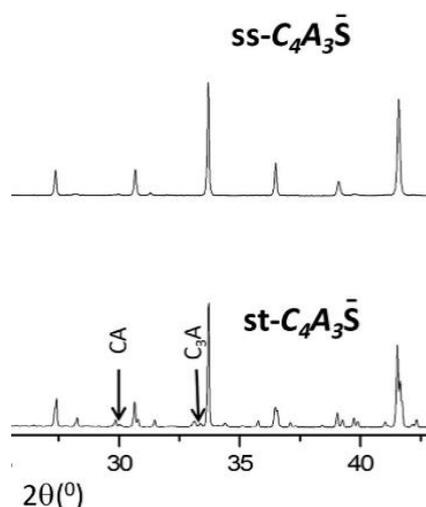
Esta fase pode possuir dois sistemas cristalinos, pseudo-cúbico e ortorrômbico. A ye'elimita estequiométrica (C_4A_3S) é também chamada de ye'elimita ortorrômbica. Já a ye'elimita modificada por Fe^{+3} ($C_4A_{2,7}F$) cristaliza em uma estrutura cúbica (Cuesta, A. *et al.*, 2014; Cuesta, Ana *et al.*, 2014). O arranjo atômico, o padrão de difração de raio X, e as fichas cristalográficas dessas fases estão na Figura 15, Figura 16 e Tabela 5, respectivamente.

Figura 15. Estrutura cristalina da célula da ye'elimita ortorrômbica e cúbica.



Fonte: Figura gerada a partir das fichas cristalográficas ICSD 80361 e 9560.

Figura 16. DRX dos polimorfos da ye'elimita. O difratograma $ss-C_4A_3\bar{S}$ corresponde ao padrão de difração da ye'elimita pseudo-cúbica e o $st-C_4A_3\bar{S}$ à ye'elimita ortorrômbica estequiométrica.



Fonte:(Cuesta, Ana *et al.*, 2014)

Tabela 5. Polimorfos da ye'elimita e seus respectivos sistemas cristalinos e códigos das fichas cristalográficas.

Nome	Composição química	Sistema cristalino	ICSD	PDF
Ye'elimita	$Ca_4Al_6O_{12}(SO_4)$	Ortorrômbico	80361	01-085-2210
Ye'elimita	$Ca_4Al_6O_{12}(SO_4)$	Cúbica	9560	01-071-0969

Fonte: (Skalamprinos *et al.*, 2018).

3.2.3.2 Ternesita

A ternesita é um mineral de ocorrência natural, presente em rochas metamórficas, formado a uma temperatura estimada de 1000 a 1300°C. Esta faixa de temperatura é compatível com as temperaturas de clínquerização. Após a descoberta de propriedades cimentícias ao reagir com a água, esta fase despertou o interesse da indústria do cimento (Hanein *et al.*, 2017).

A Ternesita ($C_5S\bar{S}$) é uma das fases majoritárias de cimentos BY(T)F, belita-ye'elimita-(ferrita)-ternesita, mas também pode estar presente em menor teor em cimentos BYF. A composição da ternesita sintética (PDF 26-1071) é geralmente próxima à fórmula estequiométrica $Ca_5(SiO_4)_2SO_4$ e a estrutura cristalina ortorrômbica é a mesma da sílico carnotita ($Ca_5(PO_4)_2SiO_4$). Esta fase é formada em temperaturas próximas de 1000°C. Em sistemas de queima aberto, a ternesita se decompõe em 1150°C, já cadinhos fechados a decomposição só ocorre em torno de 1300°C (Irran; Tillmanns; Hentschel, 1997).

3.2.3.3 Anidrita

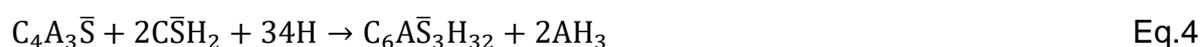
Em sistemas YCC o sulfato de cálcio é necessário para controlar a pega, assim como no cimento Portland. No entanto, em clínqueres YCC a anidrita (CaSO_4) é sintetizada durante a clinquerização, passando a ser uma fase mineralógica do clínquer (Winnefeld *et al.*, 2017). Ao entrar em contato com a água a anidrita transforma-se em gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que possui solubilidade superior à da anidrita (Xu *et al.*, 2022)

3.2.4 Cinética e principais produtos de hidratação do cimento YCC

A solubilidade do sulfato de cálcio é determinante na hidratação de cimentos CSA e BYF. Imediatamente após o contato com a água, a ye'elimita se dissolve, reage com sulfato de cálcio solúvel à água e forma o principal produto hidratado, a etringita. (AFt , $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$), (Eq.4). Após a depleção do sulfato de cálcio e o progresso da dissolução, ocorre a formação do AFm ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$) e fases de hidróxido de alumínio (Eq.5).

Com o avanço da dissolução de ye'elimita sem o esgotamento de $\text{C}\bar{\text{S}}$ e na presença de CH, o produto da hidratação também será etringita (Eq.6). A reação de hidratação da belita nos sistemas YCC difere dos sistemas OPC, que formam hidróxido de cálcio e C-S-H.

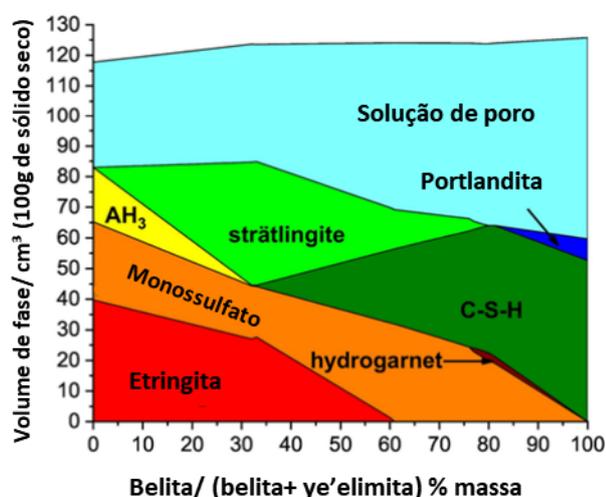
Nas pastas BYF, C_2S coexiste com hidratos amorfos ricos em alumínio, promovendo a formação de stratlingita, (C_2ASH_8), conforme Eq.7. A stralingita, também chamada de gehlenita hidratada, é um composto do tipo AFm importante em idades mais avançadas (Gartner; MacPhee, 2011).



A Figura 17 mostra o diagrama dos produtos hidratados estáveis em sistemas Ye'elimita-Belita- CaSO_4 , em uma razão fixa molar de CaSO_4 /ye'elimita igual a 0,8 e razão água/cimento igual a 1, condições que permitam a hidratação completa das

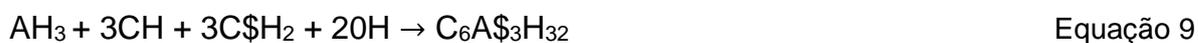
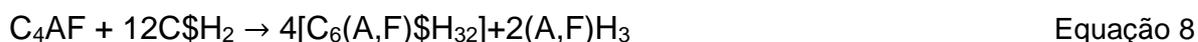
fases. Os produtos de hidratação formados vão depender principalmente da proporção entre as fases majoritárias Belita e Ye'elimita. Sistemas com maior teor de ye'elimita produzem principalmente etringita, monossulfato, hidróxido de alumínio e strätlingite. À medida que o teor de C₂S aumenta, fases de silicatos hidratados, como C-S-H (a partir de 30% de belita), e CH em pequenas quantidades (a partir de 80% de belita) começam a surgir (Ben Haha; Winnefeld; Pisch, 2019).

Figura 17. Diagrama de fases dos produtos hidratados estáveis em sistemas ye'elimita-belita-sulfato de cálcio.



Fonte: (Ben Haha; Winnefeld; Pisch, 2019)

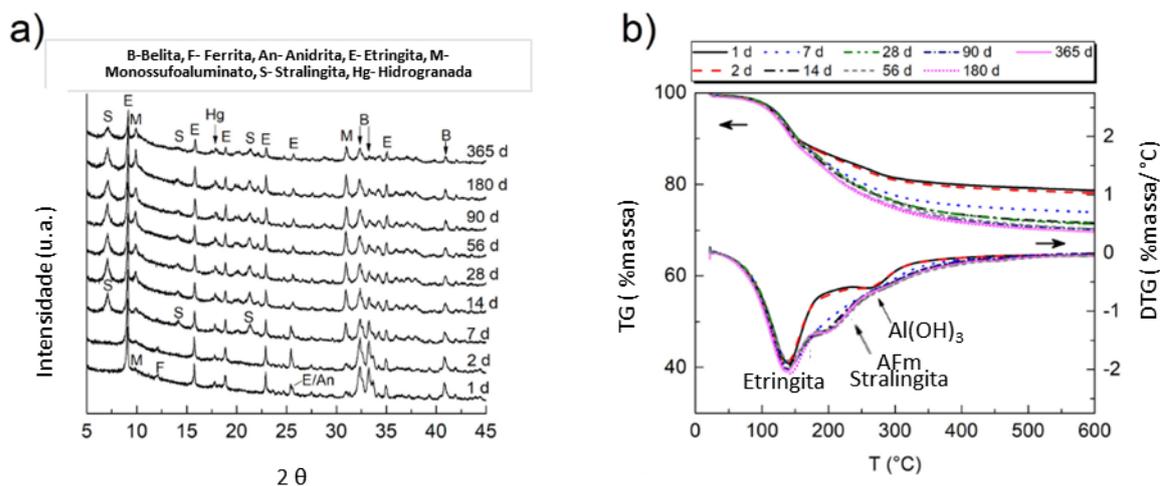
A principal fase hidratada dos sistemas YCC, a etringita, é formada como produto das reações de hidratação da ye'elimita (Equações 1 e 3), da ferrita (Equação 8) e da combinação de outros produtos de hidratação presentes na matriz (Equação 9).



Com o avanço da hidratação, o teor de sulfato disponível no sistema é reduzido. Quando ocorre o esgotamento do sulfato disponível para a hidratação das fases ye'elimita e C₄AF o produto da reação passa a ser uma fase AFm, e não mais etringita. Neste cenário, a hidratação do C₄AF envolve o consumo da etringita e a formação da fase AFm, monossulfoaluminato C₄(A,F)\$H₁₂, similarmente ao que acontece com a hidratação do cimento Portland.

A Figura 18 apresenta, como exemplo, as principais fases encontradas por termogravimetria e difração de raio X de pastas de cimento YCC do tipo BYF produzidas com relação água cimento igual a 0,5, variando a idade de um até 360 dias de hidratação.

Figura 18. Exemplo da hidratação de pastas de cimento YCC- sistemas BYF. a) Análise difração de raio X e b) análise termogravimétrica



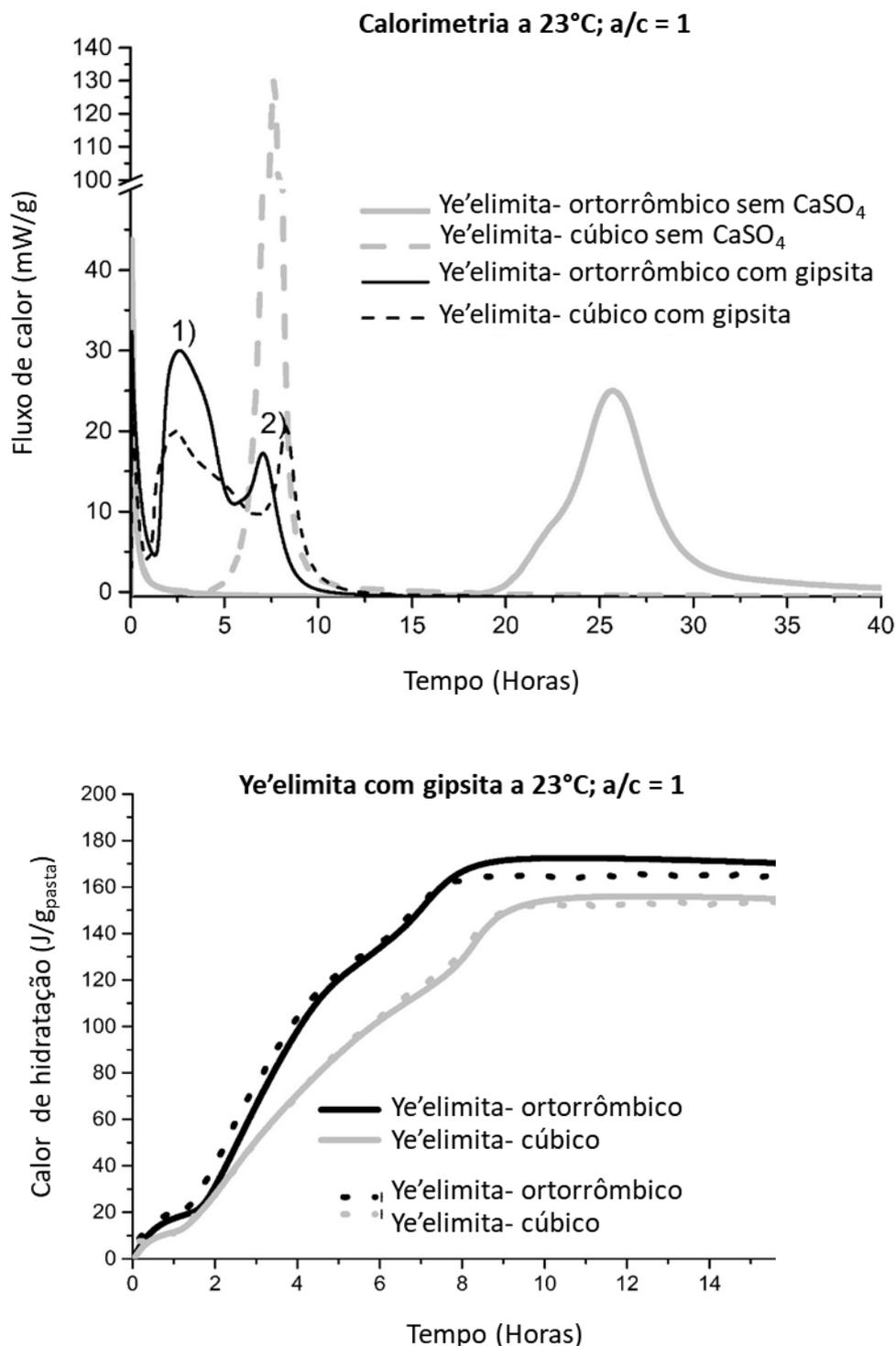
Fonte: (Koga; Albert; Nogueira, 2020)

A estrutura cristalina da ye'elimita também pode influenciar na cinética de hidratação dos cimentos (Figura 19). A cinética e os produtos de hidratação dependerão de fatores como a composição mineralógica do YCC, o tipo e o teor de sulfato de cálcio adicionado à relação água/cimento (Winnefeld; Lothenbach, 2010).

Inicialmente, os dois polimorfos da ye'elimita reagem de maneira diferente na ausência de sulfato, mas tem um comportamento parecido, se houver, teoricamente, sulfato suficiente para garantir a precipitação completa de etringita, conforme linhas pretas na figura.

Na ausência de sulfato de cálcio di-hidratado, o polimorfo cúbico é o mais reativo e tem o pico máximo de liberação de calor entre 5 e 10 horas de hidratação, enquanto o ortorrômbico só apresenta um pico de fluxo de calor a partir de 20 horas de hidratação. Na presença de sulfato de cálcio di-hidratado a cinética de hidratação desses polimorfos é acelerada e o polimorfo ortorrômbico passa a ter maior liberação de calor até 10 horas do que o cúbico.

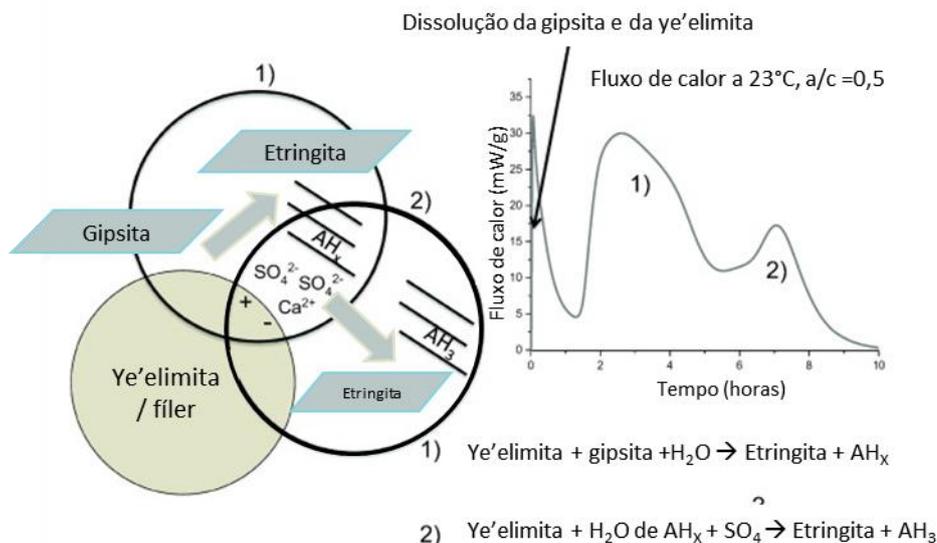
Figura 19. Hidratação dos polimorfos da Ye'elimita na presença de sulfato de cálcio di-hidratado.



Fonte: (Jansen *et al.*, 2017)

A hidratação da principal fase dos cimentos YCC na presença de sulfato de cálcio di-hidratado está representada de forma esquematizada na Figura 20.

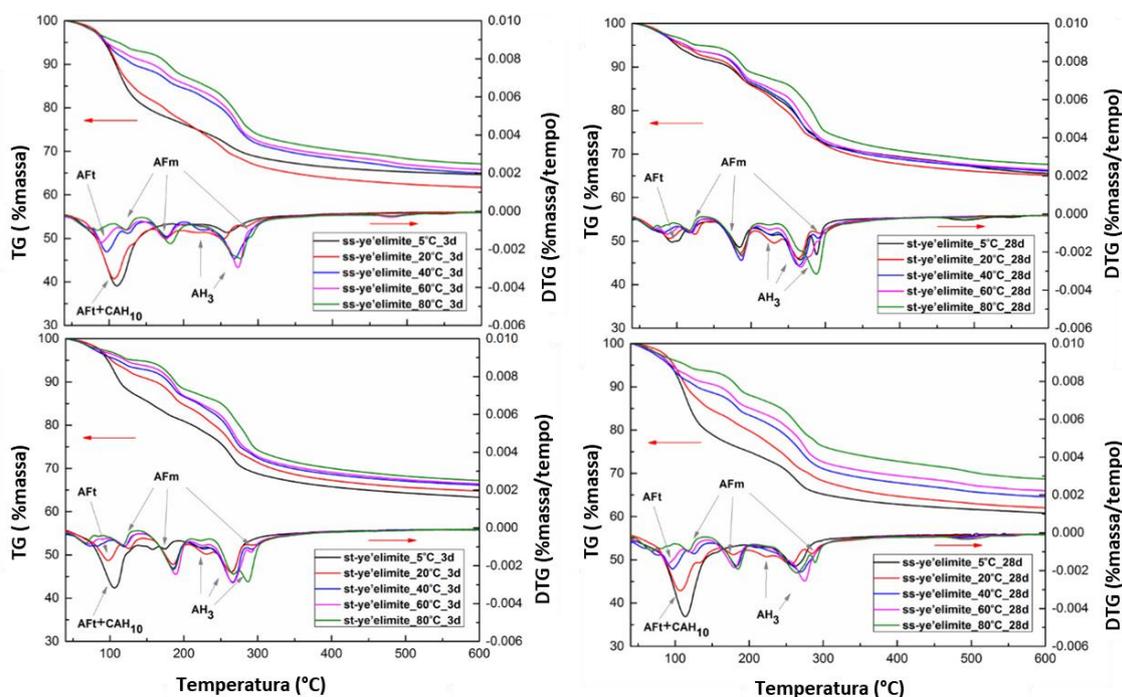
Figura 20- Modelo da hidratação da ye'elimita na presença do sulfato de cálcio di-hidratado.



Fonte: (Jansen *et al.*, 2017)

A Figura 21 mostra as curvas de análise térmica de pastas dos dois polimorfos da ye'elimita com idades e temperaturas de cura diferentes.

Figura 21. Análise térmica de pastas de ye'elimita cúbica (ss-ye'elimita) e ortorrômbica (st-ye'elimita) com 3 e 28 dias em diferentes temperaturas.



Fonte: (Zhang, Y. *et al.*, 2021)

É possível observar que os principais produtos de hidratação da ye'elimita são AFt, AFm, CAH₁₀ e AH₃. Nas pastas com ye'elimita ortorrômbica, o CAH₁₀ está presente com 3 dias de

hidratação, mas aos 28 dias ele não é observado. Nas pastas de ye'elimita cúbica, o CAH_{10} é produto de hidratação nas duas idades (Zhang, Y. *et al.*, 2021).

A presença de ternesita (C_5S_2) em cimentos YCC também pode influenciar na cinética de hidratação e nos produtos formados. Um estudo da ternesita mostrou que após 72 horas de hidratação a 25°C, esta fase pode se hidratar formando principalmente C-S-H e $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, pequenos teores de portlandita também podem ser encontrados (Skalamprinos *et al.*, 2018).

3.3 COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS NA PRODUÇÃO DE CIMENTOS ESPECIAIS

Os cimentos YCC são ricos em alumínio, exigindo, portanto, matérias-primas ricas em alumínio. A bauxita é a fonte mais utilizada de Al_2O_3 , mas sua disponibilidade é limitada e seu uso gera um alto custo econômico para as empresas de cimento.

Assim, materiais alternativos vêm sendo estudados para serem utilizados como fonte de alumina, dentre eles, materiais residuais como resíduos de combustão de carvão (Chen; Juenger, 2012), cinza volante (Guo *et al.*, 2014; Koga; Albert; Nogueira, 2020; Martin *et al.*, 2017; Rungchet *et al.*, 2017), Lodo rico em alumínio (da Costa *et al.*, 2016; Da *et al.*, 2021a; Li, Z. *et al.*, 2021; Rungchet *et al.*, 2016), lama de barragem hidráulica (Nabila Bouha; Kacimi; De la Torre, 2022), rejeitos de mina de ouro (Kiventerä *et al.*, 2019), fosfogesso (Huang *et al.*, 2019), lama vermelha (Gao *et al.*, 2020), lodo de filtro (Piekkari *et al.*, 2020), Escória de alto-forno (Isteri *et al.*, 2020), lodo galvânico (Luz *et al.*, 2009), escória de bário (He, W. *et al.*, 2022) e escória de panela (Isteri *et al.*, 2022).

Estudos sobre diferentes resíduos para produção de YCC são importantes, pois a viabilidade de incorporação do resíduo dependerá também de sua disponibilidade local. Nesse sentido, vale avaliar o potencial de utilização de outro resíduo, o craqueamento catalítico fluidizado (SFCC), subproduto da indústria do petróleo com alto teor de alumina.

Até a data dessa revisão bibliográfica não foram identificados estudos que avaliem o coprocessamento de resíduos na produção de cimento Portland Classe G.

3.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

De acordo com a revisão bibliográfica realizada, já foram publicados dois trabalhos que propõem o coprocessamento do resíduo catalítico (SFCC) como

matéria-prima na produção do clínquer do cimento Portland. No entanto, estes foram focados na produção do cimento Portland Comum. Os resultados sugerem que a composição química e as propriedades físicas e mecânicas dos clínqueres, preparadas pela substituição da bauxita por catalisadores residuais, estavam muito próximas do clínquer Portland de referência (Al-Dhamri; Melghit, 2010; Lin *et al.*, 2017).

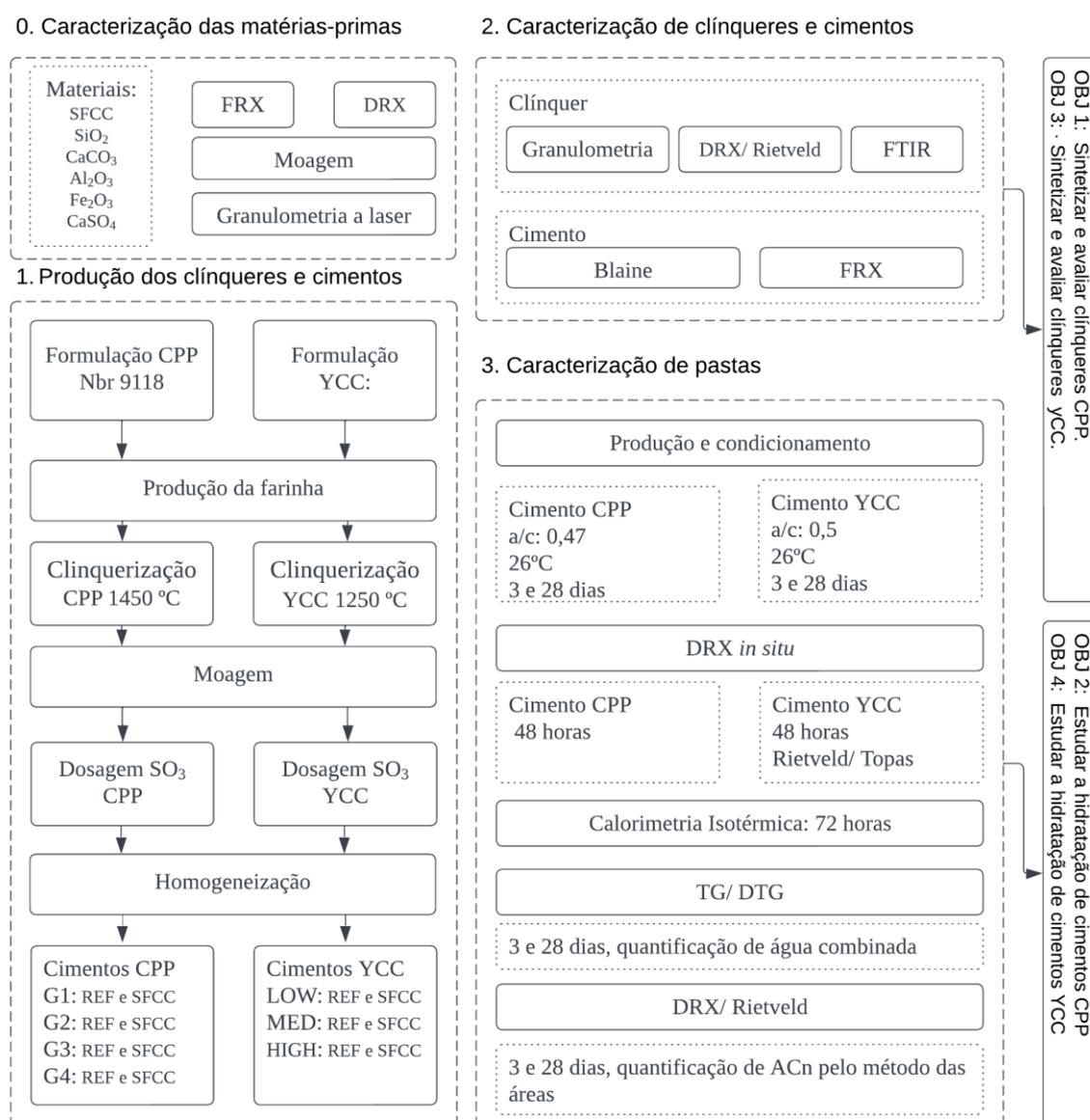
A revisão bibliográfica também revelou que existe apenas uma publicação científica com o objetivo de produzir em laboratório cimentos Portland Classe G, o estudo em questão utiliza materiais primas convencionais, argilas e calcários, da região da Grécia para produzir este cimento (Velissariou *et al.*, 2019). Sendo assim, revelou-se a lacuna de estudos que proponham a produção de cimentos Portland Classe G e ecoeficientes do tipo YCC, a partir do coprocessamento de matérias-primas alternativas residuais.

Diante da ausência de publicações científicas, até o momento deste levantamento bibliográfico, fica evidente a relevância da contribuição científica e tecnológica do trabalho proposto.

4 METODOLOGIA

Este capítulo está dividido em quatro tópicos e tem como objetivo apresentar a metodologia utilizada para o desenvolvimento da tese. No Tópico 4.1 são apresentadas as matérias-primas utilizadas para a produção dos cimentos e as técnicas de caracterização que foram utilizadas nas três etapas do trabalho. Os tópicos 4.2, 4.3 e 4.4 detalham os métodos utilizados para atingir os objetivos de sintetizar e caracterizar, físico-química e mineralogicamente, os clínqueres, cimentos e pastas. O programa experimental proposto para o desenvolvimento desse estudo foi executado conforme a Figura 22.

Figura 22. Fluxograma do programa experimental.



Um resumo das técnicas de caracterização das matérias-primas e dos materiais produzidos, bem como suas respectivas finalidades é apresentado no Quadro 9.

Quadro 9-Técnicas utilizadas para caracterização, finalidade, descrição do equipamento e parâmetros de ensaio.

Técnica	Finalidade	Equipamento/ Laboratório	Observações
Difração de Raio X (DRX)	Análise cristalográfica qualitativa dos materiais. Permite a identificação das fases mineralógicas dos precursores, nos clínqueres e nas pastas de cimento.	Bruker, modelo D8/ LabMulti/ UFBA	2 θ (5 a 55°); Passo de 0,029°/3s; 40 kV, 40 mA; Rotação de 15 rpm.
DRX <i>in situ</i>	Análise dos produtos de hidratação formados ao longo do tempo.	UFSC	Filme kapton
Espectroscopia de Fluorescência de raios-X (FRX)	Obtenção da composição de óxidos das matérias prima, utilizada para o cálculo das formulações (BOGUE).	Bruker, S8 Tiger LabMulti/ UFBA	Fonte de radiação de ródio Análise de pastilhas.
Análise termogravimétrica (TG/ DTG)	Analisar a variação da perda de massa ao longo da temperatura. Permite a identificação e quantificação de fases das matérias-primas e das pastas de cimento.	TGA 2 (Mettler Toledo) LABCIM/UFRGS	fluxo de gás N ₂ e taxa de aquecimento de 20°C/min até 1000°C
Picnometria a Gás	Determinação da massa específica dos materiais	Micromeritics AccuPyc II 1340 LabCat/UFBA	Gás Hélio Pressurização à 19.500 psig
Finura Blaine	Determinação da área superficial específica dos cimentos produzidos.	UFRJ	-
Granulometria à laser	Analisar a distribuição granulométrica dos materiais e dos cimentos.	Mastersize 3000 da Malvern Panalytical/ CIENAM UFBA	-
Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	Identificar características estruturais de grupos funcionais e de ligações presentes no material	IRAffinity-1/ Shimadzu / UFOB	Preparadas por pastilhas diluídas em KBr.

Fonte: Autora

O detalhamento dessas técnicas é apresentado nos tópicos seguintes.

4.1 DEFINIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A primeira etapa deste programa experimental consistiu em definir as matérias-primas utilizadas, fazer a coleta e caracterização destes materiais.

Como o objetivo foi propor o coprocessamento do resíduo catalítico na produção do clínquer e avaliar a influência dele na matriz cimentícia, todos os materiais que foram utilizados para a produção das farinhas e dos cimentos propostos são materiais com pureza analítica (P.A.), exceto o SFCC. Os materiais puros escolhidos são os óxidos necessários para a formação das fases majoritárias do cimento C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF durante o processo de clinquerização, são eles:

- Óxido de silício (P.A.): (SiO₂; CAS 60676-86-0; NEON),
- Óxido de ferro III Ico (Fe₂O₃; CAS 1309 -37-1 Êxodo Científica.),

- Óxido de alumínio (Al_2O_3 ; CAS 1344-28-1; Êxodo Científica),
- Carbonato de cálcio (CAS 471 - 34 - 1; Êxodo Científica)
- Sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; CAS: 10101 - 41 - 4; Êxodo Científica).
- Catalisador gasto do craqueamento catalítico de leito fluidizado (SFCC)

O SFCC utilizado nessa pesquisa foi coletado na unidade FCC de refinaria de petróleo brasileira, no silo de armazenamento, conforme preconizado pela NBR 10007 (ABNT, 2004), e armazenados conforme preconizado pela NBR 12235 (ABNT, 1992), em recipientes hermeticamente fechados. A caracterização físico-química e mineralógica destes materiais é apresentada a seguir.

4.1.1 Distribuição do tamanho de partículas a laser

A distribuição do tamanho de partícula das matérias-primas foi determinada usando um analisador de tamanho de partícula por 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 μm 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.

A Figura 23 e a Tabela 6 apresentam as curvas de distribuição de tamanho de partícula dos reagentes e os parâmetros granulométricos, respectivamente, obtidos por granulometria a laser. O óxido de alumínio de o SFCC são os materiais que apresentam as maiores partículas.

Tabela 6. Parâmetros granulométricos das matérias-primas.

Parâmetros (μm)	CaSO_4	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3^*	CaCO_3	SFCC*
Dx (10)	4,2	8,4	28,3	1,28	1,4	2,75
Dx (50)	24,6	20,6	48,8	8,11	7,1	35,27
Dx (90)	69,4	55,1	80,1	31,32	14,7	67,22
D [4;3]	32,1	30,2	52,0	12,55	7,8	34,3

*Parâmetros granulométricos do material após o beneficiamento.

Com o objetivo de padronizar o diâmetro máximo das partículas da farinha e aumentar a reatividade durante a síntese por meio da redução do tamanho das partículas, o óxido de alumínio e o SFCC foram moídos por 7 e 15 minutos, respectivamente, em moinho pulverizador modelo HSM 100 da marca Dalmática com panela de aço cromado (Figura 24). Os demais reagentes não precisaram ser

beneficiados, pois já tinham partículas com diâmetro máximo menor ou próximo do utilizado em outros trabalhos da literatura que fizeram clínqueres Portland classe G e YCC, 75 μm (da Costa *et al.*, 2016; Velissariou *et al.*, 2019). As curvas granulométricas das matérias primas antes e após a moagem estão na Figura 23.

Figura 23. Curvas de distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas utilizadas na produção dos clínqueres e cimentos.

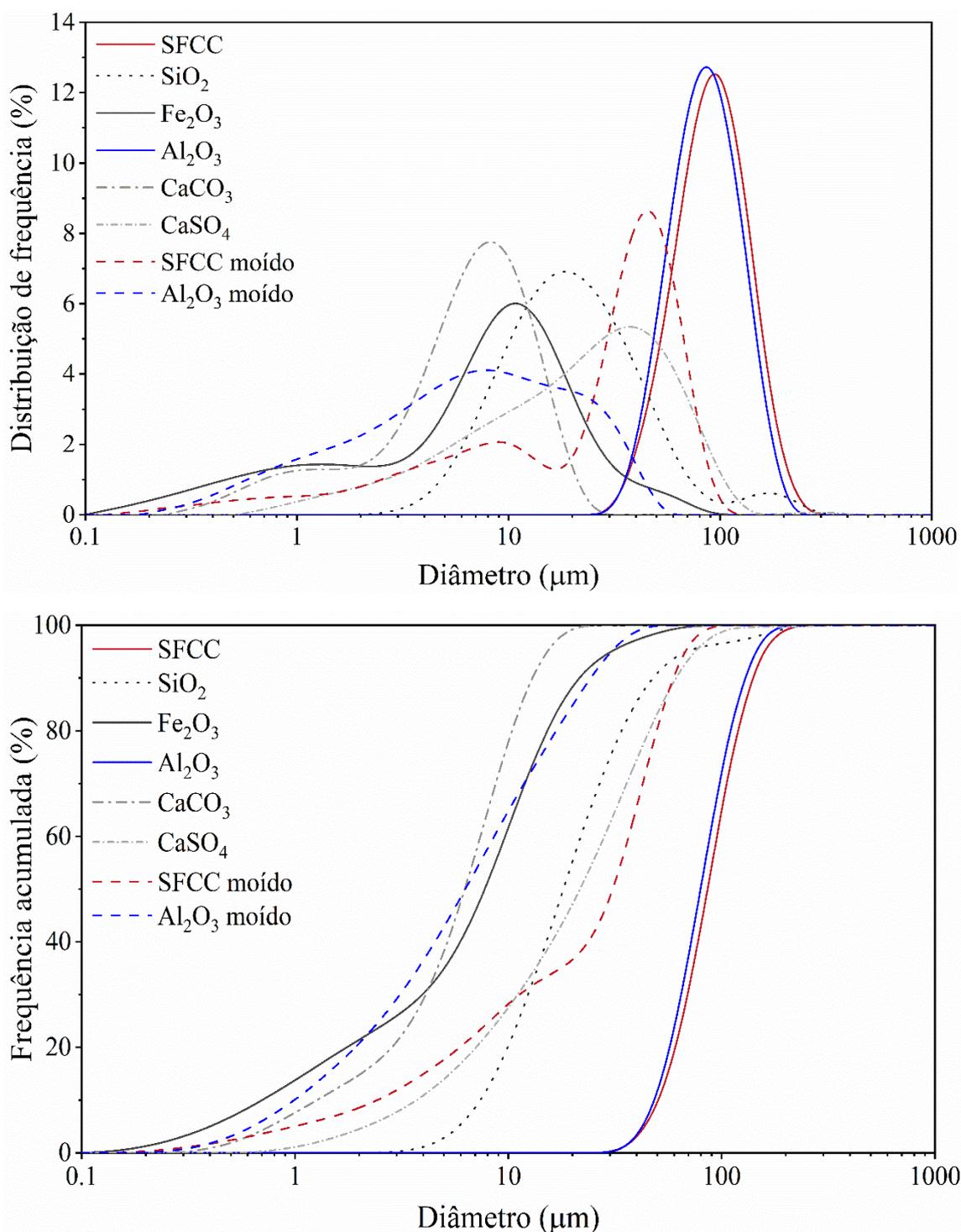


Figura 24. Moinho pulverizador (HSM 100).



4.1.2 Espectrometria de fluorescência de raio X

A caracterização química em óxidos das matérias-primas foi obtida pelo método de fluorescência de raios-X utilizando o equipamento Modelo S8 Tiger da Bruker. Para este ensaio, foram moldadas pastilhas de 34 mm de diâmetro com as amostras em pó prensado a 150 N com auxílio de prensa mecânica.

A composição química obtida pelo ensaio de FRX foi corrigida pelo índice de perda ao fogo (PF), para considerar os teores de carbono, oxigênio e hidrogênio que não são detectados pelo equipamento. Para a determinação da PF, as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1000°C , em atmosfera oxidante, conforme ASTM D7348 -13 (ASTM, 2013). As composições químicas das matérias-primas são apresentadas na Tabela 7.

A partir da Tabela 7, nota-se que o SFCC é majoritariamente composto por SiO_2 e Al_2O_3 , os dois óxidos somados correspondem a 90,91% da massa total. O teor de sílica é próximo ao teor de alumina e a proporção $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é 1,06%. Isto já era esperado pois o catalisador *in natura* era formado por zeólitas compostas por tetraedros de aluminossilicato. Além destes óxidos majoritários, também foram identificados La_2O_3 (3,95%), NiO (0,88%), V_2O_5 (0,76%), TiO_2 (0,46%), P_2O_5 (0,30%) entre outros. Alguns desses elementos minoritários são adicionados no processo de síntese das zeólitas, e outros podem ser provenientes da carga de óleo que passou pelo processo do refino.

Tabela 7. Composição química dos materiais utilizados (% massa, Fluorescência de Raio-X)

Composição (%)	Matérias-primas					
	CaSO ₄ (PA)	SiO ₂ (PA)	Fe ₂ O ₃ (PA)	Al ₂ O ₃ (PA)	CaCO ₃ (PA)	SFCC
SiO ₂	1,45	92,91	0,19	0,14	0,18	46,91
Al ₂ O ₃	0,48	1,54	0,10	97,94	0,02	44,00
Fe ₂ O ₃	0,28	0,05	96,10	0,03	0,02	1,29
SO ₃	40,59	n.d.	0,72	0,07	0,05	0,13
CaO	35,38	n.d.	0,02	0,18	57,38	0,16
MgO	0,23	n.d.	n.d.	n.d.	0,30	0,05
TiO ₂	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	0,46
P ₂ O ₅	0,02	n.d.	0,02	n.d.	0,07	0,30
Na ₂ O	n.d.	n.d.	0,11	0,45	0,03	0,58
SrO	0,16	n.d.	n.d.	n.d.	0,30	0,01
K ₂ O	0,12	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	0,11
CuO	n.d.	0,02	0,02	19 ppm	n.d.	0,01
ZnO	0,01	0,04	0,07	39 ppm	n.d.	0,03
La ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,95
V ₂ O ₅	n.d.	n.d.	48 ppm	n.d.	n.d.	0,76
Ga ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	0,01
MnO	0,02	n.d.	0,16	n.d.	n.d.	40 ppm
Ru ₂ O	n.d.	0,13	n.d.	29 ppm	n.d.	29 ppm
Sb ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,05
Sc ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	39 ppm
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0,05	n.d.	n.d.	n.d.
Gd ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	n.d.
Eu ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.
Au ₂ O	n.d.	37 ppm	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CeO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01
NiO	n.d.	n.d.	0,01	30 ppm	n.d.	0,88
ZrO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	19 ppm	n.d.	0,01
BaO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03
PbO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	49 ppm
CoO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03
Cl ⁻	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,02	0,02
PF*	21,24	5,32	2,35	1,14	41,61	0,19

*Perda ao Fogo (1000 °C)

n.d.: não-detectado; ppm: partes por milhão,

Os reagentes de pureza analítica apresentaram composição em óxidos e perda ao fogo conforme esperado. A perda ao fogo de 5,32 % no reagente fonte de SiO₂ pode ser explicada por se tratar de uma sílica coloidal que absorve umidade da atmosfera com facilidade (Tabatabaei *et al.*, 2006).

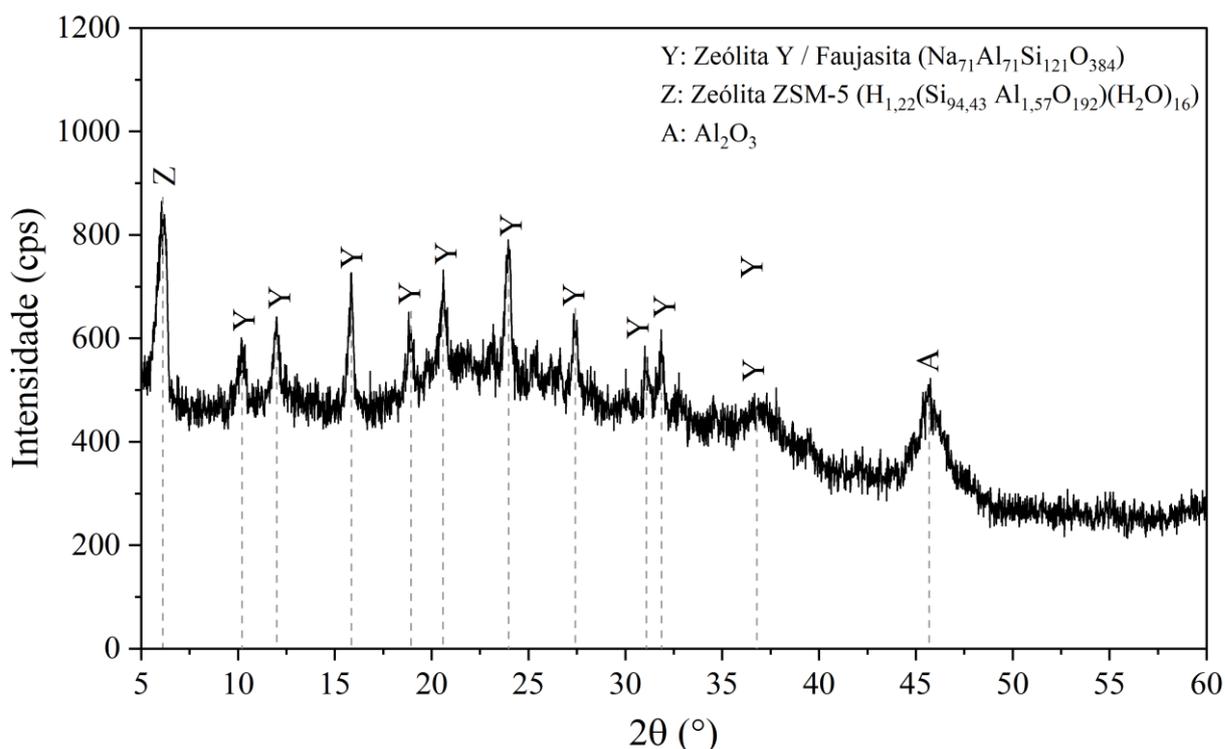
4.1.3 Difratomia de raios X

Os materiais secos e as pastas de cimento foram analisadas em um difratômetro de raios-x, modelo D8 Advance (Bruker AXS), 280mm de raio de goniômetro, com radiação Cu K α ($\lambda = 0,154$ nm) a 21° C. O tubo de raios X é operado a 40 kV e 40 mA. As amostras foram moídas manualmente até obter granulometria que passe por uma peneira padrão com abertura de 75 μ m. As medições foram realizadas na superfície plana das amostras em pó compactadas em pastilhas de 25 mm de diâmetro. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2 θ de 5° a 60° e

varredura em modo contínuo com passo de $0,029^\circ$ a cada segundo. Durante as varreduras, as amostras foram rotacionadas a 15 rpm em torno do eixo vertical do goniômetro para minimizar o efeito da orientação preferencial. A análise qualitativa foi feita utilizando o software Highscore da PanAlytical e o banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Com base no difratogramas do SFCC na Figura 25, observa-se que o SFCC possui picos de baixa intensidade de zeólita Y, Zeólita ZSM-5 e alumina, estas fases são remanescentes do catalisador *in natura*. O processo de catalise sob temperatura e pressão, causa amorfização da estrutura e por isso o SFCC apresenta halos ligados à estrutura de baixa cristalinidade (Silva *et al.*, 2015).

Figura 25. Difratograma do SFCC.



Os difratogramas dos reagentes de pureza analítica estão no Apêndice A.

4.2 PRODUÇÃO DOS CLÍNQUERES E CIMENTOS

4.2.1 Formulação

4.2.1.1 Cimento Portland classe G

A dosagem das matérias-primas para composição das farinhas foi definida com base na composição química dos materiais (FRX) e considerando os requisitos estabelecidos pelas normas NBR 9831 (ABNT, 2020) e API 10A (API, 2019). Estas

normas trazem as equações de BOGUE (1929) que relacionam por estequiometria o teor de óxidos do cimento com as fases formadas, de acordo com as equações 1, 2, 3 e 4:

$$C_3S = 4,07 (CaO) - 7,60 (SiO_2) - 6,72 (Al_2O_3) - 1,43 (Fe_2O_3) - 2,85 (SO_3) \quad \text{Eq. 8}$$

$$C_2S = 2,87 (SiO_2) - 0,75 (3CaO.SiO_2) \quad \text{Eq. 9}$$

$$C_3A = 2,65 (Al_2O_3) - 1,69 (Fe_2O_3) \quad \text{Eq. 10}$$

$$C_4AF = 3,04 (Fe_2O_3) \quad \text{Eq. 11}$$

A nomenclatura utilizada para identificar as formulações dos cimentos com base na composição mineralógica é G1, G2, G3 e G4.

Com relação a presença do SFCC, as amostras foram subdivididas em Ref, quando tem apenas reagentes de alta pureza, e SFCC quando o resíduo catalítico foi utilizado como matéria prima. As quatro composições de fases mineralógicas fixadas (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) para dosagem dos clínqueres foram determinadas com base nos limites normativos estabelecidos pela NBR 9831 (ABNT, 2020) para a composição mineralógica dos cimentos classe G.

O teor de C_3A foi variado entre 0% e o máximo da norma 3%. Em todos os cimentos o teor de C_4AF foi mantido no máximo permitido pela norma em função do teor de C_3A . Isso foi feito para maximizar o conteúdo de aluminados e possibilitar a maior incorporação de SFCC. O C_3S variou entre o valor médio (55%) e o valor máximo (65%) permitido, enquanto o C_2S foi complementar ao teor das outras fases.

No caso do C_3S não foi avaliado o mínimo da norma, 45%, pois reduziria a demanda de SiO_2 no sistema e conseqüentemente a capacidade de incorporação do SFCC. Além disso, para cimentos ricos em C_4AF (14% a 22%), teores abaixo de 48% de C_3S podem comprometer a resistência mecânica e resistência à abrasão dos cimentos (Deng *et al.*, 2022).

A Tabela 8 traz a formulação dos oito tipos de cimento Portland classe G produzidos. O teor de álcalis teórico dos clínqueres, calculado a partir da composição química das matérias-primas e expresso por Na_2O equivalente, $0,658(K_2O) + (Na_2O)$, atendeu ao limite da norma de 0,75%. A dosagem dos cimentos na Tabela 8 revela que foi possível coprocessar até 7,3% de SFCC na produção de cimentos Portland

Classe G, atendendo aos requisitos químicos normativos da NBR 9831 e da API 10A (ABNT, 2020; API, 2019).

Tabela 8- Formulação de oito farinhas para a produção do cimento Portland Classe G.

Composição de fases:	G1	G2	G3	G4				
C ₃ S (%) *	55	65	65	55				
C ₂ S (%)	21	11	14	24				
C ₃ A (%) - Máx. 3%**	0	0	3	3				
C ₄ AF (%) - Máx 24%***	24	24	18	18				
Composição nominal ¹	G1R	G1S	G2R	G2S	G3R	G3S	G4R	G4S
SiO₂	21,51	21,43	20,65	20,59	21,77	21,55	22,52	22,46
Al₂O₃	5,32	4,95	5,31	4,95	4,86	5,08	5,13	4,72
La ₂ O ₃	0,00	0,42	0,00	0,42	0,00	0,43	0,00	0,40
Fe₂O₃	7,76	7,72	7,76	7,72	5,82	5,77	5,73	5,69
NiO	0,00	0,09	0,00	0,09	0,00	0,10	0,00	0,09
V ₂ O ₅	0,00	0,08	0,00	0,08	0,00	0,08	0,00	0,08
Na ₂ O	0,06	0,10	0,06	0,10	0,06	0,10	0,06	0,10
TiO ₂	0,00	0,05	0,00	0,05	0,00	0,05	0,00	0,05
P ₂ O ₅	0,08	0,11	0,08	0,11	0,08	0,11	0,08	0,11
CaO	64,38	64,13	65,23	64,97	66,51	65,80	65,59	65,40
SO ₃	0,11	0,12	0,12	0,12	0,10	0,11	0,10	0,11
K ₂ O	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02
Sb ₂ O ₃	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01
MgO	0,34	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
ZnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cl ⁻	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
SrO	0,34	0,34	0,34	0,34	0,35	0,35	0,35	0,35
CuO	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ru ₂ O	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02
Gd ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Outros	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02
Total	100,00	100,00	100,00	100,01	100,00	100,00	100,00	100,00
MA	0,69	0,64	0,68	0,64	0,83	0,88	0,90	0,83
FSC (%)	90	90	94	95	94	94	90	91
MS	1,65	1,69	1,58	1,62	2,04	1,99	2,07	2,16
Matéria-prima utilizada na produção da farinha:								
Óxido de silício (P.A.)	15.5%	11.8%	14.8%	11.2%	15.5%	11.7%	16.1%	12.7%
Óxido de Ferro (P.A.)	5.4%	5.3%	5.4%	5.3%	4.0%	3.9%	4.0%	3.9%
Óxido de Alumínio (P.A.)	3.4%	0.0%	3.4%	0.0%	3.1%	0.0%	3.2%	0.0%
Carbonato de Cálcio (P.A.)	75.7%	75.7%	76.4%	76.4%	77.4%	77.1%	76.7%	76.7%
SFCC	0.0%	7.2%	0.0%	7.1%	0.0%	7.3%	0.0%	6.7%

*O teor de C₃S permitido é de 45% a 65%, segundo a NBR 9831 e a API 10A (2019).

**O teor máximo de C₃A nos cimentos Classe G deve ser 3%, segundo a NBR 9831 e a API 10A (2019).

***C₄AF+ C₃A=24, segundo a NBR 9831 e a API 10A (2019).

¹Composição química nominal dos clínqueres com base no FRX das matérias-primas.

4.2.1.2 Cimento YCC

A formulação dos clínqueres dos cimentos YCC foi realizada a partir do método de Bogue modificado para cimentos YCC. Para o YCC, assumiu-se a existência das fases ye'elimita ($C_4A_3\bar{S}$), belita (C_2S), anidrita ($C\bar{S}$) e ferroaluminato tetracálcio (C_4AF) e cal livre (C), ao fim do processo de clinquerização. Para a formulação dos clínqueres do presente estudo, foram fixadas as quantidades desejadas de cada fase ao fim do processo de clinquerização. Com esses teores e com a composição em óxidos das matérias-primas, foi calculada a composição da farinha necessária a partir das equações de Bogue modificadas para o YCC propostas por Majling et al. (1993) (Equações 1-5) e adotadas nos trabalhos de Chen e Juenger (2012), Da Costa et al (2016) e Rungchet et al. (2017).

$$C_4AF = 3.043(Fe_2O_3) \quad \text{Eq. 12}$$

$$C_4A_3\bar{S} = 1.995 (Al_2O_3) - 1.273(Fe_2O_3) \quad \text{Eq. 13}$$

$$C_2S = 2.867 (SiO_2) \quad \text{Eq. 14}$$

$$C\bar{S} = 1.700(SO_3) - 0.445(Al_2O_3) + 0.284(Fe_2O_3) \quad \text{Eq. 15}$$

$$C = 1.000(CaO) - 1.867(SiO_2) - 1.045(Fe_2O_3) - 0.550(Al_2O_3) - 0.700(SO_3) \quad \text{Eq. 16}$$

No presente estudo, foram avaliadas formulações variando o teor esperado de ye'elimita em baixo (20), médio (40) e alto (60), como no estudo de Chen e Juenger (2012). Estas formulações foram escolhidas com o objetivo de avaliar o comportamento do SFCC como matéria-prima na síntese de diferentes configurações de cimentos YCC. Sendo assim, para cada formulação, foram avaliadas misturas com e sem a presença do SFCC, totalizando 6 misturas, conforme Tabela 9. As formulações de referência (REF) foram produzidas apenas com materiais de pureza analítica para minimizar a ação de elementos contaminantes no processo de clinquerização. O teor de belita (C_2S) estipulado foi o inverso do teor da ye'elimita, sendo igual a 60 para as misturas "LOW", 40 para as misturas "MEDIUM" e 20 para as misturas "HIGH", conforme também adotado nos estudos de Chen e Juenger (2011).

O teor de cal livre (C) foi mantido em zero para todas as formulações, já que a hidratação do CaO resulta em expansão e fissuração do cimento, sendo, portanto, indesejada (Hewlett; Liska, 2019). Assim como adotado nos estudos de Chen e

Juenger (2011), o conteúdo de C_4AF e $C\bar{S}$ do clínquer foram mantidos igual a 10 para todas as formulações.

Tabela 9. Formulação de seis farinhas para a produção do cimento YCC.

Composição de fases:	YCC LOW		YCC MED		YCC HIGH	
$C_4A_3\bar{S}$ (%)	20		40		60	
C_2S (%)	60		40		20	
$C\bar{S}$ (%)	10		10		10	
C_4AF (%)	10		10		10	
Composição química (%) *:	REF	SFCC	REF	SFCC	REF	SFCC
SiO_2	20,94	20.94	13.96	13.96	6.98	6.98
Al_2O_3	12,46	12.12	22.37	22.15	32.17	32.17
Fe_2O_3	3,27	3.26	3.27	3.27	3.27	3.27
SO_3	8,51	8.50	11.14	11.13	13.77	13.77
CaO	55,18	55.16	49.53	49.50	43.87	43.86
MgO	0,30	0.31	0.27	0.29	0.24	0.25
TiO_2	0,01	0.13	0.01	0.14	0.01	0.07
Na_2O	0,08	0.18	0.12	0.23	0.16	0.22
K_2O	0,03	0.06	0.04	0.07	0.05	0.06
P_2O_5	0,06	0.14	0.05	0.14	0.04	0.09
SrO	0,29	0.29	0.25	0.26	0.22	0.22
CuO	46 ppm	36 ppm	35 ppm	24 ppm	24 ppm	19 ppm
ZnO	0,01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
La_2O_3	0,00	1.07	0.00	1.13	0.00	0.53
V_2O_5	1 ppm	0.21	1 ppm	0.22	1 ppm	0.10
Ga_2O_3	22 ppm	23 ppm	40 ppm	41 ppm	58 ppm	58 ppm
MnO	0,01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ru_2O	0,03	0.01	0.02	11 ppm	0.01	12 ppm
Sb_2O_3	0,00	0.01	0.00	0.02	0.00	72 ppm
Cr_2O_3	16 ppm	14 ppm	16 ppm	14 ppm	16 ppm	15 ppm
CeO_2	0,00	16 ppm	0.00	17 ppm	0.00	8 ppm
NiO	0,00	0.24	11 ppm	0.25	14 ppm	0.12
ZrO_2	0,00	35 ppm	0.00	39 ppm	0.00	23 ppm
BaO	0,00	94 ppm	0.00	0.01	0.00	47 ppm
CoO	0,00	85 ppm	0.00	90 ppm	0.00	42 ppm
Cl	0,01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
PF	40,25	39.40	35.49	34.60	30.74	30.31
Matéria-prima	Composição das farinhas (massa)					
Sulfato de Cálcio (P.A.)	14,57	14.42	19.78	19.57	25.36	25.24
Óxido de silício (P.A.)	15,60	5.92	10.58	0.00	5.18	0.00
Óxido de Ferro (P.A.)	2,36	2.09	2.43	2.14	2.51	2.36
Óxido de Alumínio (P.A.)	8,44	0.00	16.32	7.00	24.76	20.15
Carbonato de Cálcio (P.A.)	59,03	58.59	50.90	50.48	42.18	42.01
SFCC	0,00	18.98	0.00	20.81	0.00	10.24

*Composição química nominal dos clínqueres com base na composição em óxidos das matérias-primas (FRX) e perda ao fogo (PF) das farinhas.; ppm: partes por milhão.

A Tabela 9 mostra a composição de fases definida para os clínqueres, a composição em óxidos calculada com base na composição química das matérias-primas e nas equações estequiométricas de Bogue, a perda ao fogo calculada e a dosagem das farinhas. Conforme a Tabela 9 foi possível coprocessar até 20,81 de SFCC na produção de cimentos YCC, sendo a formulação “MED” a que mais incorpora SFCC e a formulação “HIGH” a que menos incorpora (10,24%). Além disso, nota-se que a utilização do SFCC reduz a demanda por bauxita que é a principal matéria-prima utilizada como fonte complementar de Al_2O_3 na produção destes cimentos. Como mencionado anteriormente, a bauxita apresenta um alto custo, o que reduz a sua viabilidade econômica como matéria-prima para a produção de YCC.

4.2.2 Síntese dos clínqueres

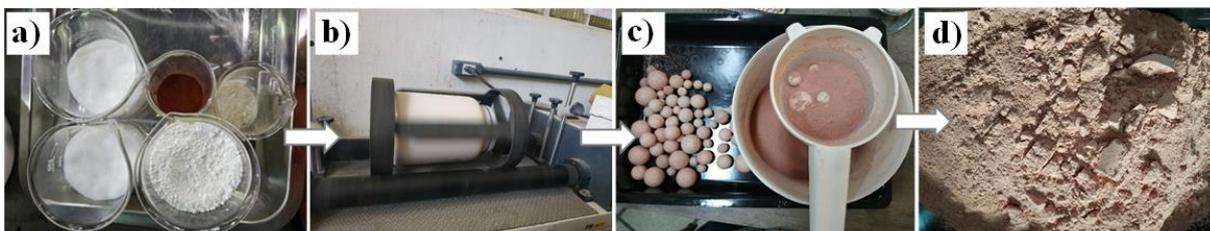
Os processos de síntese dos clínqueres dos cimentos PORTLAND CLASSE G e YCC foram semelhantes, diferindo apenas quanto a temperatura máxima de clinquerização. A Figura 26 ilustra o processo de síntese dos clínqueres desde a produção das farinhas até a queima.

Inicialmente foi realizada a homogeneização das matérias-primas e produção da farinha (Figura 26a-d). As matérias-primas (Figura 26a) foram homogeneizadas por 20 minutos, utilizando um moinho de bolas com jarro de porcelana e capacidade para 3 litros (Figura 26b). A proporção de bolas e farinha utilizada foi de 5:1 (750g esferas:150g farinha), sendo o conjunto de esferas cerâmicas formado por 10 esferas de 20 cm, 26 de 15 cm e 37 de 10cm. Ao fim da homogeneização, as esferas foram separadas da farinha por peneiramento manual (Figura 26c).

A seguir ocorreu a moldagem dos pellets (Figura 26e-h). O conjunto de esferas e o jarro foram lavados com água deionizada e a água de lavagem foi utilizada para umedecer a farinha e assim repor o material perdido durante a homogeneização. Foi adicionada água deionizada até obter uma massa moldável (Figura 26e). O teor total de água utilizado foi de aproximadamente 80% da massa da farinha. Os pellets foram moldados manualmente com massa de 1g e 1cm de diâmetro, (Figura 26f). Por fim, estes pellets foram secos em estufa a $100\pm 5^\circ C$ por no mínimo 24 horas (Figura 26g-h). Para a queima, foram utilizados cadinhos de Magnesita, confeccionados a partir de tijolos refratários de revestimento de fornos de altas temperatura (Figura 26i). Estes tijolos foram doados por uma fábrica de cimento.

Figura 26. Processo de síntese dos clínqueres: produção da farinha, moldagem dos pellets e clinquerização.

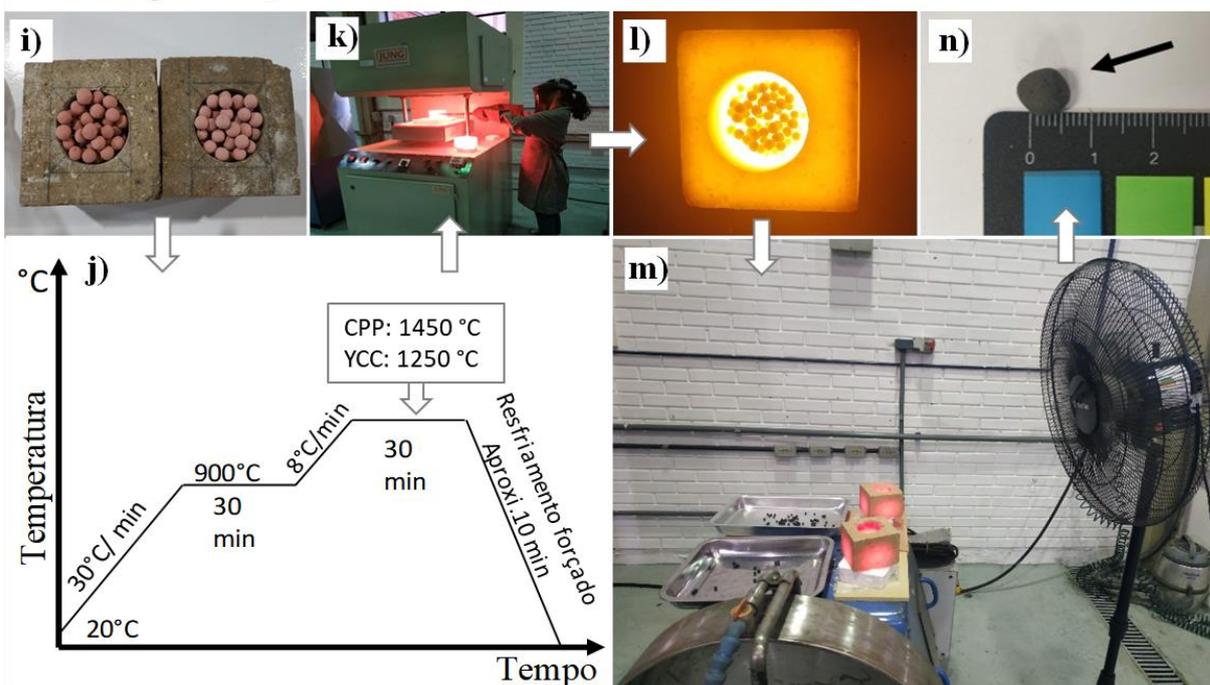
1 - Homogeneização da farinha:



2 - Moldagem dos peletes:



3 - Clinquerização:



Descrição da imagem: a) Matérias-primas pesadas; b) vista do moinho de bolas durante a homogeneização c) peneiramento da farinha para separação das bolas. d) farinha homogeneizada e) farinha umedecida com a água da lavagem f) moldagem dos pellets g) secagem dos pellets em estufa a $100\pm 5^\circ\text{C}$ h) pellet moldado i) amostras pelletizadas no interior do cadinho refratário j) perfil térmico da queima k) retirada do forno logo após a queima l) amostra imediatamente após a retirada do forno m) resfriamento brusco com ventilação forçada n) clínquer após o resfriamento.

As queimas foram feitas em forno Mufla de temperatura máxima 1600°C , marca Jung (Figura 26k). Durante a produção das amostras do clínquer Portland Classe G, a temperatura inicial foi a ambiente, seguidos por aquecimentos de $30^\circ\text{C}/\text{min}$ até

900°C, permanecendo por 30 min para a descarbonatação do CaCO_3 . Em seguida foram aquecidas até 1450°C a 8°C/min e permaneceram nesta temperatura por 30 min para a completa formação das fases do cimento, conforme (Figura 26j). Já para a produção dos clínqueres YCC, a temperatura máxima foi de 1250 °C. Esta configuração de queima foi a mesma utilizada por outros autores (da Costa *et al.*, 2016).

Após a queima, as amostras foram retiradas imediatamente do forno e resfriadas bruscamente com ventilação forçada para evitar a decomposição e instabilidade das fases e a formação da $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (Figura 26l-m). Durante a queima o clínquer teve uma redução do diâmetro superior a 0,5 cm (Figura 26e, Figura 26n). Isto ocorreu por conta da descarbonatação do carbonato de cálcio no patamar de 900°C.

Para reduzir a variabilidade entre as amostras com e sem SFCC (referência), ambas foram submetidas simultaneamente ao mesmo processo de queima. Com isso, ao final de cada queima foram produzidos aproximadamente 30 g de cada tipo de clínquer. No total foram produzidos 150 g de cada um dos clínqueres. Por fim, as amostras de clínqueres foram colocadas em sacos zip lock e permaneceram em dessecador com sílica até o momento da moagem (Figura 27). Frações de 25 (diâmetro aproximado de 0,5cm) foram moídas por 6 minutos utilizando o moinho pulverizador de discos modelo HSM 100 da marca Dialmática (Figura 24). Após a moagem, os clínqueres foram embalados a vácuo e armazenado em recipiente hermeticamente fechado.

Figura 27. Armazenamento do clínquer. a) Clínquer em embalagem ziplock. b) seladora a vácuo utilizada.



(a)



(b)

4.2.3 Dosagem de sulfato e produção de cimento

4.2.3.1 Cimentos PORTLAND CLASSE G

O teor de sulfato de cálcio di-hidratado que foi adicionado ao clínquer Portland classe G para a produção do cimento foi determinado com base na composição química teórica dos clínqueres e no FRX do sulfato de cálcio, utilizando a equação 17 (Kurdowski, 2014). De acordo com Kurdowski (2014) esta é uma das equações que pode ser utilizada para prever o teor ótimo de sulfato de cálcio a ser adicionado ao cimento Portland, de forma a minimizar esforços experimentais.

$$\%SO_{3\text{ótimo}} = 1,841 + 0,095C_3A + 1,6364Na_2O_2 \quad \text{Eq. 17}$$

Tabela 10. Teor de gipsita adicionada ao clínquer para produção dos cimentos

	G1R	G1S	G2R	G2S	G3R	G3S	G4R	G4S
SO ₃ ótimo (Eq. 17) ^I	1.93	2.00	1.94	2.00	2.22	2.29	2.22	2.28
Gipsita (%g)	5.1	5	5	5	5	4.9	4.9	4.8
Cimento (%g)	94.9	95	95	95	95	95.1	95.1	95.2
Teor de SO ₃ ^{II}	2.18	2.15	2.14	2.15	2.13	2.10	2.08	2.06
SO ₃ /Al ₂ O ₃ ^{III}	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45

^ITeor ótimo teórico utilizado como base para determinar o teor de gipsita adicionado ao clínquer;

^{II} Teor de SO₃ máximo no cimento Classe G é 3% de acordo com a NBR 9138 (2009)

^{III} Objetivo manter a relação SO₃/Al₂O₃ constante.

O cálculo do teor ótimo de SO₃ mostrou que cada cimento tem uma demanda específica por sulfato Tabela 10. Com o objetivo de ter um parâmetro uniforme em todos, foi fixado uma relação SO₃/Al₂O₃ igual a 0,45. Esta razão implica em teores de SO₃ próximos aos teores ótimos calculados e dentro do limite da norma NBR 9831 (ABNT, 2020), conforme Tabela 10.

4.2.3.2 Cimentos YCC

O teor de sulfato de cálcio complementar que foi adicionado ao clínquer para a produção do cimento foi determinado por estequiometria com base na composição de fases estabelecidas para cada clínquer, utilizando a equação 6 (Chen; Juenger, 2011, 2012). De acordo com Chen e Juenger (2011, 2012), esta equação pode ser utilizada para prever de forma efetiva o teor ótimo de sulfato de cálcio a ser adicionado no YCC, de forma a minimizar esforços experimentais.

$$C\bar{S}_{\text{ótimo}} = \frac{126,45x[0,4461(C_4A_3\bar{S}) + 1,1205(C_4AF) - 1,000(C\bar{S})]}{(\{100 + 1,2645 x [0,4461(C_4A_3\bar{S}) + 1,1205(C_4AF) - 1,000(C\bar{S})]\})} \quad \text{Eq. 18}$$

Os valores de sulfato de cálcio di-hidratado adicionados para cada clínquer YCC estão na Tabela 11.

Tabela 11. Teor de sulfato de cálcio di-hidratado adicionado aos clínqueres YCC na produção dos cimentos.

Sulfato adicionado*	Low	Med	High
$C\bar{S}H_2$	10,10	15,84	19,94

*Teor de sulfato de cálcio dihidratado adicionado ao clínquer como retardador de pega.

Em um cilindro acrílico, com 8 cm de diâmetro e 10 cm de altura, os clínqueres e os respectivos teores de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ foram homogeneizados manualmente com movimentos rotatórios durante um minuto para cada sentido. Neste sistema foram adicionadas 4 esferas metálicas com 1cm de diâmetro para ajudar na homogeneização do clínquer com o $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CLÍNQUERES E CIMENTOS

4.3.1 Distribuição de tamanho de partículas e finura *blaine*

Para ter informações sobre moabilidade dos clínqueres Portland Classe G e YCC, foi realizada a granulometria a laser por dispersão de pó seco, utilizando o mesmo método apresentado no tópico 4.1.1. A granulometria é importante, pois é um parâmetro físico que interfere na reatividade dos clínqueres em meio aquoso. Sabe-se que quanto mais fino, mais reativo será o clínquer.

Para determinação da superfície específica dos cimentos foi realizado o ensaio de permeabilidade ao ar pelo método de finura Blaine. O ensaio foi realizado em um em um aparelho de permeabilidade Blaine, em triplicata, seguindo a norma NBR 16372 (ABNT, 2015). A superfície específica do cimento foi calculada de acordo com a Equação 12:

$$S = \frac{k}{\rho} \times \frac{\sqrt{\varepsilon^3}}{(1 - \varepsilon)} \times \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{0,1\eta}} \quad \text{Eq. 19}$$

Onde,

K = constante do aparelho

ε = porosidade da camada

t = tempo medido (s)

ρ = massa específica do cimento (g/cm^3)

η = viscosidade do ensaio (Pa. s)

4.3.2 Difratomia de raio X e análise quantitativa pelo método de Rietveld

A composição mineralógica dos clínqueres sintetizados foi determinada através do ensaio de Difratomia de Raio X utilizando o mesmo equipamento e parâmetros de ensaio já especificados no tópico 4.1.3. Para melhorar a qualidade dos dados e realizar uma análise quantitativa das fases, a coleta dos dados foi realizada na faixa de 2θ de 5° a 65° com varredura em modo contínuo com passo de $0,029^\circ$ a cada 3 segundos (Whitfield; Mitchell, 2003). A quantificação de fases foi feita utilizando métodos diferentes para cada tipo de clínquer. Os oito clínqueres Portland Classe G foram refinados utilizando o GSAS II e o teor de ACn (fases amorfas e cristalinas não identificadas) foi estimado pelo método das áreas. Os seis clínqueres YCC foram refinados no TOPAS e o teor de ACn foi calculado utilizando o método do padrão externo. O padrão externo utilizado foi corundum (Al_2O_3).

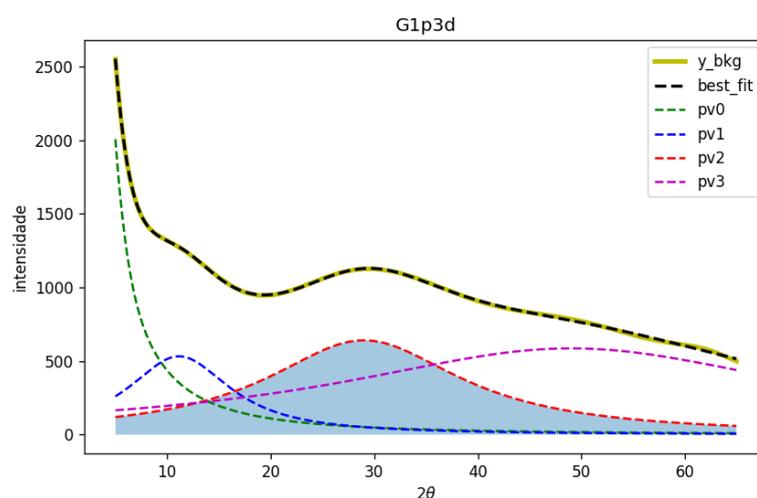
4.3.2.1 Quantificação de fases dos clínqueres Portland Classe G

As fases foram quantificadas pelo método de Rietveld utilizando o software GSAS II, versão (TOBY; VON DREELE, 2013), e o ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Os parâmetros globais refinados foram os fatores de escala de fase, o background (polinômios de *Chebyshev*- com 13 termos), o deslocamento da amostra e os parâmetros de célula unitária. Os parâmetros de rede e o tamanho do cristalito (função Lorentziana) das fases foram refinados. O parâmetro de orientação preferencial, por sua vez, foi refinado para as fases de gipsita [0 2 0], $\text{C}_3\text{S M1}$ [1 0 -1], $\text{C}_3\text{S T3}$ [1 0 -1], $\text{C}_3\text{S M3}$ [6 0 -6] (De La Torre; Aranda, 2003) por March-Dollase (Dollase, 1986). Para ajuste da quantificação foi calculado o teor amorfas e cristalinas não identificadas através do método das áreas (Mittemeijer; Scardi, 2004).

A quantificação obtida pelo método de Rietveld foi corrigida com a determinação do grau de cristalinidade da amostra a partir da quantificação das fases não cristalinas e semicristalinas não identificadas (ACn). O método mais acessível para essa quantificação é descrito detalhadamente em Mittemeijer e Scardi (Mittemeijer; Scardi,

2004). Esse método consiste em calcular a área sob as funções Pseudo-Voigt utilizadas para ajustar a curva de *background*, conforme é descrito a seguir. Inicialmente, foram obtidas as curvas de *background* pelo refinamento dos dados experimentais com *software* GSAS-II (Toby; Von Dreele, 2013). Essas curvas e suas derivadas foram analisadas visando identificar os ângulos de incidência dos halos amorfos. Em seguida, foram utilizadas as rotinas de linguagem de programação Python do pacote LMfit-Py (Newville *et al.*, 2022) para realizar o ajuste de múltiplos picos da curva de *background*. Foram fornecidos como dados de entrada os pontos da curva de *background* e os valores iniciais dos parâmetros das funções Pseudo-Voigt: centro, amplitude e sigma. O parâmetro centro de cada função é fixado nas faixas 2θ identificadas na etapa anterior, em que há provável ocorrência do halo amorfo. Os parâmetros amplitude e sigma foram arbitrados a partir da análise gráfica das curvas, visando fornecer um palpite inicial que facilite a convergência do método de ajuste de curva. Por fim, foi realizado o ajuste de curvas, e as áreas sob as funções Pseudo-Voigt foram calculadas. A Figura 28 exibe a curva de *background* da amostra G1p3 (pasta do cimento G1 com três dias de hidratação), a curva ajustada (*best fit*) e as funções Pseudo-Voigt centradas em 2θ igual a 5° (pv0), 11° (pv1), 29° (pv2) e 50° (pv3).

Figura 28. Exemplo de ajuste da curva de *background* a as curvas Pseudo-Voigh para o cálculo do ACn de uma pasta de cimento CP G.



O valor estimado de ACn foi obtido pela área sob as curvas Pseudo-Voigh centradas nas regiões onde é provável a ocorrência de amorfo. Nos casos do clínqueres e das pastas de 28 dias foram consideradas três picos, ou seja, a curva de

background foi ajustada pela soma de três funções Pseudo-Voigt. No caso da pasta de três dias, foram considerados três picos. Em todos os casos, a área sob a primeira curva Pseudo-Voigt, representada por pv0 na Figura 28 não foi considerada, dado que os valores altos de intensidade se devem a limitações técnicas instrumentais em baixos ângulos.

Nesse método, o teor de ACn foi determinado aplicando a Eq. 20. A variável AA corresponde à porção não cristalina da amostra. Seu valor foi obtido a partir da linha de base extraída do GSAS II após o refinamento, a essa curva foi aplicada uma função *Pseudo-voigt* centrada no ângulo (2θ) em que há o halo amorfo. A área sob a função *Pseudo-Voigt* representa o teor de fases não cristalinas. Já a AC, área cristalina, corresponde a diferença entre a área sob o difratograma experimental e AA.

$$AC_n(\%) = 100 \left\{ 1 - \left[\frac{AC}{(AC + AA)} \right] \right\} \quad \text{Eq. 20}$$

O grau de cristalinidade é dado pela razão entre a área cristalina e a área total sob o difratograma experimental, enquanto a porcentagem complementar corresponde ao ACn (Calligaris *et al.*, 2018).

4.3.2.2 Quantificação de fases dos clínqueres YCC

A análise quantitativa das fases dos clínqueres YCC por Rietveld foi realizada usando o software TOPAS v5 (Coelho, 2018) e o banco de dados ICSD. Os arquivos de informações cristalográficas utilizados são detalhados na Tabela 3. As fases que tinham menos de 0,1% em peso e/ou não apresentavam picos evidentes não foram incluídas no refinamento. Os parâmetros globais refinados foram o ajuste de background com a função Chebyshev de 2ª ordem e o deslocamento da amostra. Os parâmetros de rede e o tamanho do cristalito (função Lorentziana) das fases de cimento anidro foram refinados em amostras secas e fixados para amostras *in situ*; esses parâmetros foram refinados ao longo do tempo para etringita. A micro deformação (função gaussiana restrita a $\leq 0,2$) de ambas as fases Ye'elimita também foi refinada nas amostras de clínquer. Mais detalhes sobre este método podem ser encontrados em (de Matos *et al.*, 2022). A orientação preferencial da gipsita (0 2 0), anidrita (0 2 0) foi corrigida usando a função March-Dollase (Dollase, 1986).

A massa absoluta das fases cristalinas e o ACn (conteúdo amorfo e cristalino não identificado) nas amostras hidratadas foram determinados através do método do padrão externo e da abordagem do fator G (Jansen, Daniel *et al.*, 2011), utilizando o *corundum* (Al_2O_3) como padrão externo. O coeficiente de absorção de massa (MAC) das amostras (Tabela S1) foi calculado com base em sua composição química e nos valores de referência MAC para cada elemento (Prince, 2004).

4.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

De forma complementar os clínqueres foram analisados por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) utilizando o espectrômetro modelo Spectrum 400 MIR-NIR da Perkin Elmer. As amostras ($D_{\text{máx}} < 75 \mu\text{m}$) foram misturadas com KBr e prensadas como uma pastilha em uma prensa manual. Os espectros dos clínqueres foram registrados na faixa de número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} .

4.4 HIDRATAÇÃO DAS PASTAS

4.4.1 Produção e condicionamento das pastas

Os cimentos produzidos foram analisados por meio de ensaios que avaliam a cinética de hidratação, identificam e quantificam os produtos das reações de hidratação e por um estudo reológico das pastas. Para isso, as pastas de todos os cimentos Portland Classe G foram preparadas com relação água/cimento (a/c) 0,47 e as dos cimentos YCC com a/c 0,50. Todos os experimentos de hidratação foram realizados a $25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para a mistura das pastas, 4 g de material anidro (clínquer e gipsita), previamente misturados, foram colocados em um recipiente plástico. Então, adicionou-se a água deionizada e os materiais foram misturados por 2 minutos a 350 rpm, utilizando, para isso, um misturador rotacional.

Para os ensaios de TG, as pastas foram mantidas dentro de recipientes hermeticamente fechados até 3 e 28 dias, quando foi realizado o procedimento para parar a hidratação, conforme procedimentos definidos pela RILEM TC-238 (Snellings *et al.*, 2018). Para isso, a pasta foi triturada dentro de um saco *zip lock*, com o auxílio de um pistilo. Em seguida, 3g da amostra foi imerso em 100 ml de isopropanol (> 95% de pureza), a mistura foi agitada e permaneceu imersa por 15 min. Após esse tempo, a solução foi despejada em filtro (poro < 2 μm) em Erlenmeyer para filtração à baixo vácuo. Após a filtração da suspensão, o resíduo foi lavado uma vez com 20 ml de

isopropanol e mais duas vezes com 20 ml de Éter dietílico, $C_4H_{10}O$, (> 99% de pureza). Por fim, o resíduo e o papel filtro foram colocados em um vidro de relógio e permaneceram por 8 minutos \pm 30 segundos em estufa a 40 ± 5 °C.

Para os ensaios de DRX, não foi necessário parar a hidratação, pois as pastas foram analisadas nas idades de 3 e 28 dias. Neste período, as pastas permaneceram lacradas, em dessecador sob baixo vácuo com sílica gel e esferas de cal sodada absorvedoras de CO_2 para evitar a hidratação e a carbonatação das amostras.

4.4.2 Difratomia de raio X *in situ*

A análise de DRX *in-situ* foi conduzida usando um difratômetro X`Pert Pro (PANalytical) operando a 45 kV e 40 mA, equipado com um detector X`Celerator com comprimento ativo de 2,122 °. Foi utilizada a seguinte configuração experimental: geometria Bragg – Brentano θ - 2θ com goniômetro de raio de 240 mm; Radiação $CuK\alpha$ com comprimento de onda de 1,5406 Å; uma fenda Soller de 0,04 rad, uma máscara de feixe de 10 mm, uma fenda anti-dispersão fixa de 1 ° e uma fenda de divergência fixa de 1/2 ° no feixe incidente; uma fenda anti-dispersão fixa de 5,0 mm, uma fenda Soller de 0,04 rad e um filtro de Ni de 0,020 mm no feixe difratado; e fio de faca na primeira divisão. As medições foram registradas na faixa de varredura de 7-55 ° 2θ , tamanho da etapa de 0,0167 ° 2θ , tempo de contagem de 24,765 s / etapa e rotação da amostra de 2 s/rev.

A amostra fresca foi colocada no porta amostras e imediatamente coberta com um filme Kapton para evitar a perda de água e possível carbonatação das amostras. As medições foram iniciadas 30 minutos após o primeiro contato da água com os materiais secos e foram registradas em até 48 horas. Cada varredura levou cerca de 10 minutos e três amostras serão testadas alternadamente, fornecendo um padrão de DRX para cada amostra a cada 30 minutos. Imediatamente antes de cada conjunto de medição de 48 horas, uma amostra de coríndon (α - Al_2O_3) coberta com Kapton foi medida nas mesmas condições de teste para ser usada como padrão externo.

Os difratogramas das pastas de cimento Portland Classe G foram analisados qualitativamente. Enquanto nas pastas YCC foi feita a quantificação pelo método de Rietveld utilizando o TOPAS, como descrito no tópico 4.3.2.2. Por se tratar de amostras hidratadas, alguns parâmetros de refinamento foram ajustados para se adequar ao material analisado.

Os parâmetros globais refinados foram o ajuste de background com a função Chebyshev de 1ª ordem e o deslocamento da amostra. Os parâmetros de rede e o tamanho do cristalito (função Lorentziana) das fases de cimento anidro foram refinados em amostras secas e fixados para amostras *in situ*; esses parâmetros foram refinados ao longo do tempo para etringita. A microdeformação (função gaussiana restrita a $\leq 0,2$) de ambas as fases Ye'elimita também foi refinada nas amostras secas e fixada. A contribuição difusa do filme de Kapton e água livre foram modeladas usando fases hkl; mais detalhes sobre a criação desses modelos podem ser encontrados em (de Matos *et al.*, 2022). Como as fases C₄AF e C₂S reagiram marginalmente nas primeiras 48 horas de hidratação, a presença de C-S-H foi verificada usando o modelo proposto por Bergold et al. (Bergold; Goetz-Neunhoeffer; Neubauer, 2013), mas não foi significativo em amostras *in situ*. A orientação preferencial da gipsita (0 2 0), anidrita (0 2 0) e portlandita (0 0 1) foi corrigida usando a função March-Dollase (Dollase, 1986).

A massa absoluta das fases cristalinas e o ACn (conteúdo amorfo e cristalino não identificado) nas amostras hidratadas foram determinados através do método do padrão externo e da abordagem do fator G (Jansen, D. *et al.*, 2011), utilizando o *corundum* (Al₂O₃) como padrão externo. O coeficiente de absorção de massa (MAC) das amostras foi calculado com base em sua composição química e nos valores de referência MAC para cada elemento (Prince, 2004).

4.4.3 Calorimetria isotérmica

A calorimetria isotérmica foi utilizada para avaliar a cinética de hidratação dos cimentos YCC produzidos. Para este propósito, foi empregado um calorímetro isotérmico TAM Air de oito canais (TA *Instruments*). A cinética da hidratação foi avaliada por meio da aquisição de sinais de calores diferenciais entre uma amostra de pasta de cimento e uma referência inerte de pó de quartzo (fluxo de calor, mW/g_{cimento}) e o calor acumulado liberado (integral do fluxo de calor, J/g_{cimento}). O ensaio foi realizado a 20 °C durante 72 horas. A massa das amostras analisadas foi 6g e a massa da referência foi ajustada para que a capacidade calorífica inicial da referência e da amostra fossem iguais. Todas as matérias-primas e pó de quartzo foram previamente armazenados a 20 °C por 24 horas para minimizar a perturbação térmica. O preparo das pastas e o procedimento de ensaio foi realizado conforme descrito no item 4.4.1, seguindo as recomendações das normas ASTM C 1679

(ASTM, 2014) e C 1702 (ASTM, 2017). As medições de calor começaram após 5 minutos do contato dos cimentos com a água. Para eliminar variações decorrentes do método de mistura externa foi considerado o calor liberado a partir dos primeiros 30 minutos de hidratação.

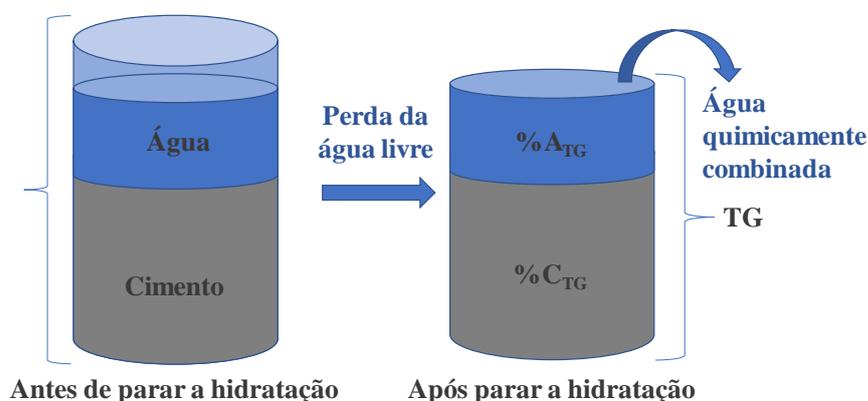
A duração do período de indução foi determinada como a intersecção da linha de base horizontal com as extrapolações das linhas de regressão dos períodos de pré-indução e aceleração (Betoli *et al.*, 2009). Considerando que o fluxo de calor fornece informações que podem ser relacionadas com o comportamento da pasta (Hu; Ge; Wang, 2014), os valores associados ao tempo de pega dos cimentos foram obtidos a partir da curva derivada do fluxo de calor no tempo ($d(q)/d(t)$). O início do tempo de pega acontece no instante em que a derivada atinge o valor máximo, ou seja, maior incremento na taxa de calor. O fim do tempo de pega corresponde ao instante da derivada igual a zero, ou seja, quando a maior taxa de hidratação é atingida (Hu; Ge; Wang, 2014).

4.4.4 Análises termogravimétrica e termogravimétrica diferencial (TG/DTG)

A análise termogravimétrica das pastas foi realizada com 3 e 28 dias de hidratação utilizando o equipamento TGA 2 (Mettler Toledo) com fluxo de N_2 e taxa de aquecimento de $20^\circ C/min$ até $1000^\circ C$. O processo de hidratação das amostras foi interrompido nas idades de avaliação com base no procedimento descrito no item 5.4.1. A derivada (DTG) foi usado para identificar as faixas de decomposição de fase.

O processo de interromper a hidratação das pastas consiste na eliminação da água que ainda não reagiu com a matriz do cimento a fim de evitar a formação de novos produtos hidratados, conforme Figura 29.

Figura 29. Esquema representativo da massa de água na pasta antes e após parar a hidratação.



Após esse processo, a massa de água e consequentemente a relação água cimento e a massa total da amostra são reduzidas. Por isso, é necessário fazer uma correção no resultado para identificar o teor real de cada fase na amostra. Foi utilizada a equação Eq. 21 para o ajuste do teor das fases para pastas com hidratação interrompida (Zea-Garcia *et al.*, 2020).

$$A_{QC} = (A_{TG} \times C)(100 - A_{TG})^{-1} \quad \text{Eq. 21}$$

$$A_L = A_T - A_{QC} \quad \text{Eq. 22}$$

$$\text{Grau H (\%)} = A_{QC} / A_T \quad \text{Eq. 23}$$

Na equação Eq.21, a água quimicamente combinada após a parada da hidratação (A_{TG}) é a perda de massa de 40°C a 600°C (Winnefeld; Lothenbach, 2010) em porcentagem da massa da pasta após a parada da hidratação, C é o teor de cimento na pasta antes de parar a hidratação e A_{QC} é o teor de água quimicamente combinada reescalonado para o cenário anterior a parada da hidratação. A diferença entre o teor de água total da pasta (A) e o teor de água quimicamente combinada (A_{QC}) é igual ao teor da água livre (A_L) na idade avaliada, conforme (Eq. 22). O grau de hidratação da pasta foi estimado a partir do Grau H que consiste na razão entre a A_{QC} e a água total adicionada na pasta (A_T), conforme a Eq. 23. As amostras têm a mesma relação a/c, e o valor de A_T é o mesmo (31,97%). A partir dos picos na DTG é possível localizar as faixas de temperatura associadas a decomposição das fases hidratadas e carbonatas e quantificar essas fases.

Por exemplo, o conteúdo de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) foi quantificado a partir da perda de água utilizando a equação Eq. 24.

$$Ca(OH)_2 = A_{QC.CH} \times \frac{m_{CH}}{m_H} \quad \text{Eq. 24}$$

Onde, $A_{QC.CH}$ é a perda de água (%massa inicial) na faixa de temperatura associada a reação $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$, ~400 a 500°C e m_{CH} e m_H , são as massas moleculares da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (74g/mol) e da água (18g/mol), respectivamente.

Com o avanço da hidratação, mais água é quimicamente combinada formando produtos de hidratação, e menos água livre vai estar presente no sistema. Como o teor do composto hidratado é calculado por TG partindo de um sistema só com a água quimicamente combinada, é necessário fazer uma correção para extrapolar para a condição real da pasta. Para isso foi utilizado a equação Eq. 25 (Andrade Neto *et al.*, 2022b).

$$Ca(OH)_{2,na\ pasta} = Ca(OH)_2 \times \frac{100 - AL}{100} \quad \text{Eq. 25}$$

O mesmo procedimento foi feito para calcular a massa de CaCO_3 presente nas amostras. Nesse caso, a faixa considerada para o cálculo foi a partir de 600 °C (Scrivener; Snellings; Lothenbach, 2018). A presença de CaCO_3 em pastas de cimento está associada ao consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A massa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ teoricamente consumido para formar a massa de CaCO_3 quantificada na pasta foi estimada por estequiometria para mitigar o efeito do consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pela reação de carbonatação ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$).

4.4.5 Difractometria de raio X e análise quantitativa pelo método de Rietveld

A composição mineralógica das pastas de cimento Portland Classe G e YCC foi analisada com 3 e 28 dias de hidratação, utilizando o difratômetro de Raios-X, modelo D8 Advance (Bruker AXS). As amostras das pastas YCC foram avaliadas qualitativa e quantitativamente utilizando o GSAS II e método das áreas para determinação de ACn, conforme método descrito no tópico 4.3.2.1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

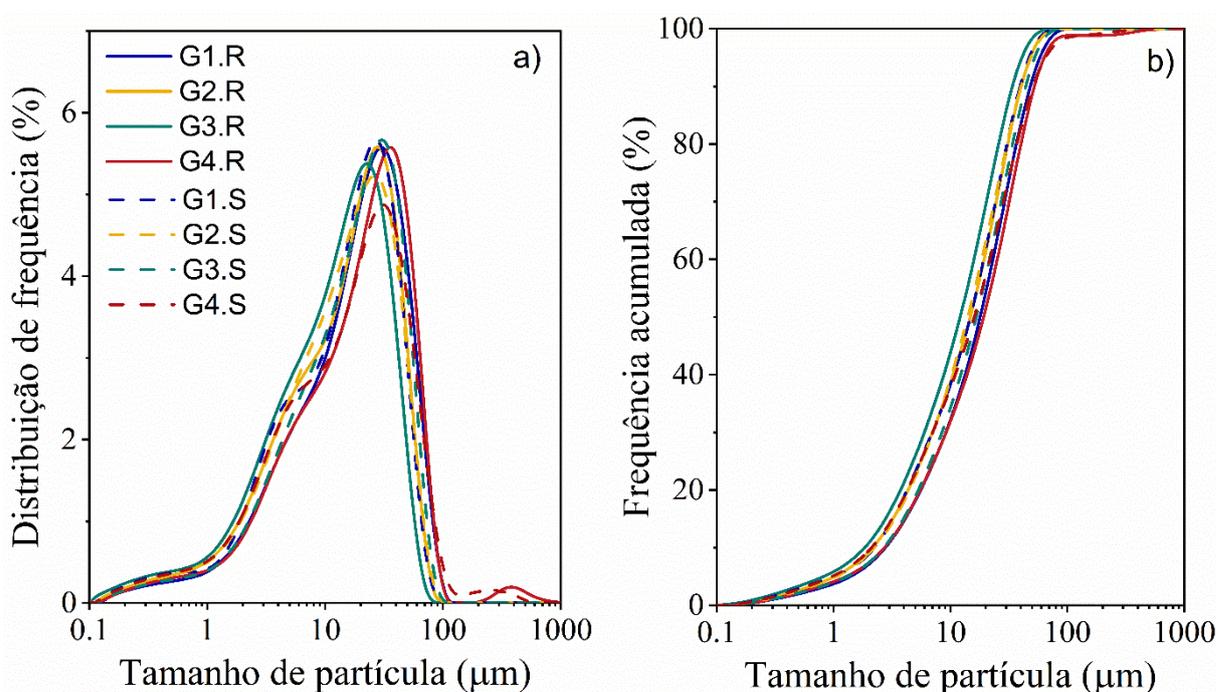
5.1 ETAPA 1- SÍNTESE E HIDRATAÇÃO DE CIMENTO CLASSE G

5.1.1 Caracterização dos clínqueres e cimentos

5.1.1.1 Distribuição do tamanho de partículas e finura blaine

A Figura 30 e a Tabela 12 apresentam as curvas de distribuição de tamanho de partículas e os parâmetros granulométricos dos clínqueres Portland Classe G, respectivamente.

Figura 30. Distribuição granulométrica dos clínqueres Portland Classe G. a) curvas de distribuição de tamanho de partícula e b) frequência acumulada.



Observa-se que as curvas de distribuição de tamanho de partícula dos clínqueres produzidos (Figura 30a) tiveram comportamentos parecidos, com o maior volume de partículas com tamanho entre 10 e 70 μm , sendo as curvas dos clínqueres G4 mais deslocadas para a direita e a do clínquer G3R mais deslocada para a esquerda (Figura 30a). As curvas de frequência acumulada (Figura 30b) evidenciam a semelhança no tamanho das partículas dos clínqueres.

A Tabela 12 mostra que dentre os clínqueres de referência, as amostras com maior FSC (~ 94%), G2 e G3, apresentaram os menores diâmetros D90 (45,65 μm e 43,77 μm , respectivamente). Enquanto os clínqueres com menor FSC (~ 90%), G1 e

G4, apresentaram os maiores D90. Ao analisar os clínqueres com SFCC, nota-se que os clínqueres G2S e G4S, apresentaram valores de D90 compatíveis com os seus respectivos de referência. Já o clínquer G1S apresentou uma redução de 10 μm em relação ao G1R, enquanto o D90 do clínquer G3S foi 6,28 μm maior do que o de referência. Além disso, observa-se que os clínqueres com maior módulo de alumina (G3 e G4), apresentaram maiores tamanhos de partículas (D90) quando dosados com SFCC.

Tabela 12. Parâmetros granulométricos e finura Blaine dos clínqueres Portland Classe G.

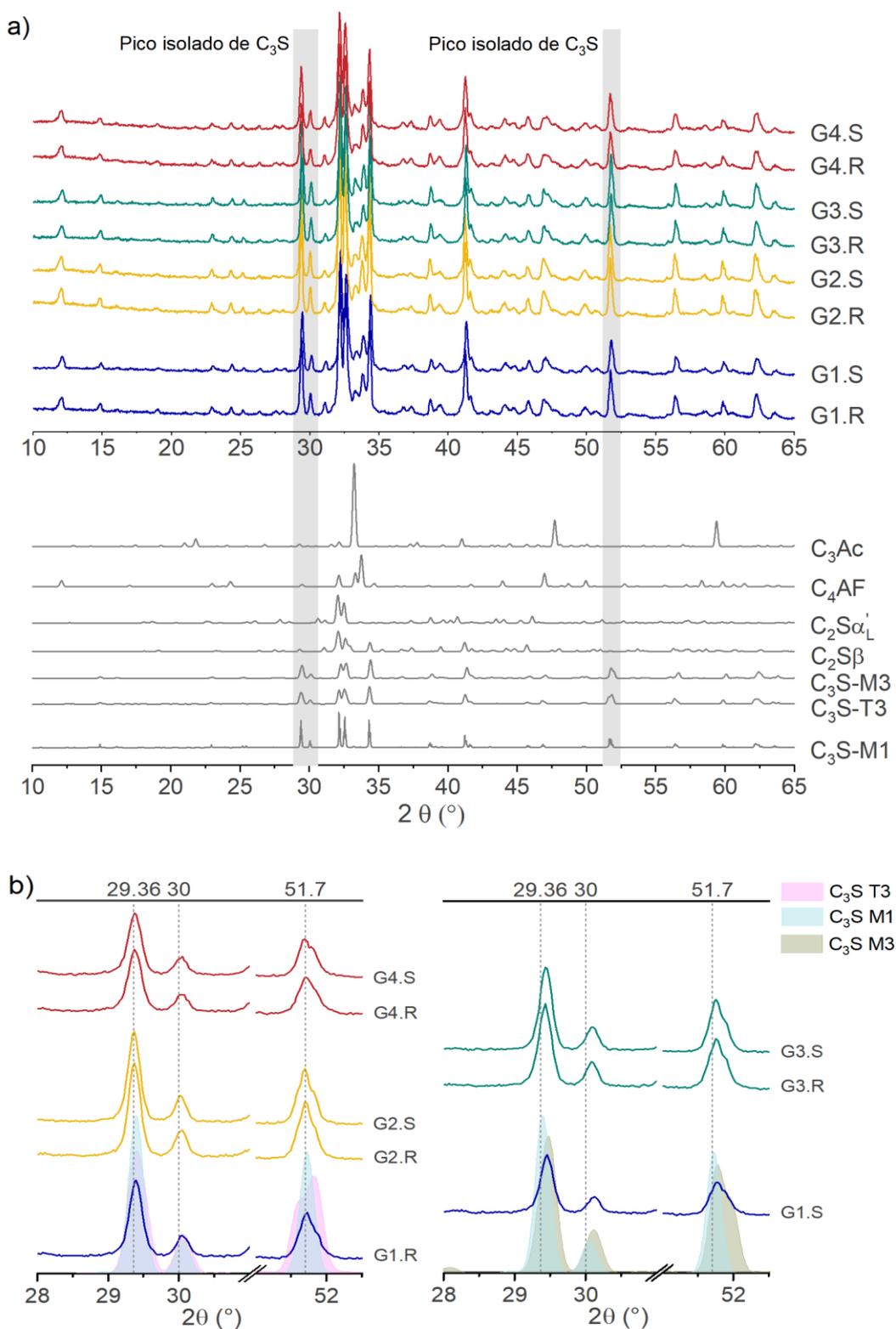
Amostra	Clínquer			Cimento
	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)	Blaine (cm^2/g)
G1 R	3,16	20,40	54,87	3474±23
G1 S	2,53	16,85	44,87	3476±18
G2 R	2,45	16,78	45,65	3480±15
G2 S	2,53	15,98	45,62	3469±27
G3 R	2,39	15,63	43,77	3521±46
G3 S	2,11	13,72	50,05	3499±12
G4 R	2,84	19,95	57,28	3479±16
G4 S	2,40	18,22	57,96	3479±17

Apesar das variações nos parâmetros granulométricos dos clínquer, os valores de superfície blaine foram próximos. A área superficial está associada a reatividade do clínquer, portanto, a proximidade desses valores favorece a comparação entre as amostras durante o estudo da hidratação (Tabela 12).

5.1.1.2 Difratometria de raio X e análise quantitativa pelo método de Rietveld

A análise de DRX foi fundamental para compreender se a presença do SFCC durante a clínquerização está associada a alterações mineralógicas nos clínqueres Portland classe G. A Figura 31 apresenta os difratogramas dos clínqueres sintetizados e o padrão de difração das fases cristalinas identificadas. A partir da Figura 31a, observa-se que os picos das fases majoritárias características do clínquer Portland (C_2S , C_3A , C_4AF e C_3S ,) estão presentes em todos os difratogramas, indicando que a síntese até 1450°C foi adequada. O processo de formação dessas fases ocorre da seguinte forma: a belita (C_2S), primeiro silicato de cálcio a ser formado, começa a surgir após o patamar de descarbonatação, em 900°C, a partir da combinação do CaO livre do sistema com o SiO_2 . Até cerca de 1300°C, é iniciada a formação de uma fase líquida fundida constituída principalmente por Al e Fe, que possui um papel fundamental na promoção das reações.

Figura 31. DRX dos clínqueres Portland Classe G sintetizados e o padrão de difração das fases cristalinas identificadas. a) difratogramas completo 2θ 10 a 35° b) picos isolados do C_3S .



De 1300° a $1450^\circ C$, ocorre a chamada clinquerização. Nessa faixa, é aumentado o teor desse material fundido que facilita a síntese da alita (C_3S) pela reação do C_2S

com o CaO disponível no sistema. Durante o resfriamento ocorre a cristalização total ou parcial da fase líquida (Suherman *et al.*, 2002), formando principalmente o C₃A e o C₄AF. Além disso, alterações polimórficas nos silicatos de cálcio podem ocorrer (Taylor, 1998).

Para avaliar se houve pré-hidratação, foi feita a análise qualitativa da presença de portlandita (Ca(OH)₂) nas janelas angulares de ocorrência dos principais picos dessa fase, 2θ aproximadamente igual a 18,1° e 34,1°, conforme APÊNDICE B. Em nenhum difratogramas foi verificado o pico isolado característico do Ca(OH)₂ em 18,1°. O pico mais próximo observado está posicionado em 2θ igual a aproximadamente 19,1° e está associado a presença de C₂S-β.

Nos clínqueres G1R, G2R, G2S, G4R e G4S foram identificados os polimorfos M1 e T3. Apesar das semelhanças no padrão de difração dos clínqueres, nas faixas de ocorrência de picos isolados do C₃S (2θ de 28 a 30° e 51 a 52,5°) é possível notar que os clínqueres G1S, G3R e G3S apresentam picos mais à direita em relação aos demais (Figura 31b). Esse deslocamento à direita indica a presença do polimorfo monoclinico C₃S-M3 (Courtial *et al.*, 2003; Ren; Zhang; Ye, 2017). A presença de C₂S-α'L em clínqueres já foi relatada em outras pesquisas e sua estabilização pode ser explicada devido a presença de elementos minoritários e tempo de resfriamento (Le Saoût; Kocaba; Scrivener, 2011).

Na temperatura de 1450°C, seria esperado a estabilização das fases C₃S-R, C₂Sα, C₃A e o C₄AF. No entanto, a partir da análise qualitativa dos difratogramas, foram identificados os principais picos referentes a C₃S-M1, C₂S-β, C₂Sα'L, C₃A cúbico e C₄AF em todos os clínqueres, além da presença de C₃S-T3 ou C₃S-M3 a depender do clínquer. Isto pode ser explicado, devido à ação de alguns fatores que interferem na estabilização das fases, como a disponibilidade de Ca, Fe, Al e Si no sistema, processos de aquecimento e resfriamento e à presença de elementos minoritários (Hewlett; Liska, 2019; Taylor, 1998).

A ausência da C₃S-R em todos os clínqueres, mesmo sendo sinterizado em temperatura acima de sua temperatura de formação, 1070°C, pode ser atribuída ao processo de aquecimento/resfriamento, uma vez que todos os materiais apresentaram o mesmo comportamento, independente da composição química. A taxa de resfriamento do clínquer durante a faixa 1070 - 990°C, pode ter favorecido uma reversão da fase C₃S-R para o C₃S-M1, passando por M3 (Hewlett; Liska, 2019;

Taylor, 1998). O processo de aquecimento/resfriamento também pode estar relacionado com a presença dos picos de $C_2S-\beta$ e $C_2S-\alpha'L$, em detrimento do polimorfo $C_2S-\alpha$, em todos os clínqueres. O aquecimento até 1450°C permite a estabilização da fase esperada $C_2S-\alpha$, porém, durante o resfriamento ocorre o rearranjo da estrutura para $C_2S-\alpha'H$ ($\sim 1425^\circ\text{C}$), $C_2S-\alpha'L$ ($\sim 1160^\circ\text{C}$) e, por fim, a estrutura monoclinica mais estável o $C_2S-\beta$ ($\sim 680^\circ\text{C}$) (Kim; Hong, 2004; Taylor, 1998; Thomas; Ghazizadeh; Masoero, 2017; Wang *et al.*, 2014).

A principal variação qualitativamente observada nos difratogramas dos clínqueres consistiu na presença ou não dos polimorfos C_3S-T3 e C_3S-M3 , a depender do grupo analisado ou da presença ou não de SFCC da matriz. Por serem sistemas com formulações diferentes, estes fatores foram analisados por grupo considerando as suas particularidades.

No grupo G1, além do polimorfo C_3S-M1 , foram identificados os polimorfos T3 no clínquer de referência (G1R) e M3 no clínquer com SFCC (G1S). Por ser do mesmo grupo, estes clínqueres foram submetidos ao mesmo processo de queima/resfriamento e possuem módulos químicos próximos, conforme Tabela 8: G1R (FSC 90,0%, MS 1,65 e MA 0,69) e do G1S (FSC 90,5%, MS 1,69 e MA 0,64), portanto, essa variação mineralógica pode estar associada à presença de elementos minoritários. Alguns fatores podem ter propiciado o surgimento do C_3S-T3 no clínquer de referência. Sabe-se que a estabilização do T3 a partir do M1 é facilitada, pois as temperaturas de cristalização de ambos são próximas (980 e 990°C , respectivamente). Além da temperatura, elementos minoritários também pode justificar este fenômeno, uma vez que em presença de Mg, o Al contribui para a estabilização do C_3S-T3 (De la Torre *et al.*, 2008). Apesar de ambas as amostras possuíram teores de MgO próximos (0,34% G1R e 0,35% G1S), o maior valor de MA e o menor de MS do clínquer G1R em relação ao clínquer G1S implicam em mais Al disponível no sistema, o que pode ter colaborado para a estabilização do T3. Além disso, no clínquer com SFCC, o favorecimento do polimorfo M3, em relação ao M1 anteriormente discutido, pode ter ocorrido devido à presença de La, Ni e V, que podem substituir isomorficamente o Ca^{+2} dentro da estrutura C_3S (Ichikawa; Kanaya, 1997).

Nos grupos G2 e G4, foi identificada a fase C_3S-T3 em detrimento da fase M3. Assim como no clínquer G1R, isso pode ter se dado devido a um resfriamento não uniforme. Além disso, especificamente para o G4, o maior módulo de alumina está

relacionado ao maior teor de Al_2O_3 que, na presença do Mg, propicia a substituição parcial de alguns sítios de Si por Al, favorecendo a formação do polimorfo triclinico (De la Torre *et al.*, 2008).

Assim como para o clínquer G1S, nos clínqueres do grupo G3, foi observado o polimorfo C_3S -M3. Por serem do mesmo grupo, estes clínqueres foram retirados do forno ao mesmo tempo e possuem módulos químicos próximos: G3R (FSC 94,4%, MS 1,58 e MA 0,70) e G3S (FSC 94,8%, MS 1,62 e MA 0,60). Sendo assim, a composição química e o processo de resfriamento favoreceram a estabilização do C_3S -M3 dessa nesta formulação, independente da presença do SFCC.

A análise quantitativa do DRX feita pelo método de Rietveld é apresentada a seguir. A Figura 32 ilustra um exemplo do ajuste das fases após o refinamento pelo método de Rietveld de uma amostra (G1R), os ajustes dos demais clínqueres estão no APÊNDICE C. A Tabela 13 apresenta a quantificação das fases cristalinas presentes nos clínqueres. A Tabela 14 mostra a composição mineralógica detalhada dos clínqueres corrigida pelo teor de ACn estimado pelo método das áreas e Figura 33 apresenta uma comparação entre o teor das fases esperado por Bogue, o teor quantificado por Rietveld e o quantificado por Rietveld corrigido pelo ACn.

Conforme previsto pelas equações potenciais de Bogue, que considera que o clínquer é formado apenas por fases cristalinas (Bezerra *et al.*, 2011; Taylor, 1998), todos os clínqueres tiveram o C_3S como fase majoritária (Figura 33). Os clínqueres G1 e G4, formulados para ter 55% de C_3S , apresentaram de 52,50 a 55,17% de $\text{C}_3\text{S}_{\text{total}}$, já os clínqueres G2 e G3, formulados para ter 65% de C_3S , apresentaram teores entre 61 e 67%, considerando os erros estimados para cada medida, os valores deram próximos ao estimado pelo método de Bogue. Os clínqueres G1, G2, G3 e G4, foram formulados por Bogue para ter 21%, 11%, 14% e 24% de C_2S , respectivamente, no entanto, os valores quantificados pelo método de Rietveld foram em média 10% acima do esperado. Conseqüentemente, o teor de aluminatos total ($\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$) quantificado por Rietveld também divergiu do predefinido por Bogue, com teores cerca de 10% abaixo do previsto.

Figura 32. Exemplo do ajuste entre o difratogramas calculado pelo método de Rietveld e o experimental para a amostra G1 R.

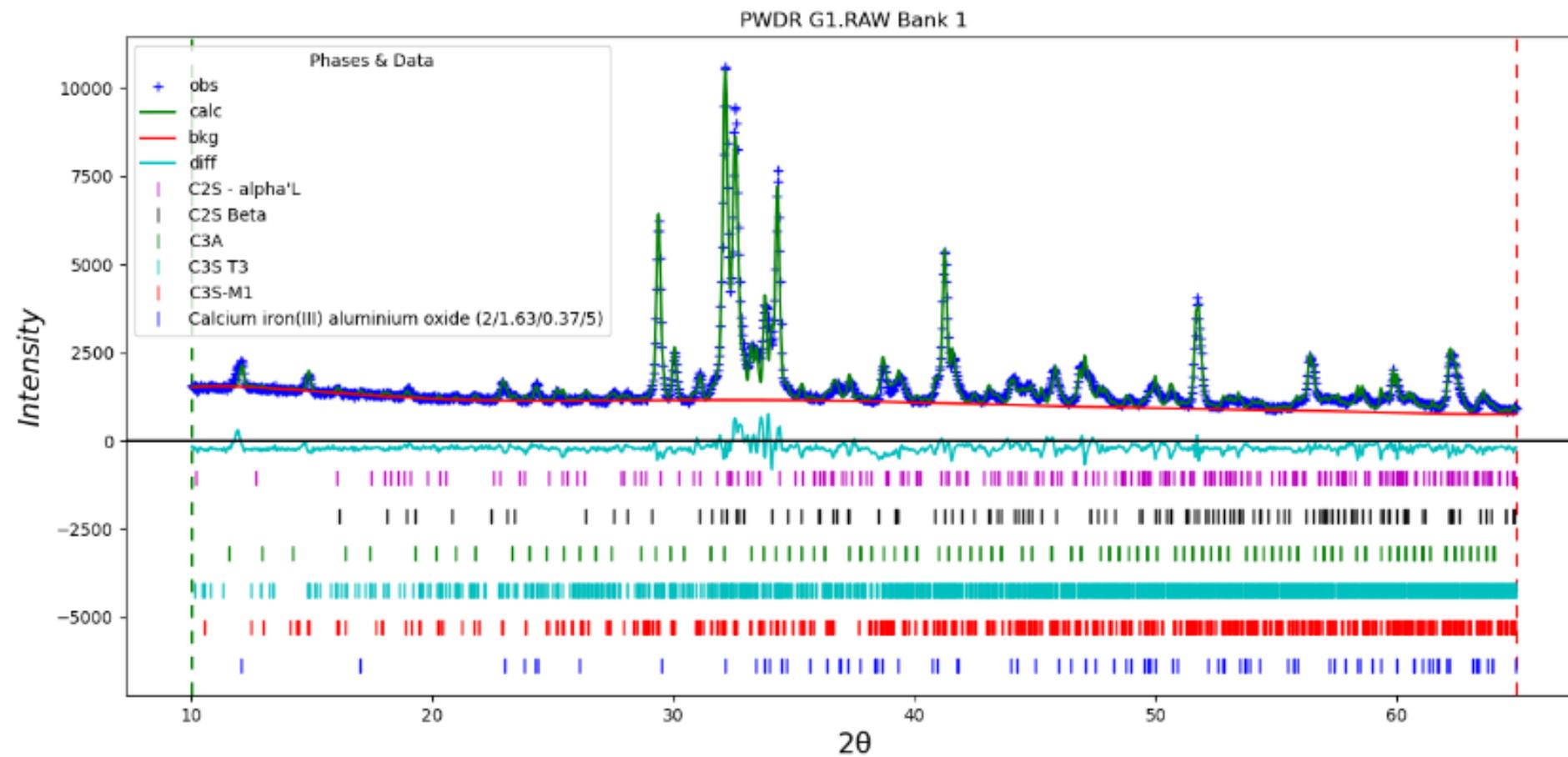


Tabela 13. Quantificação das fases cristalinas presente nos clínqueres Portland Classe G. Os valores entre parênteses são os erros associados a cada teor fornecido pelo software GSAS II.

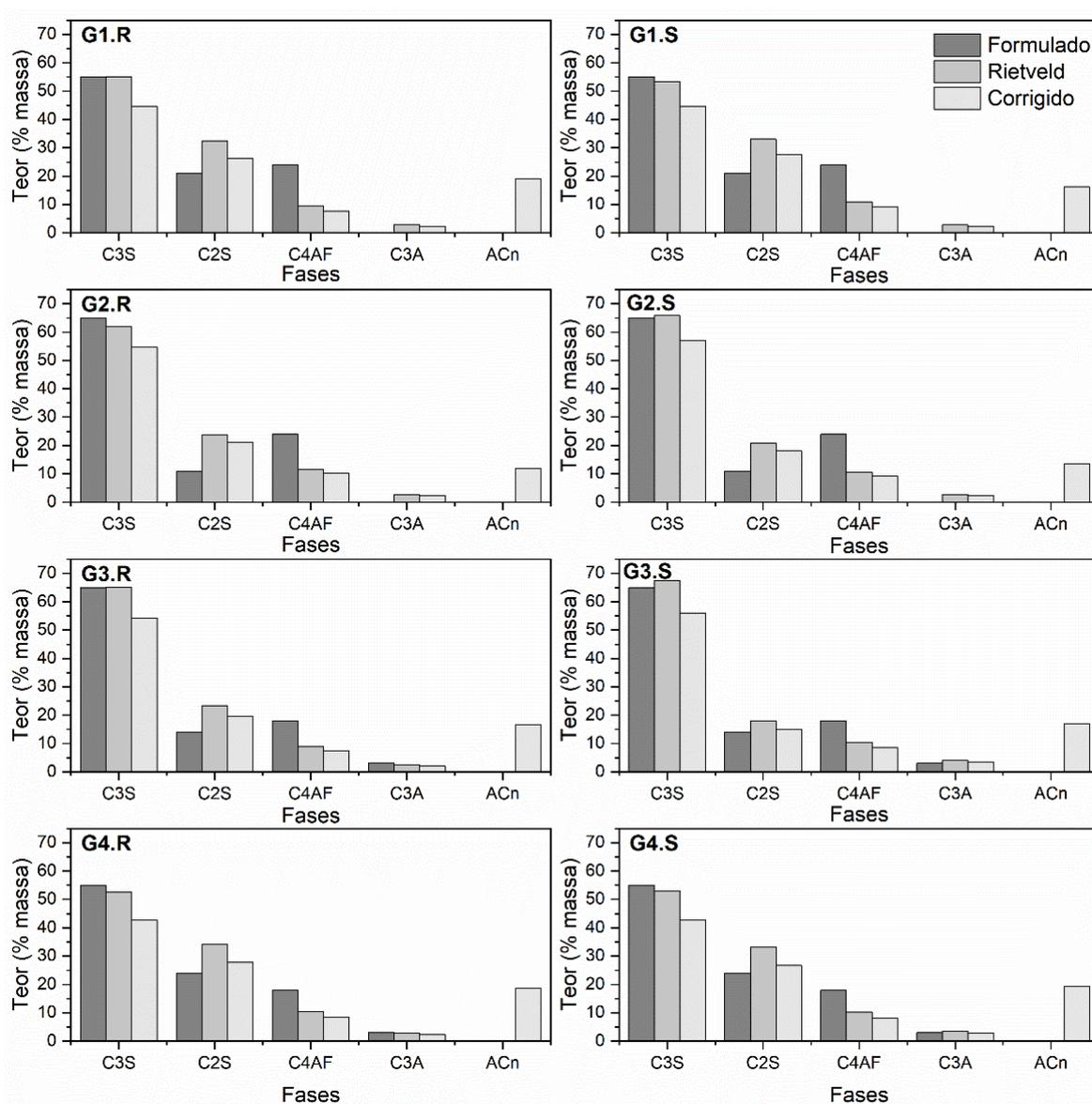
Fases	G1R	G1S	G2R	G2S	G3R	G3S	G4R	G4S
C ₃ S-M1	44,53 (0,77)	46,05 (0,67)	52,35 (0,68)	55,85 (0,75)	56,64 (0,61)	61,41 (0,60)	40,48 (0,84)	40,65 (0,90)
C ₃ S-T3	10,64 (0,70)	n.d.	9,62 (0,65)	10,02 (0,66)	n.d.	n.d.	12,02 (0,74)	12,34 (0,80)
C ₃ S-M3	n.d.	7,24 (0,55)	n.d.	n.d.	8,55 (0,50)	6,12 (0,50)	n.d.	n.d.
C₃S_{total}	55,17	53,29	61,97	65,87	65,19	67,53	52,50	52,99
C ₂ Sα'L	6,83 (0,37)	7,17 (0,46)	4,3 (0,40)	4,11 (0,36)	3,78 (0,39)	2,95 (0,36)	6,28 (0,45)	6,05 (0,43)
C ₂ Sβ	25,56 (0,40)	25,88 (0,43)	19,53 (0,39)	16,81 (0,37)	19,64 (0,39)	15,1 (0,37)	27,87 (0,48)	27,16 (0,47)
C₂S_{total}	32,41	33,04	23,83	20,92	23,42	18,05	34,15	33,21
C ₄ AF	9,56 (0,17)	10,9 (0,19)	11,54 (0,18)	10,54 (0,17)	8,94 (0,17)	10,41 (0,16)	10,38 (0,20)	10,29 (0,19)
C ₃ Ac	2,86 (0,14)	2,77 (0,15)	2,66(0,14)	2,67 (0,13)	2,45 (0,13)	4,02 (0,13)	2,97 (0,15)	3,52 (0,15)
GOF	2,89	2,74	2,87	2,68	2,76	2,49	3,05	2,92
wR	7,34%	7,55%	6,73%	6,74%	7,30%	6,83%	7,92%	7,75%

Tabela 14. Quantificação das fases dos clínqueres Portland Classe G corrigida pelo teor de ACn (amorfas e/ou cristalinas não identificadas) calculado pelo método das áreas.

Fases	G1R	G1S	G2R	G2S	G3R	G3S	G4R	G4S
C ₃ S-M1	36,01	38,58	46,15	48,27	47,23	50,99	32,96	32,76
C ₃ S-T3	8,61	0,00	8,48	8,66	0,00	0,00	9,79	9,94
C ₃ S-M3	0,00	6,07	0,00	0,00	7,13	5,08	0,00	0,00
C ₂ Sα'L	5,52	6,01	3,79	3,55	3,15	2,45	5,11	4,88
C ₂ Sβ	20,69	21,67	17,22	14,53	16,38	12,54	22,69	21,89
C ₄ AF	7,73	9,13	10,17	9,11	7,46	8,64	8,45	8,29
C ₃ Ac	2,31	2,32	2,34	2,31	2,04	3,34	2,42	2,84
ACn	19,12	16,22	11,85	13,56	16,61	16,97	18,59	19,42
C ₃ S _{total}	44,62	44,65	54,63	56,93	54,36	56,07	42,74	42,70
C ₂ S _{total}	26,21	27,68	21,01	18,08	19,53	14,99	27,80	26,76
Silicatos	70,83	72,33	75,63	75,02	73,89	71,06	70,55	69,46
C ₃ SM1/C ₃ S _{total}	81%	86%	84%	85%	87%	91%	77%	77%
Aluminatos	10,04	11,45	12,52	11,42	9,50	11,98	10,87	11,13
C ₃ A/Aluminatos	23,03%	20,26%	18,73%	20,21%	21,51%	27,86%	22,25%	25,49%
C ₂ Sα'L/C ₂ S _{total}	21,07%	21,70%	18,04%	19,65%	16,14%	16,34%	18,39%	18,22%

O conteúdo de C_4AF em cimentos Portland classe G costuma ser menor do que o estimado pelas equações de Bogue (Bezerra *et al.*, 2011). Ainda com relação aos aluminatos, mesmo variando o teor de Fe_2O_3 no sistema para produzir clínqueres com 0% (G1 e G2) e 3% (G3 e G4) de C_3A , a quantificação por Rietveld mostrou que todos os clínqueres apresentaram teores próximos de C_3A . Portanto, conclui-se que para sistemas avaliados, o método de Bogue não forneceu uma estimativa adequada do teor de aluminatos. Outros autores, como Gobbo (2001), já apontaram para divergências entre o teor das fases estimada por Bogue e calculada por Rietveld.

Figura 33. Comparação entre os teores das fases formuladas por Bogue (formulado) e quantificados por Rietveld. Corrigido: Quantificação por Rietveld corrigida pelo ACn.



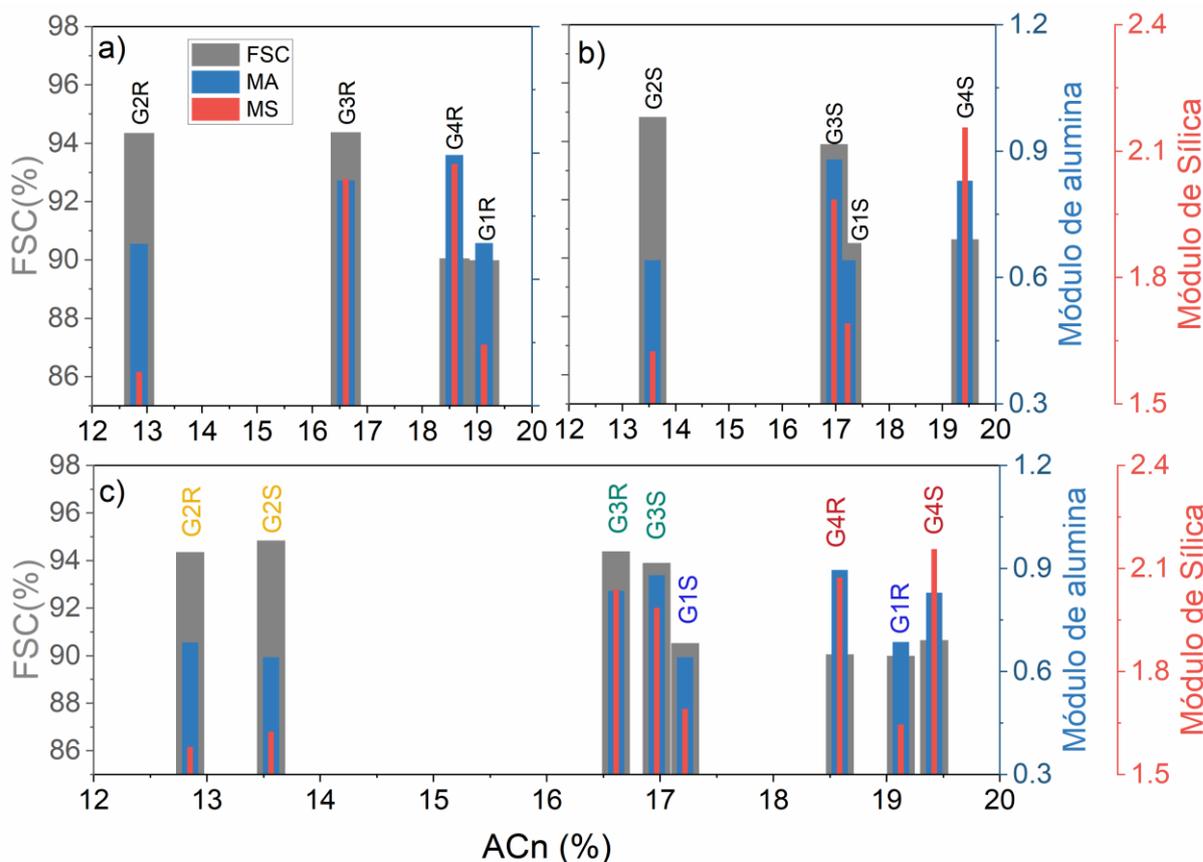
Essas divergências podem ser justificadas pelo fato das equações de Bogue desconsiderarem a presença de elementos minoritários e assumirem que a queima foi feita a 2000°C (Taylor, 1998), temperatura acima da utilizada neste trabalho. Apesar das divergências, ao comparar o com teor de fases obtidas por Rietveld, o método de Bogue se mostrou eficiente na estimativa do teor do C_3S (Figura 33).

Outra limitação do método de Bogue e da difração de raio X é considerar que é constituído apenas por fases cristalinas (Taylor, 1998). Estudos mostram que o clínquer Portland também pode conter fases não cristalinas ou cristalina não identificadas (ACn), principalmente no cenário de coprocessamento em que elementos minoritários podem interferir na formação das fases cristalinas. O conteúdo de ACn seria formado por fases fundidas não cristalizadas (Suherman *et al.*, 2002). Como o método de Rietveld quantifica fases cristalinas, a composição mineralógica dos clínqueres foi corrigida a partir do ACn estimado pelo método das áreas.

Os teores de ACn nos clínqueres sintetizados variaram de 11,75 a 19,72% (Tabela 14). Um estudo feito com sete clínqueres Portland utilizando difratômetro Bruker D8 [CuK α] e padrão interno de ZnO para quantificar o ACn, encontrou teores de amorfo de 13,6 a 27,1% de ACn (Christidis *et al.*, 2021). Outro estudo utilizando o TiO₂ como padrão interno, mesmo equipamento e configuração de coleta de dados adotado nessa pesquisa (3^o/3s), encontrou 21,1 \pm 3,7% de amorfo no clínquer Portland (Whitfield; Mitchell, 2003). Sendo assim, os teores de ACn quantificados estão compatíveis com os registrados na literatura.

A Figura 34a mostra os módulos químicos, MA e MS, e o fator de saturação de CaO, FSC, em função do teor de ACn dos clínqueres de referência. Analisando os clínqueres de referência, nota-se uma tendência de aumento do teor de ACn, com a redução do FSC e aumento dos módulos MA e o MS. Essa tendência fica clara na Figura 34a. Apesar do clínquer G1R e G2R apresentarem teores de MA e MS próximos, o menor FSC (90%) e maior MS podem ter sido preponderantes para o teor de ACn ser mais alto. Nota-se que os clínqueres de referência G1 e G4, dosados para ter FSC próximo a 90%, foram os que apresentaram maiores teores de ACn, enquanto os clínqueres G2 e G3, com FSC próximo a 94%, apresentaram os menores valores de ACn. Ao fixar o FSC em 94%, nas amostras G2 e G3, nota-se que o aumento dos módulos MA e MS está relacionado ao aumento no teor de ACn.

Figura 34. Relação entre o ACn e os módulos químicos dos clínqueres Portland Classe G. a) clínqueres de referência. b) clínqueres com SFCC e c) todos os clínqueres Portland classe G.



Um estudo que investigou o teor de ACn em clínqueres Portland, avaliou o teor de amorfo associado às fases do clínquer e identificou que o C_2S possui mais ACn do que o C_3S , 5,8% e 31,2%, respectivamente (Whitfield; Mitchell, 2003). Isso justificaria o maior teor de ACn nos clínqueres com menor FSC, uma vez, a redução no FSC implica em menos CaO disponível no sistema, portanto será formado mais C_2S do que C_3S . O mesmo estudo identificou que o C_4AF possui mais ACn do que o C_3A , 38,4% e 28,9%, respectivamente (Whitfield; Mitchell, 2003). Alguns trabalhos mostram que os clínqueres com alto módulo de alumina, como os cimentos brancos, costumam ter mais fases não cristalinas do que os clínqueres Portland convencionais (Aranda; De La Torre; León-Reina, 2012). No entanto, ainda são necessários estudos para compreender a relação do ACn com o FSC e os módulos químicos do clínquer.

A Figura 34b mostra os módulos químicos, MA e MS, e o fator de saturação de CaO, FSC, em função do teor de ACn dos clínqueres com SFCC. A Figura 34c facilita a comparação do ACn e módulos químicos dos clínqueres com e sem SFCC. De modo geral, todos os clínqueres com SFCC apresentaram teor de ACn superior aos

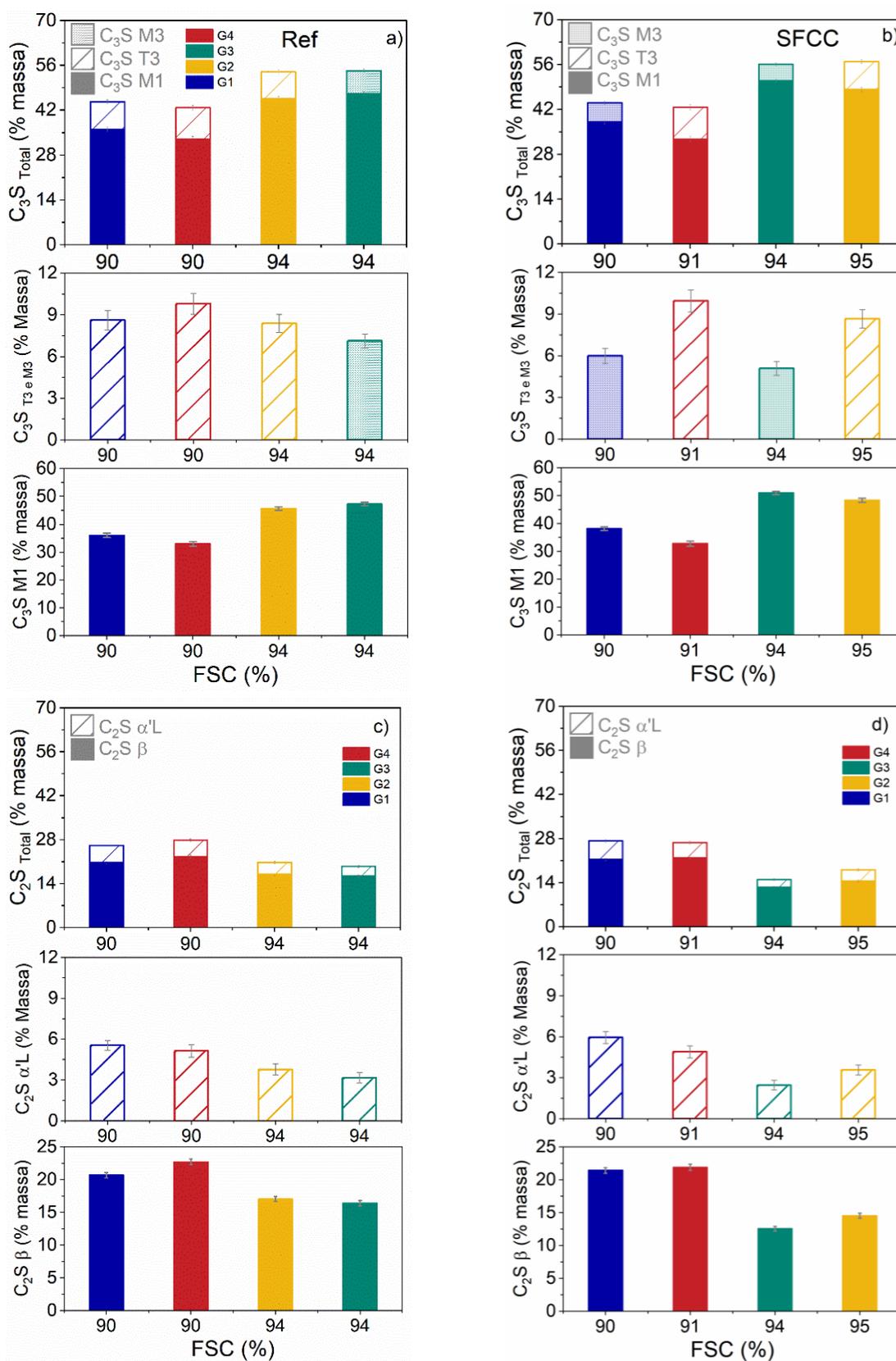
respectivo de referência, exceto o clínquer G1S que apresenta ACn inferior a G1R. Destaca-se o fato dos clínqueres G3R, G3S e G1S, que estabilizaram o C₃S-M3, apresentarem teores próximos de ACn e semelhança entre a proporção FSC e os módulos químicos.

A seguir serão discutidas as composições de fases corrigidas pelo ACn, em função dos módulos químicos das amostras. As Figura 35a e b mostram o teor C₃S e nos clínqueres de referência e com SFCC, respectivamente e a Figura 35c e d o teor de C₂S em função do FSC.

Conforme esperado, os clínqueres de referência G2 e G3 que possuem FSC igual a 94%, apresentaram os maiores teores de C₃S_{total} e menores de C₂S_{total} (Figura 35a e c). Isto ocorre, pois o aumento de CaO no sistema favorece a formação do C₃S. Da mesma forma, os clínqueres G1 e G4, com menor FSC (90%), apresentaram o comportamento inverso. Apesar dos clínqueres G1R e G4R terem o mesmo FSC, o G4R tem mais belita e menos alita do que o G1R. Isto é justificado, pois o G4R tem maior MS (Figura 34a) que implica em maior teor de silicatos em relação aos aluminatos. A análise dos polimorfos do C₃S, mostra que o M1 segue a tendência de aumento com o aumento do FSC, mas os polimorfos M3 e T3 variaram dentro da margem de erro (A Figura 35). No entanto quanto maior o FSC, menor é o teor de C₂S α' e de C₂S β (Figura 35c).

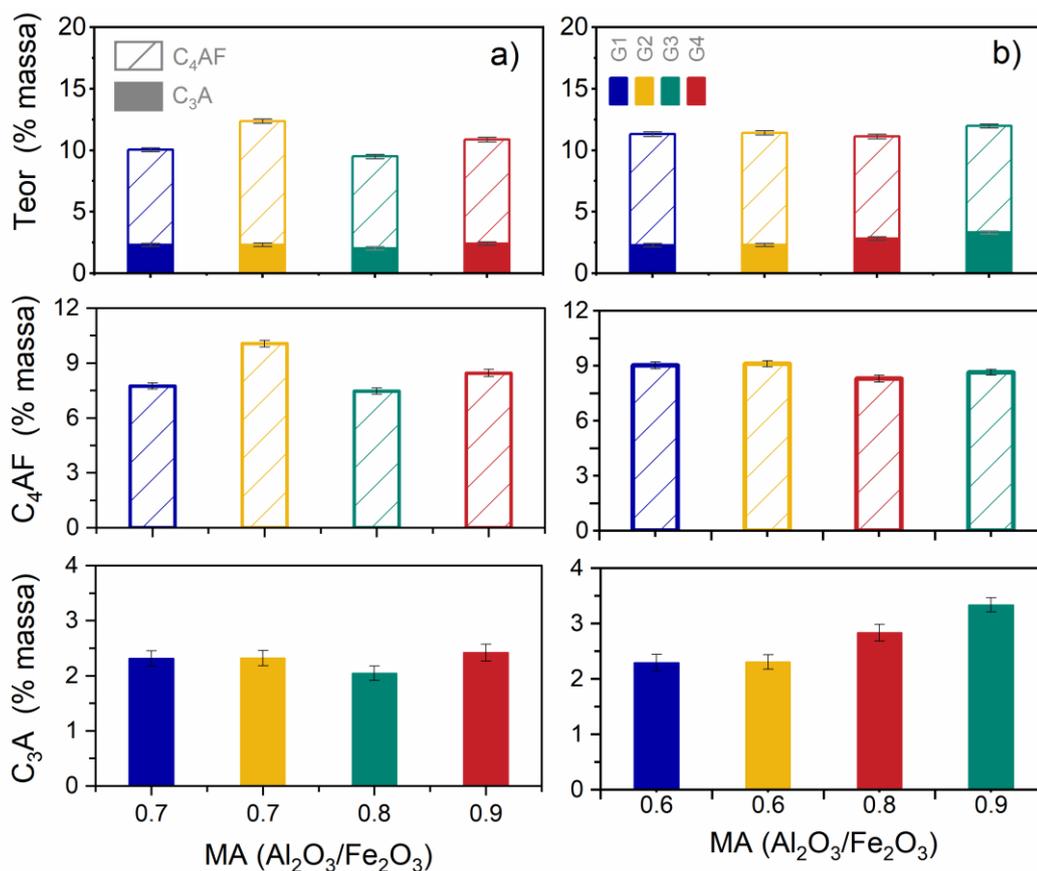
As figuras Figura 35b e Figura 35d evidenciam que os clínqueres com SFCC mantiveram o comportamento dos clínqueres de referência, pois o aumento do FSC está associado a redução do C₂S e aumento do C₃S. No entanto, nestes sistemas, foram verificadas alterações na proporção dos polimorfos, principalmente do C₃S, que precisam ser mais bem estudadas.

Figura 35. Composição de C_2S e C_3S nos clínqueres Portland classe G em função do FSC. a) C_3S referência e b) C_3S SFCC c) C_2S referência d) C_2S SFCC.



A análise do teor de aluminatos (C_3A e C_4AF) nos clínqueres em função do módulo de alumina foi feita a partir da Figura 36. Fixando os outros parâmetros, clínqueres com maior módulo de alumina, tem mais C_3A do que C_4AF e mais C_2S do que C_3S (TAYLOR, 1998).

Figura 36. Composição de fases dos clínqueres Portland classe G em função do módulo de alumina (MA). a) clínqueres de referência b) clínqueres com SFCC.



Nos quatro tipos de clínqueres de referência produzidos, nota-se que o teor de C_3A variou dentro da margem de erro, sendo o clínquer G3R o que apresentou o menor teor de C_3A (Figura 36a). Nos clínqueres de referência com MA 0,7, G1R e G2R, o teor de C_3A variou dentro da margem de erro, mas o teor de C_4AF do G2R foi maior do que o G1R. Sendo que o G2R tem menor MS e maior FSC. O menor MS está associado ao maior teor de aluminato em relação aos silicatos, o que justificaria o maior teor de $C_3A + C_4AF$ no clínquer G2R. Como os dois sistemas possuem o mesmo MA e o mesmo teor de C_3A , o menor teor de C_4AF da amostra G1R pode estar a uma má recristalização da fase líquida, refletindo no maior teor de AC_n . Nos clínqueres G3R e G4R, com MA de 0,8 e 0,9, nota-se um aumento proporcional do teor de C_3A e C_4AF com o aumento do módulo de alumina. O G4R tem MS maior que

o G3R, por isso é esperado que o G3R tenha mais aluminatos do que o G4R, mas o FSC do G3R é maior.

Nos clínqueres com SFCC, foi observado que o teor de C_3A aumentou com aumento do MA (Figura 36.b). Diferente dos clínqueres de referência, o total de aluminatos ($C_3A + C_4AF$) dos clínqueres com SFCC foi próximo, a exceção é o G3S que teve mais aluminatos que os demais.

Ao comparar as amostras com e sem SFCC do mesmo grupo, nota-se que a estimativa do teor de ACn mostrou que o clínquer G1R é constituído por mais fases ACn do que o G1S, 19,12 e 16,22%, respectivamente. Isto pode indicar que nesta formulação, a combinação de óxidos da mistura com SFCC foi mais favorável a cristalização das fases que G1R. A principal diferença mineralógica nesses clínqueres está no tipo de C_3S estabilizado. O clínquer G1S estabilizou o polimorfo M1 e M3, enquanto o de referência estabilizou o M1 e T3. Considerando o teor de ACn , os teores de C_3A e C_3S_{total} foram próximos. Nota-se que o clínquer com SFCC apresentou maior teor de silicatos totais, $C_2S\alpha'L$ e C_3S - M1 do que o clínquer de referência, G1R (Tabela 14). Isto pode indicar que o SFCC pode ter colaborado para a estabilização dessas fases.

Os clínqueres do grupo G2R e G2S (FSC 94%, MA 0,6) apresentaram os menores teores de ACn , 11,85 e 13,86%, respectivamente (Tabela 14). Neste caso, o teor de ACn foi 1,71% maior na amostra G2S do que na G2R. Nesta formulação, a presença dos elementos minoritários do SFCC pode ter reduzido o grau de cristalinidade da amostra. Apesar da variação no teor de ACn , a composição de fases desses clínqueres foi semelhante. Nota-se que os clínqueres com e sem SFCC apresentaram os mesmos polimorfos, com algumas variações entre o teor das fases. O clínquer G2S tem maior teor de C_3S_{total} e $C_2S\alpha'L$ do que o respectivo de referência. Por outro lado, o clínquer de referência apresentou maior teor de aluminatos total.

Os clínqueres G3R e G3S, dosados para ter maior teor C_3S e de C_3A , apresentaram 16,61% e 16,97% de ACn , respectivamente. Apesar da similaridade entre os teores, assim como no G2, a presença do SFCC nessa formulação pode ter reduzido o grau de cristalinidade das amostras. Os clínqueres G3 com e sem SFCC apresentaram os mesmos polimorfos. Apesar da pequena variação no teor de ACn , a proporção entre as fases mudou com a presença do SFCC. Nota-se que clínquer G3S é formado por mais de C_3S_{total} , C_3S -M1 e aluminatos do que o seu respectivo de

referência. A tendência de aumento no teor de C_3S -M1 nas amostras com SFCC também foi observado nos clínqueres do grupo G1 e G2.

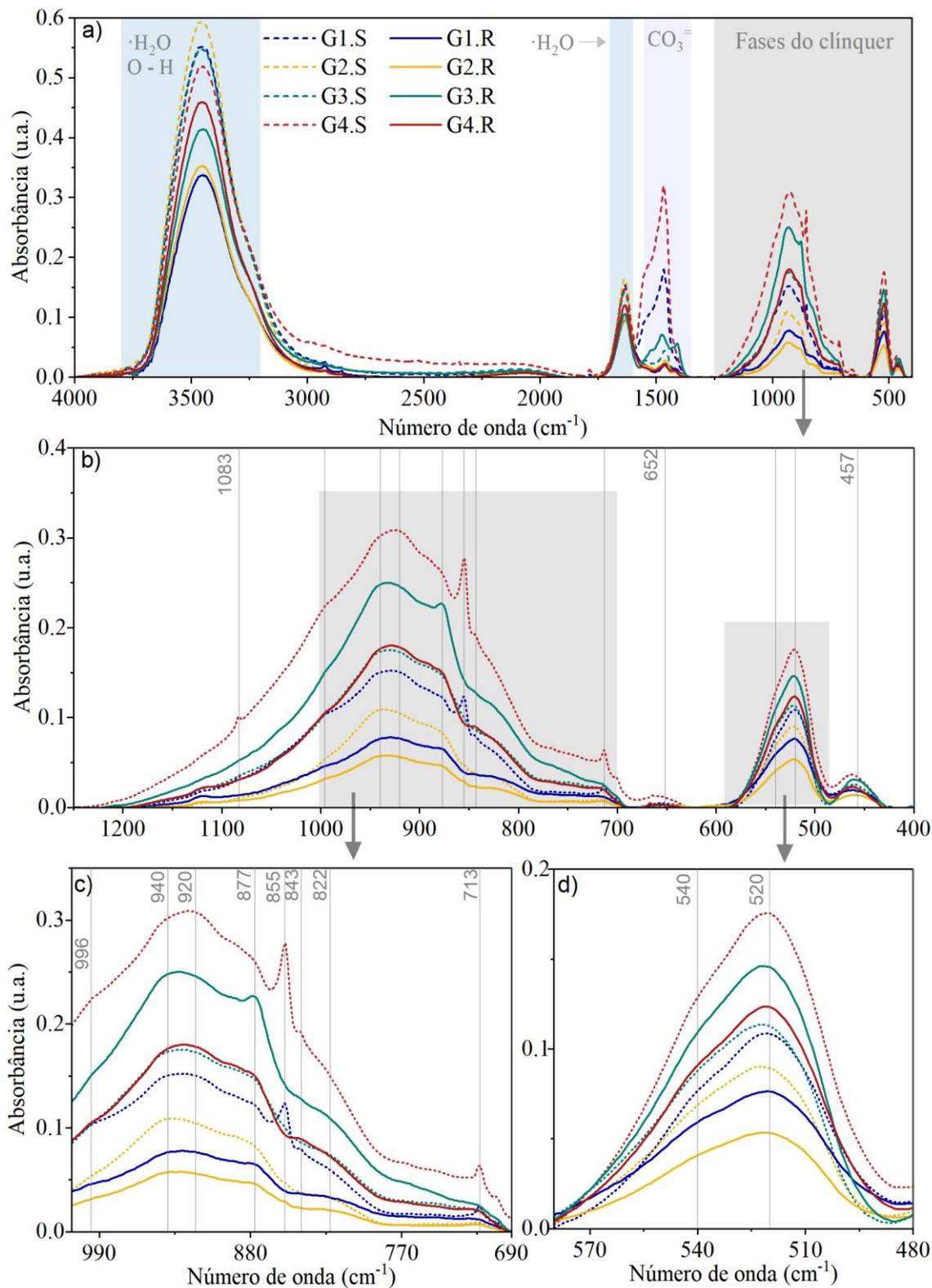
Os clínqueres G4R e G4S, dosados para ter menor teor de C_3S e maior teor de C_3A , apresentaram teor de ACn de 18,59 e 19,42%, respectivamente. Assim como nas amostras G2 e G3, a presença do SFCC nessa formulação pode ter reduzido a cristalinidade da amostra. O teor de C_3S_{total} no clínquer com SFCC variou dentro da margem de erro em comparação com o clínquer de referência, assim como no G1 que também foi formulado para ter o mínimo de C_3S . Outra similaridade notada é o aumento no teor de aluminatos com a presença do SFCC.

Os resultados indicam que o SFCC pode ter atuado favorecendo a estabilização do C_3S -M1, conforme Tabela 14. Esta tendência foi observada nas formulações G1, G2 e G3, que incorporaram os maiores teores de SFCC, 7,2%, 7,1% e 7,3% respectivamente. Nesse caso, a estabilização do C_3S -M1 pode ter sido favorecida devido a ação de elementos minoritários oriundos do SFCC. Na formulação G4, que possui 6,7% de SFCC, os teores proporcionais de M1 foram equivalentes nas amostras com e sem SFCC. Alguns autores relatam que o lantânio, elemento minoritário de maior teor do SFCC (3,9%), pode substituir o Ca na estrutura do C_3S e favorecer a sua formação (Bhatty *et al.*, 2011; Stevula; Petrovic, 1981). Além disso, uma das formas de estabilizar a fase C_3S -M1 é a partir da dopagem com alumínio (De Noirfontaine *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2014; Ren; Zhang; Ye, 2017; Stevula; Petrovic, 1981).

5.1.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 37 apresenta os espectros de FTIR dos clínqueres de cimento Portland classe G produzidos com e sem SFCC, que foram avaliados de forma qualitativa.

Figura 37. Espectros de FTIR dos clínqueres Portland Classe G.



Utilizando esta técnica, verificou-se que ocorreu a pré-hidratação das alíquotas de amostras de clínquer selecionadas para esta análise. A área em azul na Figura 37 a indica as regiões onde ocorrem as bandas de hidroxila referentes a ligação H-O (Horgnies; Chen; Bouillon, 2013; Tararushkin; Shchelokova; Kudryavtseva, 2020). A análise de DRX dos clínqueres não mostrou a presença de fases hidratadas como o Ca(OH)_2 , portanto, a pré-hidratação ocorreu apenas no lote enviado para este ensaio e pode ter acontecido durante o preparo da amostra. Apesar disso, a análise será apresentada para registrar os resultados obtidos nesse cenário, de modo que possa ser utilizada como base para estudos futuros. A região em rosa na Figura 37a corresponde a área onde ocorre as bandas de C=O. A ocorrência de bandas nessa região pode indicar a presença de carbonato de cálcio, no caso de uma eventual carbonatação da Ca(OH)_2 ou o contato com o CO_2 do ambiente durante o preparo da amostra. Considerando que todas as amostras foram submetidas às mesmas condições de preparo, na primeira banda em azul (Figura 37 a), nota-se que as amostras com SFCC apresentaram picos mais intensos que as amostras de referência. Isso pode indicar uma possível reatividade maior desses clínqueres. A região em cinza na Figura 37a corresponde a faixa de incidência de bandas presentes nas fases anidras do clínquer. Esta região está destacada na Figura 37 b-d e a atribuição dos principais picos observados destacada na Tabela 15

Mesmo com a pré-hidratação foi possível verificar as bandas das principais fases cristalinas do clínquer Portland, conforme Tabela 15.

Tabela 15. Atribuição das bandas apresentadas pelos espectros de FTIR.

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
1083	Si-O	Sílica polimerizada (Ylmén <i>et al.</i> , 2009).
996	Si-O	$\text{C}_2\text{S}-\beta$, C_2S , $\text{C}_3\text{S}-\text{T}$ (Hughes <i>et al.</i> , 1995) (Ren; Zhang; Ye, 2017)
940	Si-O	$\text{C}_3\text{S}-\text{T1}$, $\text{C}_3\text{S}-\text{T2}$, $\text{C}_3\text{S}-\text{T3}$, $\text{C}_3\text{S}-\text{M1}$ (Ren; Zhang; Ye, 2017)
920	Si-O	$\text{C}_3\text{S}-\text{M3}$ (Ren; Zhang; Ye, 2017)
877	Si-O	C_2S (Hughes <i>et al.</i> , 1995)
855	C-O	Carbonato (Hughes <i>et al.</i> , 1995)
843	Si-O	C_2S , $\text{C}_3\text{S}-\text{T}$ (Hughes <i>et al.</i> , 1995)
822	$(\text{Fe,Al})\text{O}_4^{5-}$	C_4AF (Black; Brooker, 2007)
713	C-O	Carbonato (Bouchenafa <i>et al.</i> , 2019)
700	Fe-O	C_4AF (Hughes <i>et al.</i> , 1995)
652	Si-O	C_2S , C_3S (YLMÉN <i>et al.</i> , 2009).
540	Si-O	C_2S (Black; Brooker, 2007)
520	Si-O	T1, T2, T3, M1, M3 e R (Ren; Zhang; Ye, 2017)
457	Si-O	T1, T3, T2', C-S-H (Ren; Zhang; Ye, 2017)

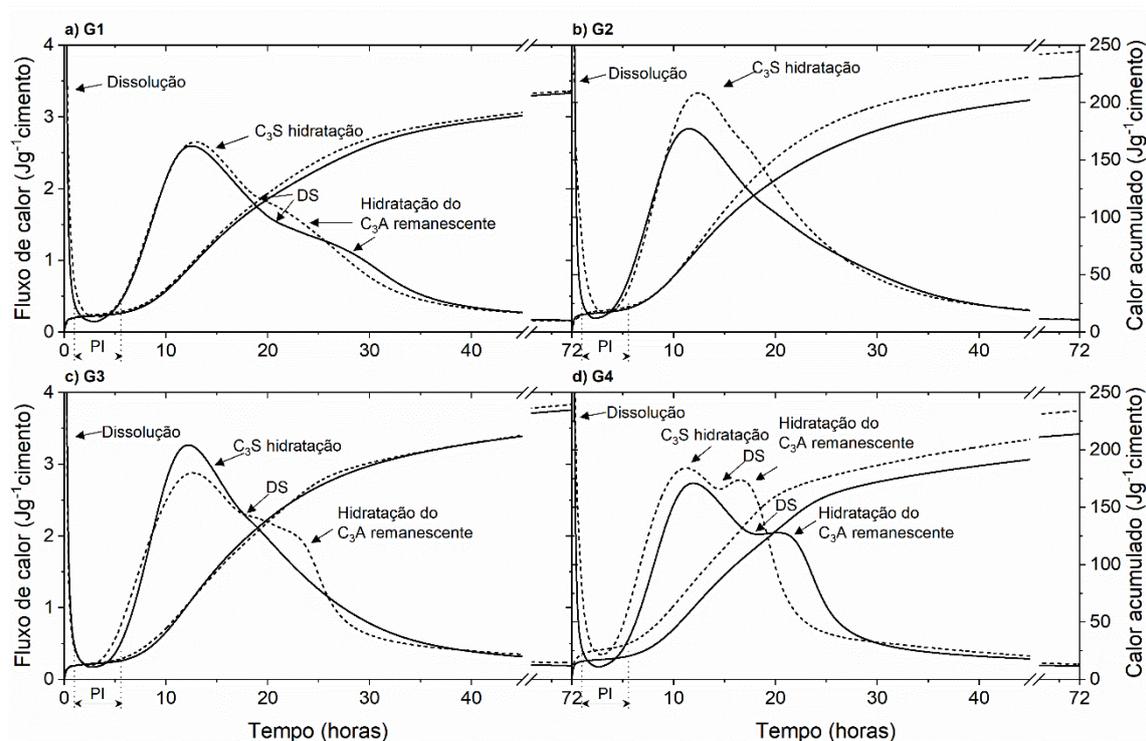
A banda em 1083 observada na amostra G4S, está associada a existência de sílica polimerizada (Ylmén *et al.*, 2009). Que, por sua vez, está indica a pré-hidratação do clínquer. Um estudo que avaliou os primeiros instantes de hidratação de uma pasta de cimento Portland também identificou essa banda e relacionou com a presença do C-S-H formado na primeira hora da hidratação, que é formado por sílica polimerizada e íons de cálcio com água incorporada (Ylmén *et al.*, 2009). O fato dessa banda ter aparecido apenas no G4S indica que esta amostra ficou mais tempo exposta a umidade do ambiente.

5.1.2 Hidratação das pastas

5.1.2.1 Calorimetria isotérmica

As curvas de fluxo de calor e calor acumulado das pastas de cimento Classe G são apresentadas na Figura 38.

Figura 38. Curvas de fluxo de calor e curvas de calor acumulado das pastas dos cimentos Portland Classe G produzidos, durante as primeiras 72 horas de hidratação. (a) G1 (b) G2 (c) G3 (d) G4. Amostras sem SFCC (linhas sólidas) e com SFCC (linhas tracejadas). DS: Depleção de sulfatos. PI: período de indução.



Os principais eventos associados à hidratação que podem ser identificados por esta técnica são indicados na Tabela 16.

Nota-se que todos os cimentos com SFCC apresentaram curvas de fluxo de calor distintas dos cimentos de referência, isso é explicado em virtude da influência do SFCC na composição mineralógica dos clínqueres. Observa-se semelhança entre as curvas de fluxo de calor dos cimentos G3 e G4, dosados para apresentar maior teor de C_3A (3%). Essas amostras apresentaram o ombro a esquerda ligado à hidratação dos aluminatos remanescentes mais evidentes do que nas amostras G1 e G2, isso é justificado, pois essas amostras foram dosadas para ter mais C_3A .

A formulação G1 foi a que apresentou maior semelhança entre o fluxo de calor dos cimentos com e sem SFCC. Isso reflete o observado na análise preliminar da composição mineralógica (Tabela 14), pois, os clínqueres apresentaram teores próximos de C_3S e C_3A , fases protagonistas das reações de hidratação nas primeiras horas (Andrade Neto; De la Torre; Kirchheim, 2021; Zunino; Scrivener, 2020). O pico correspondente à hidratação dos silicatos, aconteceu em torno de 15 horas nas amostras com e sem SFCC. Em ambas as curvas foi observado um ombro suave formado após esse pico correspondente à retomada da hidratação dos aluminatos após a depleção de sulfatos na pasta (Andrade Neto *et al.*, 2022a) o que indica que as curvas estão adequadamente sulfatadas, pois a reação do C_3S , fase responsável pela formação do C-S-H nas primeiras horas, foi priorizada (Adu-Amankwah *et al.*, 2018; Andrade Neto; De la Torre; Kirchheim, 2021). Também foi notado que o esgotamento de sulfatos aconteceu primeiro na amostra G1S em relação a G1R. Apesar dos teores de C_3A nos clínqueres G1R e G1S, serem semelhantes (2,31 e 2,32%), o clínquer com SFCC possui 1,4% de C_4AF a mais do que o G1R, resultando em um maior teor de aluminatos e, conseqüentemente, maior demanda por sulfatos (Andrade Neto; De la Torre; Kirchheim, 2021; Andrade Neto *et al.*, 2022a).

Na formulação G2, formulados para ter o mínimo de C_3A e o máximo de C_3S , destaca-se o fato do cimento com SFCC apresentar retardo no início do período de indução, que corresponde ao período de menores taxas de fluxo de calor. Nota-se que o pico correspondente à hidratação dos silicatos, com ponto máximo de 10 a 15 horas, apareceu com maior intensidade no cimento com SFCC. Isso pode ser explicado devido ao maior teor de C_3S_{total} no cimento G2S. Outra hipótese é a sobreposição dos picos de hidratação do C_3S e a retomada da hidratação dos aluminatos remanescentes. A simultaneidade desses eventos deve ser evitada, pois pode haver a competição pelos íons de cálcio durante a formação dos produtos de hidratação,

comprometendo a formação do C-S-H (Adu-Amankwah *et al.*, 2018; Andrade Neto; De la Torre; Kirchheim, 2021; Zunino; Scrivener, 2020). Diferente dos cimentos Portland convencionais, nos cimentos classe G, mesmo estando adequadamente sulfatados, é comum a ausência do ombro associado à hidratação do C_3A remanescente (Andreão *et al.*, 2020; Cordeiro; Kurtis, 2017; Pang *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2010). Isto ocorre, pois, o teor de C_3A nestes cimentos é limitado pela norma a 3%. Os clínqueres G2R e G2S tiveram 2,34 e 2,31% de C_3A , respectivamente. Dada a alta reatividade desta fase, ela pode reagir completamente nos primeiros instantes e por isso não restaria C_3A para reagir com a etringita após a depleção de sulfatos. O DRX dos cimentos confirma essa hipótese uma vez que estas amostras apresentaram baixos teores de C_3A .

Na formulação G3, destaca-se o fato de o G3S apresentar retomada mais rápida das reações após o período de indução, o que indica que esta formulação tem maior teor de C_3S , a principal fase responsável pelo fluxo de calor no período de aceleração (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021). Além disso, nota-se que diferente do G3R, o G3S apresentou o ombro de hidratação do C_3A remanescente. Considerando que o mesmo teor de sulfato foi adicionado a ambas as amostras, este comportamento indica que o teor de aluminatos presente na amostra G3R foi menor do que na amostra G3S, por isso não ocorreu o ombro de hidratação do C_3A remanescente. Isso foi confirmado pela quantificação de fases por DRX, em que G3R e G3S possuem 2,04 e 3,34% de C_3A , respectivamente (Tabela 14). No caso do G3S, nota-se que o cimento com SFCC está adequadamente sulfatado, pois a depleção de sulfatos ocorreu após o pico de hidratação dos silicatos, diferente do observado no cimento de referência. O comportamento destes cimentos é compatível com o observado em outros estudos de cimento Classe G (Andreão *et al.*, 2020; Flores *et al.*, 2017)

A análise das curvas de fluxos do G4 mostra que os cimentos com e sem SFCC estão adequadamente sulfatados, pois a depleção dos sulfatos ocorre após o pico de hidratação dos silicatos. No cimento G4S, nota-se o adiamento do início do período de indução e o adiantamento do pico de hidratação dos silicatos, em relação à curva do cimento de referência. A análise da composição mineralógica destes cimentos indicou que o total de C_3S e aluminatos dos clínqueres G4R e G4S foram próximos, contudo, o cimento G4S tem proporcionalmente mais C_3A do que o G4R, isto pode

explicar o adiantamento do pico de hidratação dos silicatos, pois o calor liberado durante a hidratação de C_3A pode acelerar a hidratação do C_3S (Hewlett; Liska, 2019). Outro fator a ser considerado ao analisar a cinética das reações é a influência do ACn e dos elementos minoritários no sistema. A presença de elementos minoritários no sistema pode afetar a dissolução dos clínqueres e influenciar na cinética da hidratação (Xu *et al.*, 2023).

A Tabela 16 indica os parâmetros relacionados à cinética de hidratação como fim e tempo de pega, tempo de indução e calor acumulado calculados a partir das curvas de calor. As amostras G1 e G2 com SFCC tiveram tempo de pega próximos, isso pode ser justificado pela similaridade entre os teores de C_3A e C_3S das amostras com e sem SFCC para cada grupo. Para as amostras G3S e G4S tiveram uma redução de 25,0 e 31,5%, respectivamente, em relação ao tempo de pega das suas respectivas referências G3R e G4R, o que pode estar relacionado com o maior teor de C_3A nas amostras com SFCC (Tabela 14).

Tabela 16. Parâmetros de hidratação obtidos a partir da calorimetria isotérmica das pastas de cimento Portland Classe G.

Parâmetros	G1R	G1S	G2R	G2S	G3R	G3S	G4R	G4S
Fim do tempo de indução (h)	2,97	3,32	2,25	3,40	2,64	2,59	2,65	2,94
Fim de pega (h)	8,60	8,07	7,34	8,03	8,27	6,81	7,95	6,57
Tempo de pega (h)	5,63	4,75	5,08	4,64	5,63	4,22	5,30	3,63
Duração do período de indução (h)	4,43	4,28	3,82	3,66	4,60	3,57	4,25	2,83
Máx fluxo de calor (mW/g cimento)	2,60	2,65	2,84	3,33	3,27	2,88	2,74	2,95
Calor acumulado 24 h(J/g cimento)	126,09	134,45	140,29	164,18	153,35	155,76	141,41	156,00
Calor acumulado 48 h(J/g cimento)	180,39	183,84	191,81	214,30	205,12	205,49	180,55	194,56
Calor acumulado 72 h(J/g cimento)	197,33	200,07	209,91	233,32	224,74	228,95	199,79	216,43

A aceleração do processo de hidratação é verificada tanto no fluxo máximo de calor quanto no calor total acumulado após 24h, que apresentaram valores superiores para os cimentos com SFCC coprocessado. No entanto, as amostras G1 e G3 tendem a atingir calor de hidratação semelhantes a partir de 48 horas, indicando variações de no máximo 1,9% entre as amostras com e sem SFCC. Já para as amostras G2 e G4, o calor acumulado após 72 horas para as amostras com SFCC chegam a ser superiores às suas respectivas de referência, em até 11,2 e 8,3%, respectivamente.

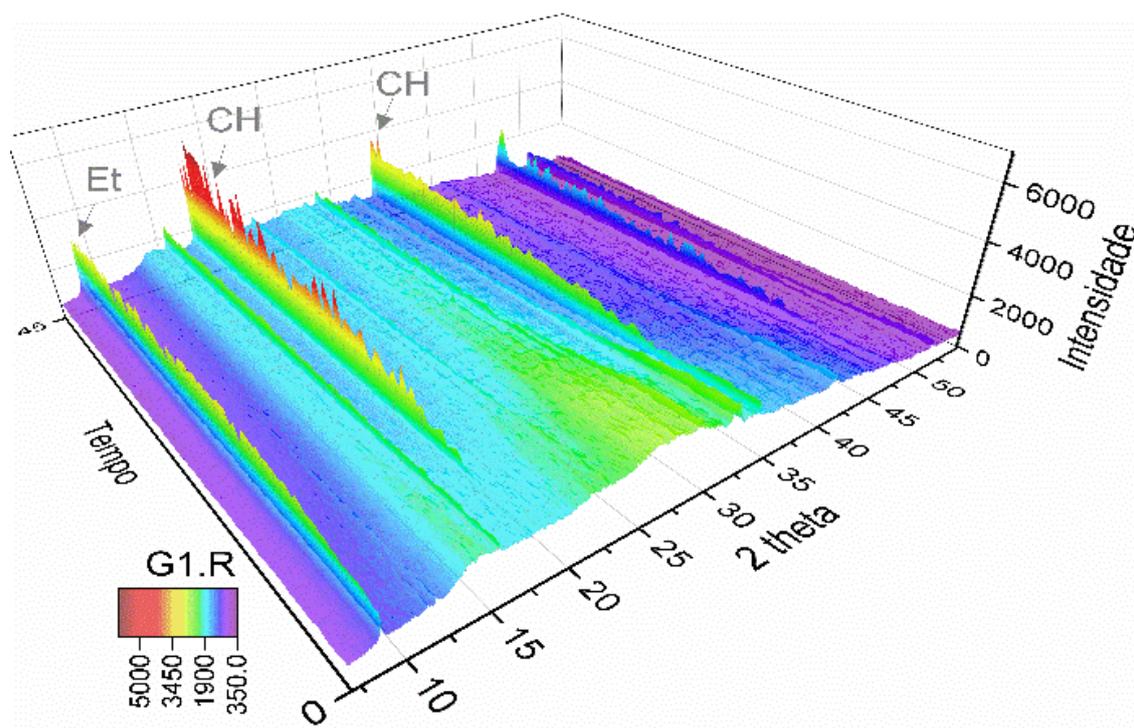
Além das fases cristalinas identificadas, é importante considerar o possível efeito das fases amorfas ou cristalinas não identificadas (ACn) na cinética de hidratação, visto que foram identificados valores de ACn de 11,85 a 19,42%. Além do ACn, o

possível efeito dos elementos minoritários na dissolução das fases em cada um dos clínqueres produzidos ainda precisa ser mais bem estudado. Uma vez que, estudos mostram que elementos minoritários podem afetar a dissolução das fases e influenciar na cinética da hidratação (Xu *et al.*, 2023).

5.1.2.2 Difratometria de raio X in situ

A Figura 39 mostra os difratogramas da amostra G1R, coletados ao longo de 45 horas, como exemplo dos resultados do DRX *in-situ* do cimento Portland Classe G, os demais estão no Apêndice D. Em todos os difratogramas foi observado um halo em 2θ próximo a 15° devido ao filme Kapton utilizado durante o ensaio (de Matos *et al.*, 2022).

Figura 39. DRX in situ cimento Portland classe G durante 48 horas de hidratação.



A análise dos difratogramas coletados revelou que os clínqueres classe G produzidos possuem comportamentos distintos durante as primeiras 45 horas de hidratação (Figura 39).

A partir destes resultados foi feita uma análise qualitativa do consumo das fases anidras e formação de fases hidratadas ao longo do processo de hidratação utilizando a intensidade dos picos referentes a difração das fases. Para cada amostra foram selecionados os picos mais isolados de cada fase, conforme Tabela 17. A evolução

dessas fases a partir das intensidades foi analisada junto às curvas de fluxo de calor durante 45 horas de hidratação.

Tabela 17. Picos selecionados para as principais fases em cada amostra.

Fase	Símbolo	$2\theta^{**}$							
		G1R	G1S	G2R	G2S	G3R	G3S	G4R	G4S
Etringita	Ett	8,89*	15,75	15,60	15,74	15,74	15,74	15,69	15,59
Portlandita	CH	33,85	34,0	33,87	34,02	33,99	34,02	33,97	33,92
Gipsita	Gip	11,39	11,71	11,49	11,56	11,68	11,56	11,56	11,46
C ₄ AF	C4AF	11,93	12,23	11,98	12,06	12,08	12,06	12,03	11,91
C ₃ A+C ₄ AF	Alm	33,48	33,43	33,25	33,25	33,25	33,25	33,23	33,13
C ₂ S	C2S	40,99	41,04	41,07	41,10	41,12	41,19	41,10	41,00
C ₃ S***	C3S	51,42	51,65	51,55	51,58	51,55	51,58	51,52	51,48

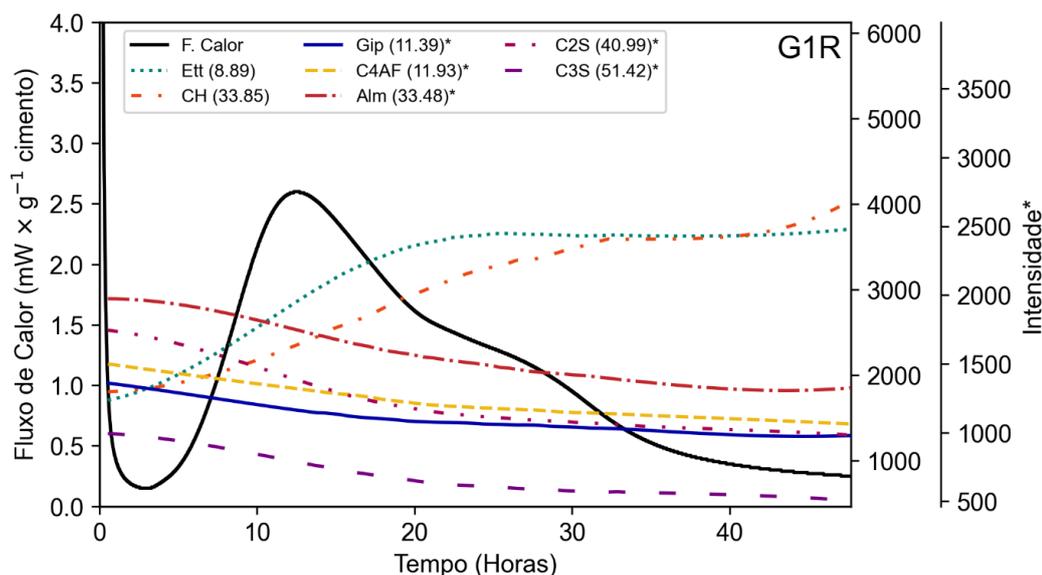
*No G1R, 2θ igual a 8,89 foi o mais adequado para observar a etringita.

** Os pequenos desvios na posição dos picos se devem a interferência do filme Kapton.

*** Apesar da baixa intensidade é o pico mais isolado do C₃S em pastas.

A Figura 40 mostra a evolução da intensidade dos picos e a curva de calor ao longo de 45 horas de hidratação da amostra G1R.

Figura 40. Curva de calor e intensidade dos picos de difração referente às fases cristalinas majoritárias durante o DRX *in situ* do cimento G1R. Ett: Etringita, CH: Ca(OH)₂, Gip: Gipsita, Alm (C₃A+C₄AF), C₂S: C₂S, C₃S: C₃S.

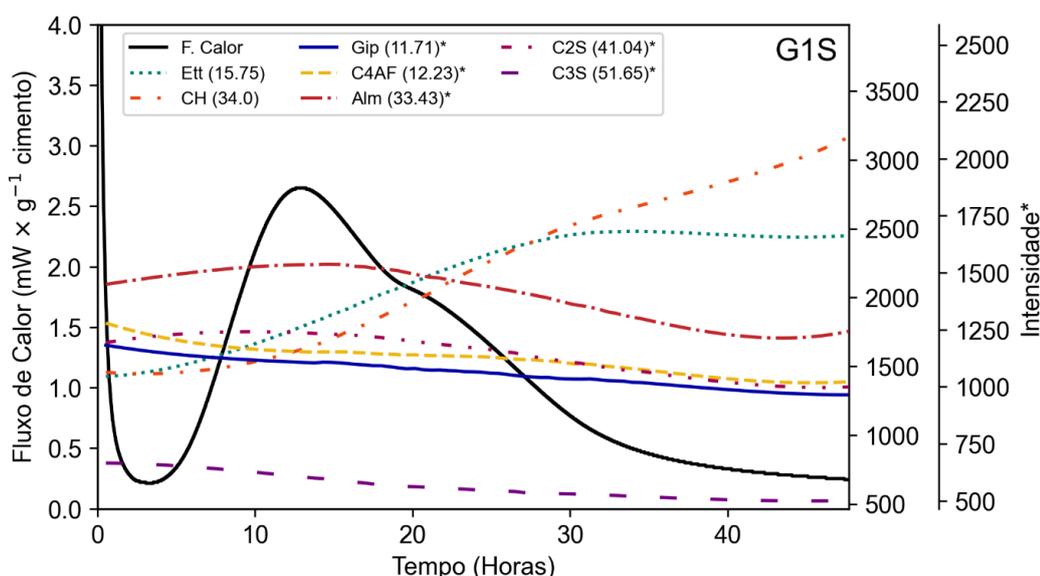


Com relação aos aluminatos, foi observado o aumento gradativo da intensidade do pico de etringita até 23 horas na amostra G1R, seguido de um período de estabilidade até o fim do período analisado (Figura 40). A formação da etringita está associada ao consumo da gipsita e dos aluminatos no sistema, como observado a partir da redução da intensidade dos picos referentes a essas duas fases no mesmo período. A comparação com a curva de calor indicou que o começo da estabilidade da etringita coincide com o surgimento do ombro ligado à reidratação dos aluminatos. A estabilização na intensidade da etringita, diante da redução dos aluminatos indicou

a provável formação das fases AFm, que não foram utilizadas no estudo em virtude de sua baixa cristalinidade (Montes *et al.*, 2018), dificultando sua identificação por DRX. A Figura 40, confirma que o pico principal da curva de fluxo de calor está principalmente associado à hidratação dos silicatos de cálcio (C₃S e C₂S), pois, nessa faixa, foi observada a redução da intensidade dos picos de silicatos e o aumento do pico de portlandita. O outro produto de hidratação dessas reações, o C-S-H, possui baixa cristalinidade e não foi visualizado nos difratogramas.

A Figura 41 indica que na amostra G1S, a intensidade do pico de portlandita se mantém constante no período de indução, comportamento esperado, visto que este período é caracterizado pela baixa liberação de calor decorrente da reação de hidratação (Hewlett; Liska, 2019). Em seguida, no período de aceleração, observou-se o avanço do calor associado à diminuição da intensidade do C₃S e ao aumento da portlandita. Com relação aos aluminatos, diferentemente da amostra de referência, notou-se que o consumo destes só aconteceu de forma mais expressiva após o pico da curva de fluxo de calor associado a formação dos silicatos.

Figura 41 Curva de calor e intensidade dos picos de difração referente às fases cristalinas majoritárias durante o DRX *in situ* do cimento G1S. Ett: Etringita, CH: Ca(OH)₂, Gip: Gipsita, Alm (C₃A+C₄AF), C2S: C₂S, C3S: C₃S.



A Figura 42 mostra a curva de fluxo de calor e a intensidade dos picos das principais fases da amostra G2R. Observou-se uma redução na intensidade do pico de C₃S acompanhada no aumento da intensidade da portlandita. Confirmando que o pico principal da calorimetria está sobretudo associado à hidratação dos silicatos

(Andrade Neto *et al.*, 2022b; Zunino; Scrivener, 2020). Além disso, no mesmo período, a redução na intensidade dos picos do C_4AF e dos aluminatos, simultânea ao aumento do pico da etringita, confirmou a hipótese de que as reações de hidratação dos silicatos e aluminatos ocorreram ao mesmo tempo neste sistema.

Figura 42. Curva de calor e intensidade dos picos de difração referente às fases cristalinas majoritárias durante o DRX *in situ* do cimento G2R. Ett: Etringita, CH: $Ca(OH)_2$, Gip: Gipsita, Alm (C_3A+C_4AF), C2S: C_2S , C3S: C_3S .

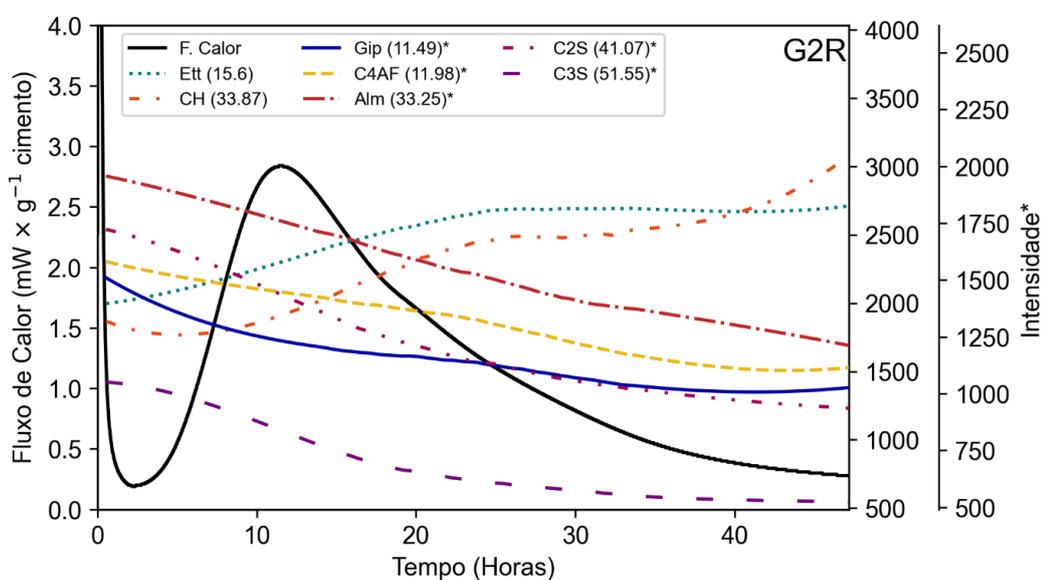
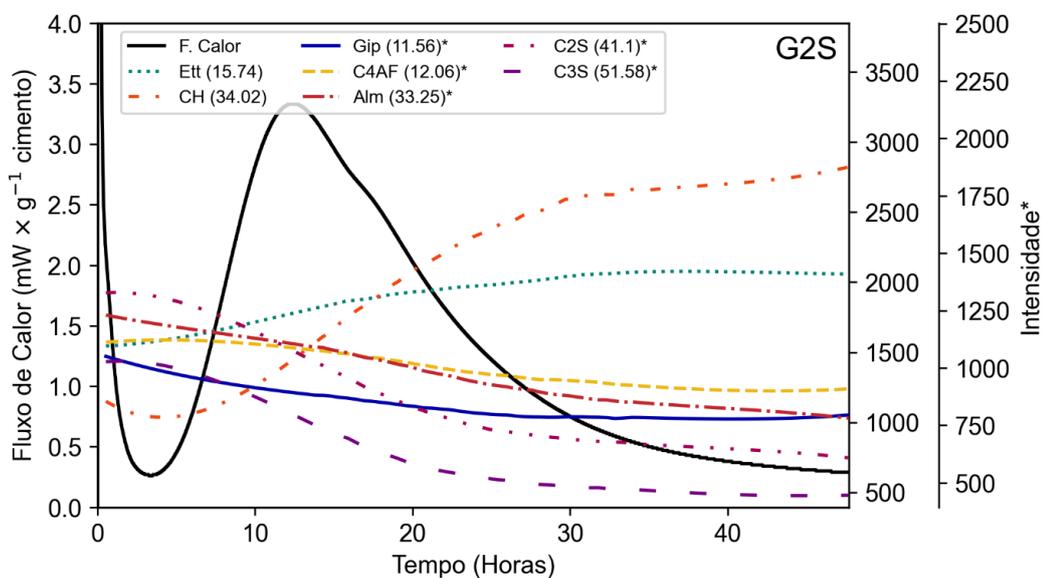


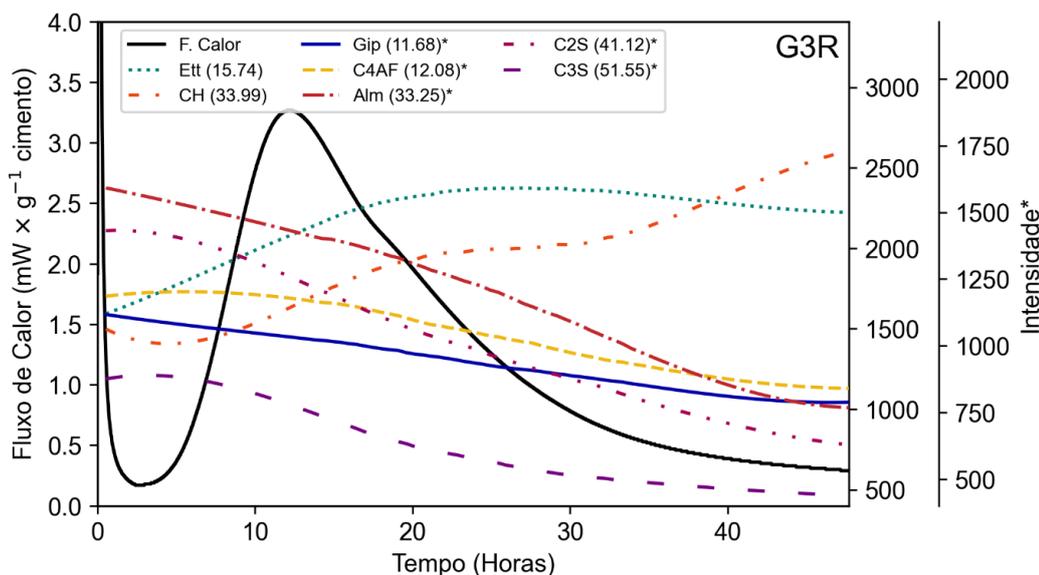
Figura 43. Curva de calor e intensidade dos picos de difração referente às fases cristalinas majoritárias durante o DRX *in situ* do cimento G2S. Ett: Etringita, CH: $Ca(OH)_2$, Gip: Gipsita, Alm (C_3A+C_4AF), C2S: C_2S , C3S: C_3S .



A Figura 43 mostra que para o G2S, assim como para a amostra de referência, o pico da curva de fluxo de calor centrado em 12 horas está principalmente associado à hidratação dos silicatos e dos aluminatos, pois ocorre a redução da intensidade dos picos dessas fases associada ao aumento da intensidade dos produtos hidratados (Ett e CH).

A Figura 44 apresenta os resultados para a amostra C3R e, assim como observado para as pastas G2R e G2S, o pico de fluxo de calor centrado em 12 horas está principalmente associado à hidratação dos silicatos.

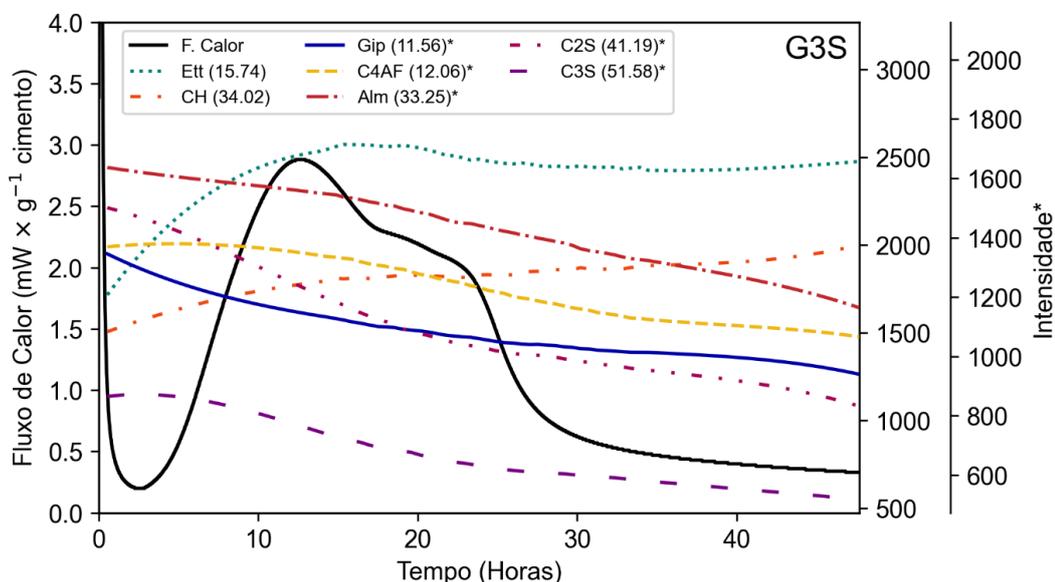
Figura 44. Curva de calor e intensidade dos picos de difração referente às fases cristalinas majoritárias durante o DRX *in situ* do cimento G3R. Ett: Etringita, CH: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Gip: Gipsita, Alm ($\text{C}_3\text{A}+\text{C}_4\text{AF}$), C2S: C_2S , C3S: C_3S .



Conforme esperado, no período de indução foi observada a estabilidade na intensidade dos silicatos de cálcio (C_2S e C_3S). O decréscimo da intensidade do pico dessas fases só começou a ser observada com o início do período de aceleração, quando corre também o aumento da intensidade do produto de hidratação e da portlandita. Com relação aos aluminatos, nota-se que a intensidade dos picos referentes a essas fases decaiu durante todo o período analisado e mais acentuadamente após 20 horas de hidratação, o que explica o alargamento do pico do fluxo de calor decorrente da hidratação dos aluminatos.

A Figura 45 evidenciou a diferença observada entre as pastas do grupo G3 com e sem SFCC. Notou-se para G3S que a dissolução dos silicatos e a formação do CH ocorreram de forma semelhante ao observado pela amostra de G3R.

Figura 45. Curva de calor e intensidade dos picos de difração referente às fases cristalinas majoritárias durante o DRX *in situ* do cimento G3S. Ett: Etringita, CH: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Gip: Gipsita, Alm ($\text{C}_3\text{A}+\text{C}_4\text{AF}$), C2S: C_2S , C3S: C_3S .



A principal distinção entre os dois sistemas decorreu a partir do comportamento dos picos dos aluminatos. Analisando a curva da etringita, notou-se uma redução na intensidade do seu pico concomitantemente associada à redução nas intensidades das curvas de C_4AF e aluminatos, na região do ombro visualizado na curva de fluxo de calor. Isso confirma a hipótese de que, com a redução do teor de sulfato no sistema, os aluminatos remanescentes se combinam com a etringita formando fases AFm (devido à baixa cristalinidade, essas fases não são visualizadas por DRX).

A Figura 46 mostra as curvas de intensidade das fases presentes na pasta G4R e a curva do fluxo de calor ao longo de 45 horas de hidratação da mesma amostra. Nesse sistema, nota-se a redução da intensidade dos picos dos silicatos paralelamente ao aumento da intensidade do pico de CH, confirmando que o primeiro pico da curva do fluxo de calor, está principalmente associado à hidratação dos silicatos. O início do ombro na curva de calor, coincide com o início da estabilização na curva de intensidade da etringita. A continuidade do consumo dos aluminatos, representado pela redução da intensidade dos picos referentes a essas fases, sem o incremento na intensidade do pico da etringita, pressupõe a formação de outros produtos de hidratação não identificados por essa técnica, possivelmente pela baixa cristalinidade.

Figura 46. Curva de calor e intensidade dos picos de difração referente às fases cristalinas majoritárias durante o DRX *in situ* do cimento G4R. Ett: Etringita, CH: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Gip: Gipsita, Alm ($\text{C}_3\text{A}+\text{C}_4\text{AF}$), C2S: C_2S , C3S: C_3S .

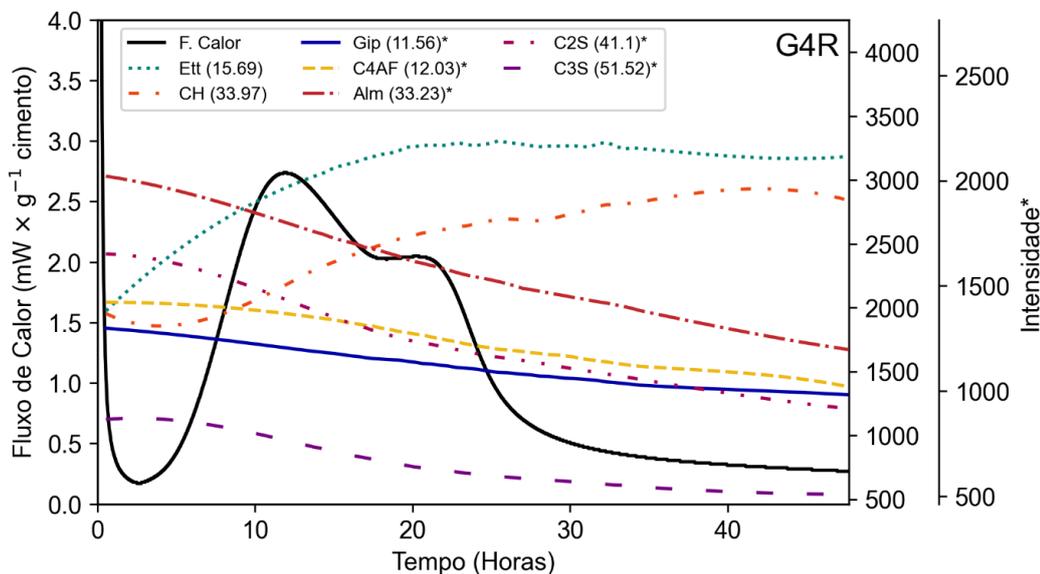
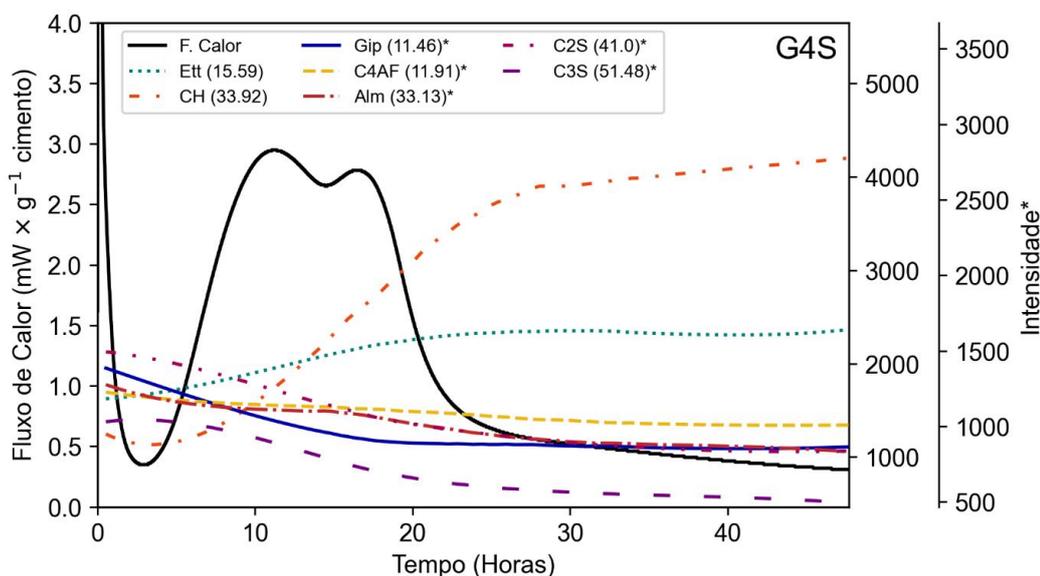


Figura 47. Curva de calor e intensidade dos picos de difração referente às fases cristalinas majoritárias durante o DRX *in situ* do cimento G4S. Ett: Etringita, CH: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Gip: Gipsita, Alm ($\text{C}_3\text{A}+\text{C}_4\text{AF}$), C2S: C_2S , C3S: C_3S .



A Figura 47 mostra as curvas de intensidade das fases presentes na pasta G4S e a curva de fluxo de calor ao longo de 45 horas de hidratação. Conforme esperado, foi observado o aumento na intensidade do CH com o fim do período de indução, associado à redução na intensidade dos silicatos.

5.1.2.3 Análises termogravimétrica e termogravimétrica diferencial (TG/DTG)

As perdas de massa e as derivadas das curvas de perda de massa em função da temperatura (DTG) das pastas de cimento Portland classe G com três e 28 dias de hidratação estão apresentadas nas Figura 48 e Figura 49, respectivamente.

Figura 48. Curvas de TG e DTG das pastas de cimento Portland Classe G com três dias de hidratação.

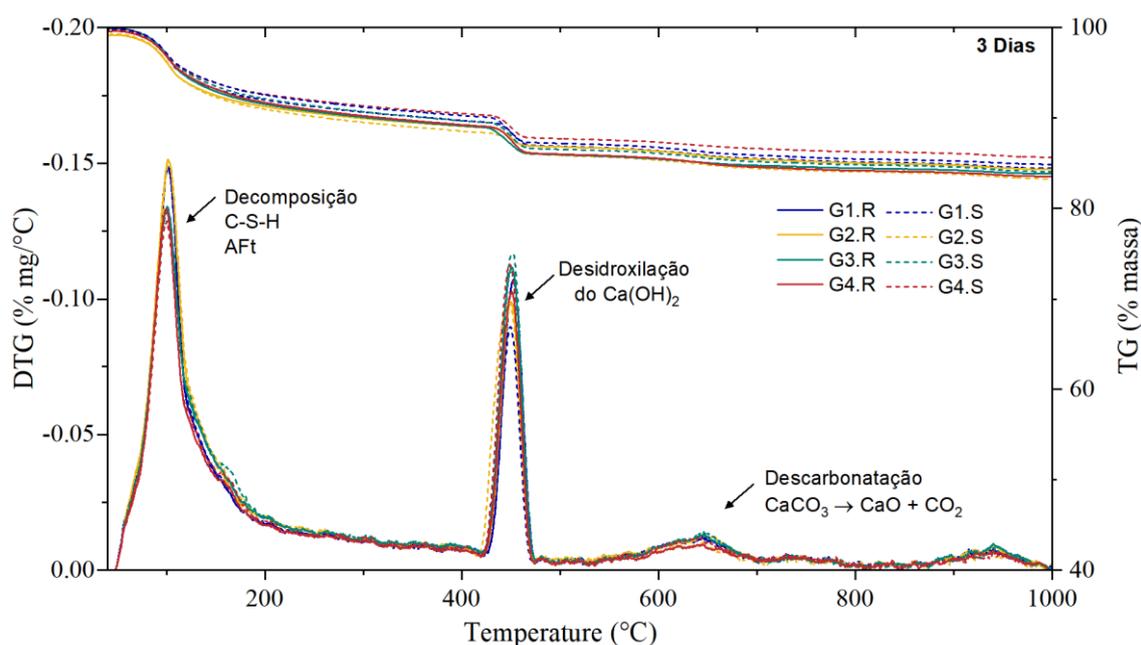
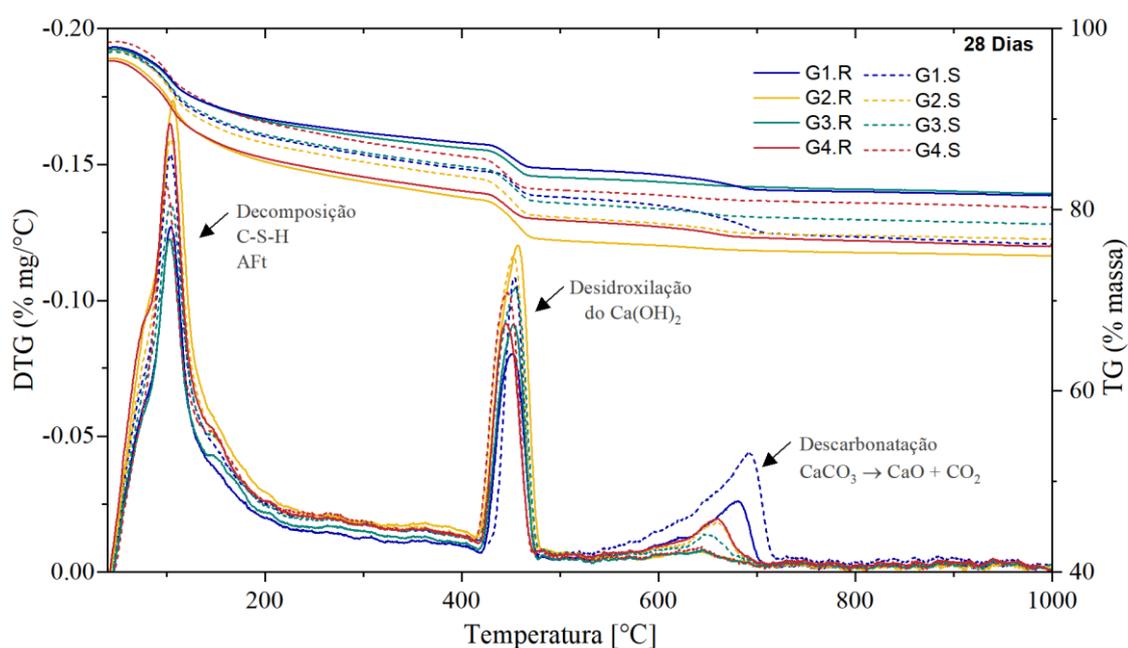


Figura 49. Curvas de TG e DTG das pastas de cimento Portland Classe G com 28 dias de hidratação.



Na Figura 48, analisando as curvas de DTG com três dias de hidratação, as pastas dos cimentos produzidos tiveram comportamento similares. Com o avanço da hidratação, na idade de 28 dias, ficou mais evidente as variações entre os tipos de cimento (Figura 49). Nas duas idades foram observados três picos associados a decomposição das principais fases presentes no cimento Portland: ~ 40 a 280°C (C-S-H, etringita, AFm, gipsita), $\sim 410^\circ\text{C}$ a 481°C ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e de $\sim 550^\circ\text{C}$ a 800°C (CaCO_3) (Ramachandran *et al.*, 2002-; Scrivener; Snellings; Lothenbach, 2018).

Na região do primeiro pico (40 a 280°C), com 3 dias, notou-se que as pastas dos cimentos G1 e G2 (menores teores de C_3A) apresentaram picos mais alongados do que as pastas G3 e G4 (maiores teores de C_3A). As curvas de DTG com e sem SFCC estão sobrepostas indicando que o SFCC teve pouca influência nas fases hidratadas formadas com 3 dias que se decompõe nessa região. Observa-se um ombro discreto (~ 140 a 200°C) nas pastas G3S e G4S, este ombro pode estar relacionado a decomposição de fases AFm (monocarboaluminato, stralingita), e hemidrato (140° a 150°C) (Ramachandran *et al.*, 2002-). Aos 28 dias, em todas as amostras, notou-se uma mudança no formato do primeiro pico (~ 40 a 280°C) com o surgimento de um ombro à esquerda, centrado em 78°C . Uma hipótese é que a ocorrência deste ombro está associada à decomposição do C-S-H ($\text{C}_{1,5}\text{SH}_2$), uma vez que, o perfil do pico de decomposição do C-S-H pode variar de acordo com a relação Ca/Si, visto que o $\text{C}_{1,5}\text{SH}_2$ se decompõe mais à esquerda do que o $\text{CSH}_{1,5}$ (Ramachandran *et al.*, 2002-; Scrivener; Snellings; Lothenbach, 2018). Comparando as amostras de referência, o ombro foi maior em G4R e G2R e mais suave em G1R e G3R. As amostras com SFCC G1S e G3S apresentaram ombros maiores e as G2S e G4S menores do que as suas respectivas de referência. A mesma tendência foi observada na intensidade do pico centrado em 100°C . Sendo que, as maiores diferenças entre as pastas de referência e contendo SFCC foram notadas nas amostras G1 e G4.

O segundo pico no DTG, entre ~ 410 a 480°C , corresponde majoritariamente à desidroxilação da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), com a contribuição da desidroxilação do C-S-H remanescente que pode incrementar a base do pico (Ramachandran *et al.*, 2002-; Scrivener; Snellings; Lothenbach, 2018). Com 3 dias de hidratação a intensidade desse pico nas amostras com e sem SFCC foram próximas, mas com 28 dias nas amostras SFCC as intensidades foram maiores do que nas correspondentes de referência, exceto a G2. A presença do terceiro pico na DTG, após $\sim 500^\circ\text{C}$, indica que

parte do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presentes na pasta foi consumido por uma reação prévia de carbonatação, liberando H_2O e formando carbonato de cálcio (CaCO_3) que se decompõe a partir de 550°C (Ramachandran *et al.*, 2002-).

A Tabela 18 apresenta a quantificação das perdas de massa em cada pico em base a massa inicial da amostra e da massa calcinada. O primeiro pico é multifásico, por isso, a perda de massa foi apresentada para fornecer uma noção do teor dessas fases presente em cada amostra. Já as perdas de massa em base a massa calcinada do segundo e do terceiro pico foram utilizadas para calcular os teores de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 associados às perdas de H_2O e CO_2 , respectivamente.

Tabela 18. Quantificação de fases por TG das pastas de cimento G com 3 e 28 dias de hidratação.

	Massa (g)	G1R	G1S	G2R	G2S	G3R	G3S	G4R	G4S
3 dias	A _{QC} (100g) - até 600°C	10,73	10,78	11,67	11,55	10,97	11,49	9,86	10,38
	A _L (100g)	21,25	21,19	20,31	20,43	21,00	20,48	22,11	21,59
	Até 280°C (mi)	9,11	9,83	10,24	9,69	9,07	9,51	8,44	8,55
	Até 280°C (mc)	10,8	11,7	12,3	11,6	10,8	11,4	9,9	10,1
	410-481°C (mi)	2,71	2,14	2,52	3,04	3,01	3,09	2,65	2,95
	410-481°C (mc)	3,21	2,54	3,03	3,63	3,58	3,70	3,09	3,48
	Ca(OH)₂	13,2	10,4	12,4	14,9	14,7	15,2	12,7	14,3
	550 – 800°C(mi)	1,81	1,84	1,9	1,57	1,76	1,89	1,49	1,78
	550– 800°C(mc)	2,14	2,18	2,28	1,87	2,09	2,26	1,74	2,10
	CaCO ₃	4,87	4,96	5,18	4,26	4,76	5,14	3,95	4,77
	CH _{cc}	3,61	3,67	3,84	3,15	3,52	3,80	2,93	3,53
	CH_{Total}	16,80	14,10	16,27	18,05	18,24	19,01	15,64	17,81
28 dias	A _{QC} (100g)	13,06	16,49	21,39	18,63	13,83	16,90	19,03	15,31
	A _L (100g)	18,91	15,48	10,58	13,34	18,14	15,07	12,94	16,66
	Até 280°C (mi)	11,21	13,57	16,51	14,35	11,59	13,31	16	12,13
	Até 280°C (mc)	13,7	17,8	22,0	18,7	14,2	17,0	21,1	15,1
	410-481°C (mi)	2,71	2,85	4,45	4,22	3,04	3,78	2,98	3,52
	410-481°C (mc)	3,32	3,74	5,94	5,50	3,72	4,82	3,92	4,38
	Ca(OH)₂	13,7	15,4	24,4	22,6	15,3	19,8	16,1	18,0
	550 – 800°C(mi)	2,61	4,53	1,5	2,16	1,4	1,98	2,38	1,51
	550– 800°C(mc)	3,20	5,94	2,00	2,81	1,71	2,52	3,13	1,88
	CaCO ₃	7,27	13,51	4,55	6,39	3,89	5,74	7,12	4,27
	CH _{cc}	5,38	10,00	3,37	4,73	2,88	4,25	5,27	3,16
	CH_{Total}	19,04	25,37	27,78	27,33	18,16	24,06	21,40	21,19

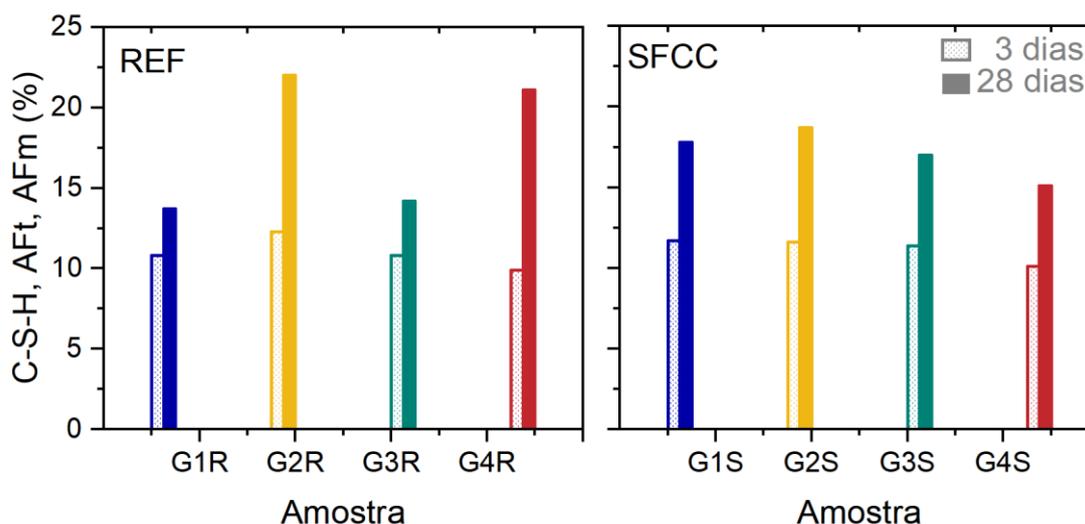
(mi) em base à massa inicial da amostra.
(mc) em base à massa calcinada da amostra à 1000°C.
Relação a/c= 0,47, em 100g de pasta tem: 68,03g de cimento e 31,97g de água.
*CH_{cc} é a massa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consumida para formar o CaCO_3 .
**Razão entre a água combinada e água total adicionada em 100g de pasta (31,97g).

Além disso, a Tabela 18 mostra a estimativa da água teoricamente combinada em 100g de pasta (A_{QC} (100g)) com 3 e 28 dias de hidratação. A determinação A_{QC} com três dias de hidratação, corrobora com o calor de hidratação acumulado até 72 horas o observado por calorimetria, conforme Tabela 17. As pastas do grupo G1 com e sem

SFCC apresentaram teores equivalentes de A_{QC} e conseqüentemente de calor acumulado. O mesmo comportamento foi verificado para as pastas do grupo G2. Já as pastas dos grupos G3 e G4 com SFCC, apresentaram A_{QC} expressivamente maior do que as suas respectivas de referência. Esta maior água quimicamente combinada reflete na maior liberação de calor de hidratação no período de 72 horas, confirmando o observado por calorimetria. Este resultado confirma a maior reatividade dos clínqueres G3 e G4 com SFCC observada na calorimetria.

A Figura 50 apresenta a perda de massa referente ao primeiro pico (até 280°C) para cada amostra, possibilitando a análise da evolução do teor das fases em C-S-H, etringita, AFm, gipsita nas duas idades avaliadas. Para mitigar o efeito da carbonatação verificada na Tabela 18, a massa de $Ca(OH)_2$ teoricamente consumida e a massa da $Ca(OH)_2$ calculada diretamente pelo TG são apresentadas em barras sobrepostas na Figura 51.

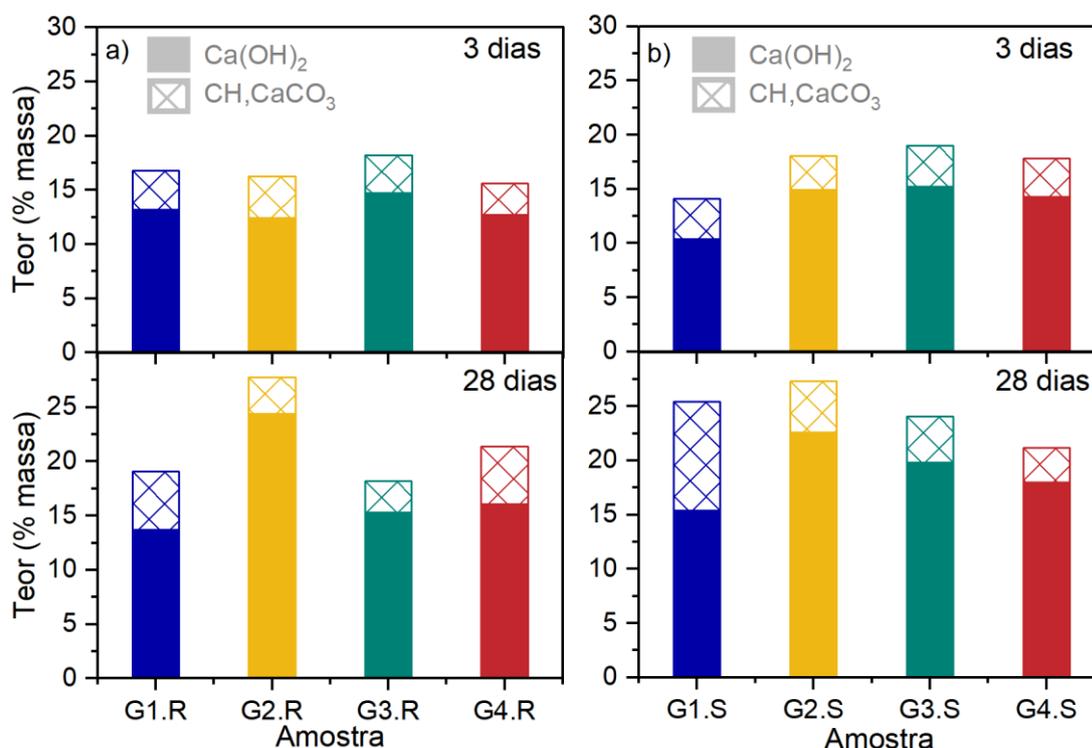
Figura 50. Perda de massa até 280°C, correspondente a decomposição das fases C-S-H, AFt e AFm.



Com três dias de hidratação nota-se que a pasta G1 com SFCC (G1S) apresentou maior perda de massa referente a decomposição das fases (C-S-H, etringita, AFm, gipsita) do que a pasta G1R (Figura 50). No entanto, ao analisar o teor de $Ca(OH)_2$, mesmo considerando a portlandita ($Ca(OH)_2$) teoricamente perdida por carbonatação, foi observado que a pasta com SFCC possui menos portlandita do que a pasta de referência com três dias (Figura 51). Visto que o $Ca(OH)_2$ e o C-S-H são produtos das mesmas reações de hidratação dos silicatos, este resultado indica que a maior perda de massa ATÉ 280°C na pasta com SFCC se deve, sobretudo, às

decomposições das fases AFt e AFm. Apesar dessas variações, o comportamento das pastas do grupo G1 com 3 dias foi semelhante.

Figura 51. Quantificação das fases $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CH, CaCO_3 teoricamente consumida por carbonatação com 3 e 28 dias. a) amostras de referência b) amostras com SFCC



Com 28 dias de hidratação, foi visto que a pasta G1 com SFCC apresentou tanto maior perda de massa até 280°C , quanto maior teor de portlandita quando comparado com a pasta G1R (Figura 51). Apesar da semelhança entre o teor de $\text{C}_3\text{S}_{\text{total}}$ e de aluminatos nos clínqueres G1 com e sem SFCC, as diferenças no comportamento dessas pastas podem estar associadas às variações mineralógicas, uma vez que o clínquer G1S estabilizou os polimorfos C_3S M1 e M3 e o G1R M1 e T3. Um estudo de fases puras mostrou que o triclinico T3 é mais reativo do que o M1 que é mais reativo do que o M3 (Stevula; Petrovic, 1981), sendo assim, o maior teor de portlandita na pasta G1R é justificado pela reatividade do C_3S T3. No entanto, com 28 dias, o aumento expressivo no teor de portlandita na pasta G1 com SFCC quando comparados com a pasta G1R, ainda precisa ser investigado. Uma hipótese é que a presença de elementos minoritários e de fases amorfas não identificadas (Kim; Hong, 2004; Xu *et al.*, 2023), aumenta a complexidade do sistema e pode ter interferido nas reações de hidratação e nos produtos hidratados formados. Lembrando que o clínquer de referência possui 19,12% de ACn.

A análise das pastas G2 com 3 dias de hidratação revelou que a pasta com SFCC (G2S) apresentou perda de massa referente a decomposição das fases (C-S-H, etringita, AFm, gipsita) menor que a amostra G2R (Figura 50). No entanto, ao analisar o teor de Ca(OH)_2 , mesmo considerando a portlandita teoricamente consumida por carbonatação, foi observado que a pasta com SFCC (G2S) possui mais portlandita do que a pasta de referência com três dias (Figura 51). O maior teor de portlandita, corrobora com a composição mineralógica desses clínqueres, uma vez que o clínquer G2 com SFCC (G2S) formou mais $\text{C}_3\text{S}_{\text{total}}$ do que o clínquer sem SFCC (G2R), conforme Tabela 14. Com 28 dias foi observado que, a pasta G2S apresentou menor perda de massa até 280°C do que a pasta de referência. Como o teor de portlandita nesta idade foi próximo, a menor perda de massa nessa faixa de temperatura indica a que a pasta com SFCC contém um menor teor de fases AFt e AFm do que a pasta de referência. Isto compatível com o que foi visto na análise de DRX, uma vez que, o clínquer G2 com SFCC possui o menor teor de aluminatos do que o G2R e as fases AFt e AFm são produtos da hidratação de aluminatos (Hewlett; Liska, 2019; Zhang *et al.*, 2018) (Tabela 14).

A análise das pastas do grupo G3 com 3 dias de hidratação mostrou que G3S e G3R perderam teores próximos de perda de massa até 280°C , referente a decomposição das fases C-S-H, AFt e AFm (Figura 50). Nesta idade, os teores de portlandita entre as amostras também foram próximos. Com 28 dias, foi observado que a amostra com SFCC apresentou maior perda de massa até 280°C e maior teor de portlandita total. Este comportamento é compatível com a composição mineralógica dos clínqueres (Tabela 14), visto que o clínquer G3S possui maior teor de $\text{C}_3\text{S}_{\text{total}}$ e de aluminatos do que o clínquer sem SFCC (G3R).

Foi observado que as pastas do grupo G4 com e sem SFCC apresentaram teores próximos de perda de massa até 280°C , referente a decomposição das fases C-S-H, AFt e AFm (Figura 50). O teor de portlandita com 3 e 28 dias nessas pastas também foram próximos. Este resultado é compatível com a composição mineralógica, visto que o teor de aluminatos e de C_3S total dos clínqueres G4R e G4S são próximos (Tabela 14). No entanto, diante da similaridade da composição mineralógica, a maior perda de massa aos 28 dias, referente a decomposição das fases C-S-H, AFt e AFm (Figura 50), na pasta de referência, indica que outros fatores podem ter interferido nas reações de hidratação. Assim como o clínquer G1R, o

clínquer G4S possui um alto teor de ACn (19,42%) e a influência dessa fase na hidratação ainda precisa ser mais bem estudada.

5.1.2.4 Difratometria de raio X

A Figura 52 mostra os difratogramas das pastas com 3 dias de hidratação.

Figura 52. Difratogramas das pastas de cimento G com 3 dias de hidratação. C-H: portlandita, AFt: etringita.

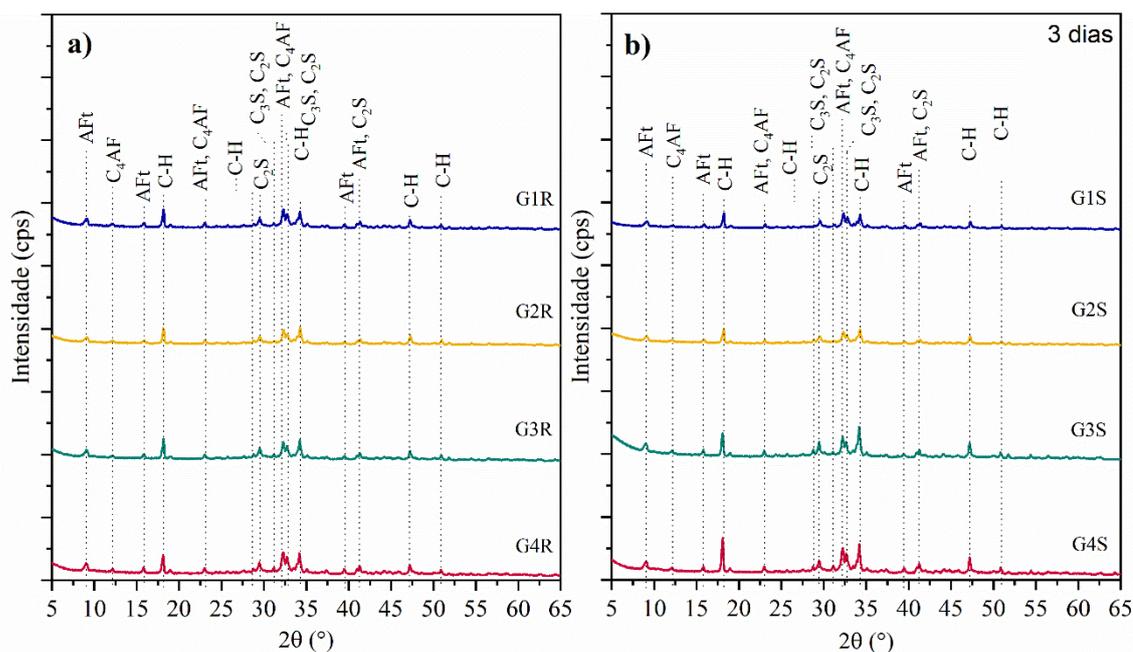
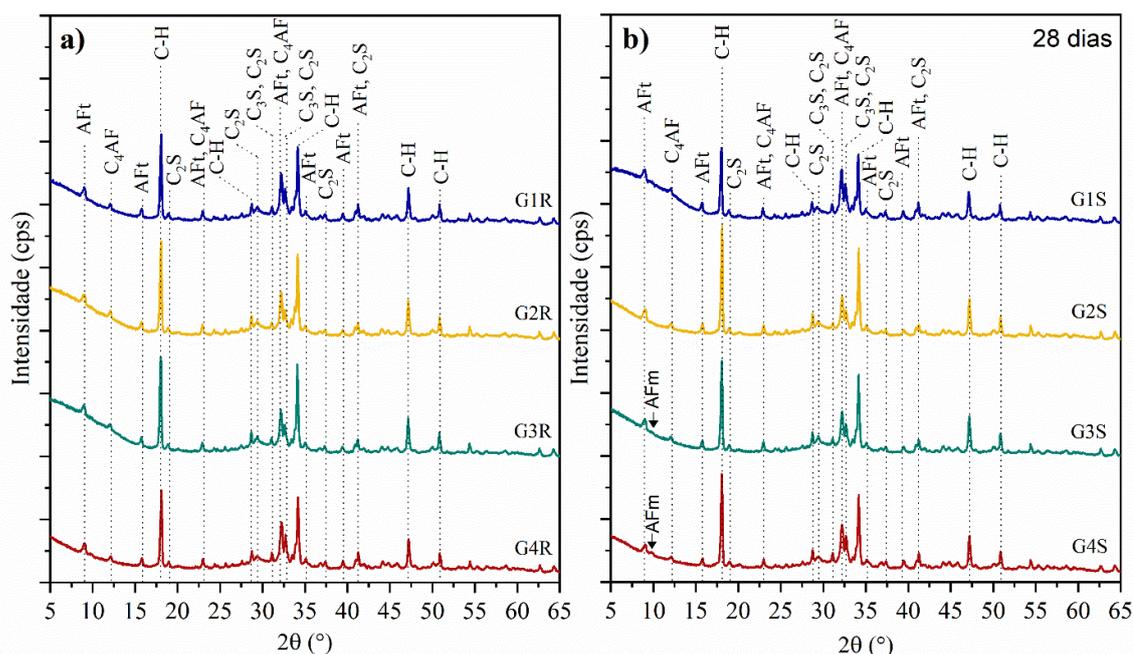


Figura 53. Difratograma das pastas de cimento G com 28 dias de hidratação. C-H: portlandita, AFt: etringita.



A análise da intensidade dos picos permitiu avaliar qualitativamente as fases presentes pastas com 3 e 28 dias de hidratação.

Com três dias de hidratação, a análise da intensidade do pico da portlandita em $2\theta = 47^\circ$, mostrou que a pasta G1R apresentou maior intensidade do que a pasta com SFCC, confirmando o observado por termogravimetria. Na mesma idade, as pastas G4S, G3S, apresentaram maior picos em $2\theta = 18^\circ$ com maior intensidade do que o observado nas pastas de referência. A maior intensidade dos picos indica a maior presença de portlandita, confirmando o observado por termogravimetria. No entanto, para melhor precisão dos resultados é necessário a análise quantitativa pelo método de Rietveld.

Com 28 dias de hidratação, nota-se que a pasta G1R, apresentou pico referente a portlandita em $2\theta = 18^\circ$ com maior intensidade do que o observado na pasta com SFCC. Este resultado indica que nesta a pasta G1R formou mais portlandita do que a pasta G1S. Este resultado diverge do observado por termogravimetria, mas pode estar associado ao consumo da portlandita por carbonatação na amostra G1S. As pastas de G3S. As pastas G2S e G4S apresentaram o pico $2\theta = 18^\circ$ com maior intensidade do que as pastas de referência. Este resultado discorda do observado por termogravimetria, uma vez que estas amostras apresentaram teores próximos de portlandita. Essas discordâncias precisam ser mais bem avaliadas a partir das análises quantitativas.

5.1.3 Considerações do estudo do coprocessamento do SFCC em cimentos Portland classe G

- O método de moagem utilizado foi adequado para a obtenção de clínqueres e cimentos Portland Classe G com área superficial e tamanho de partículas que atendam aos requisitos normativos da NBR 9831.
- A análise mineralógica mostrou que as fases majoritárias do clínquer Portland foram formadas, portanto o método de produção utilizado foi adequado. Além disso, notou-se que o método de dosagem pelas equações potenciais de Bogue permitiu atingir teores de C_3S equivalentes aos quantificados pelo método de Rietveld. No entanto, dentre os sistemas avaliados, o método de Bogue não se mostrou adequado para estimar o teor dos aluminatos.

- Mesmo variando o teor de Fe_2O_3 no sistema para produzir clínqueres com 0% (G1 e G2) e 3% (G3 e G4) de C_3A , a quantificação por Rietveld mostrou que todos os clínqueres apresentaram teores próximos de C_3A . Portanto, conclui-se que para sistemas avaliados, o método de Bogue não forneceu uma estimativa adequada do teor de aluminatos.
- Constatou-se que os oito clínqueres produzidos possuíam de 11 a 20% de ACn, sendo os clínqueres com maior fator de saturação de CaO os que possuem o menor teor de ACn. Mais estudos são necessários para compreender os fatores que estão relacionados à presença do ACn nestes clínqueres.
- A análise de FTIR corroborou para a confirmação das fases majoritárias identificadas por DRX.
- Nota-se que todos os cimentos com SFCC apresentaram curvas de fluxo de calor distintas dos cimentos de referência, isso é explicado em virtude da influência do SFCC na composição mineralógica dos clínqueres.
- Conclui-se que, principalmente com 28 dias, nos sistemas estudados foram observadas diferenças entre os produtos de hidratação dos cimentos com e sem SFCC. Além disso, os módulos químicos dos clínqueres influenciam nos produtos de hidratação.

5.2 ETAPA 2- SÍNTESE E HIDRATAÇÃO DE CIMENTOS CONTENDO YE'ELIMITA

Os resultados dessa parte experimental foram publicados no artigo “*Synthesis and hydration of ye’elimita containing cement (YCC) produced with spent fluid catalytic cracking catalyst*” (Matos *et al.*, 2022) e serão discutidos resumidamente a seguir.

5.2.1 Caracterização dos clínqueres e cimentos

5.2.1.1 Granulometria a laser e finura blaine

As Figura 54 a e b mostram as curvas de distribuição de tamanho de partículas e a frequência acumulada dos clínqueres moídos, respectivamente. A Tabela 19 mostra os parâmetros granulométricos dos clínqueres e a finura Blaine dos cimentos. Os clínqueres Low apresentaram curvas de distribuição granulométrica semelhantes, com diâmetros médios e superfície específica Blaine comparáveis. Os clínqueres Med-S e High-S possuíam valores de Blaine comparáveis aos respectivos clínquer de referência, mas os diâmetros D90 foram maiores do que os de referência.

Figura 54. Distribuição granulométrica e frequência acumulada dos clínques YCC. a) clínques YCC de referência b) clínques YCC com SFCC.

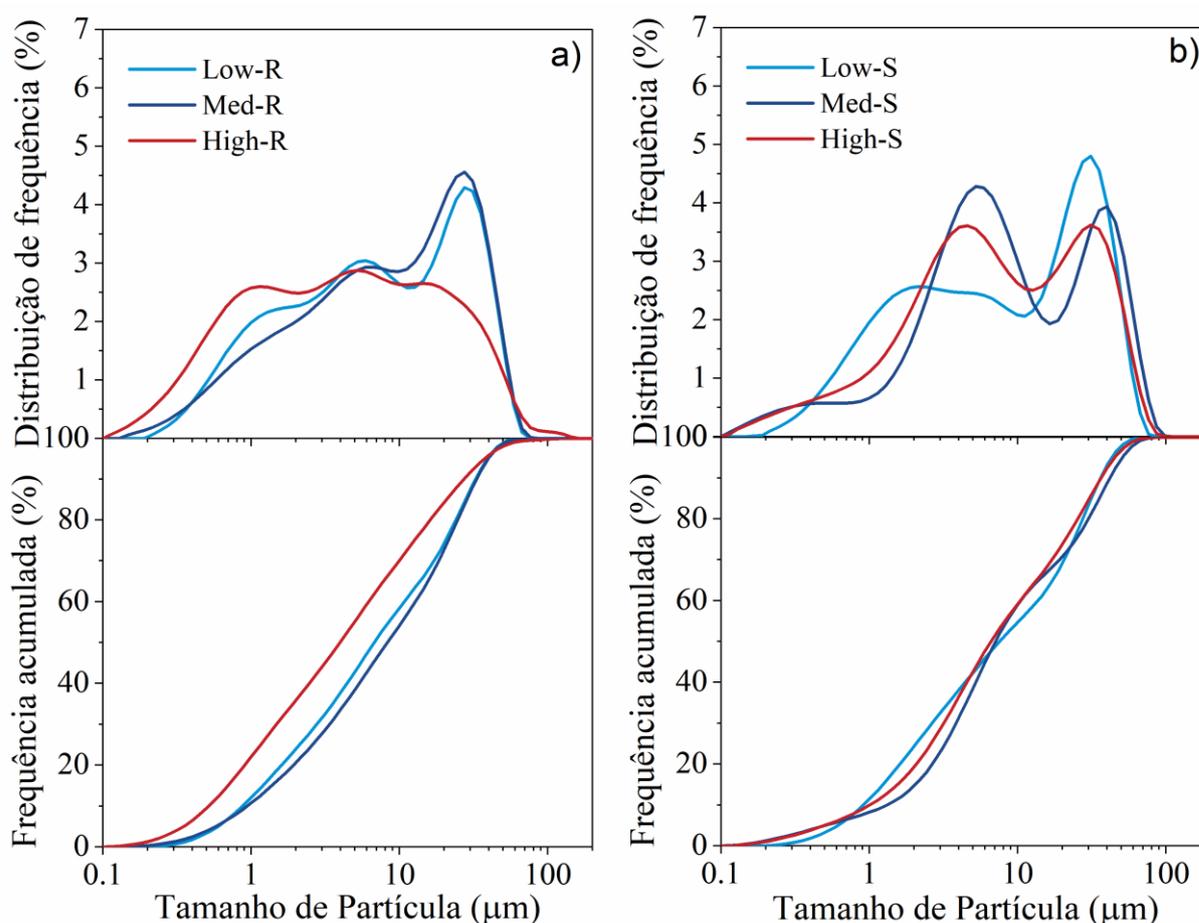


Tabela 19. Parâmetros granulométricos e finura Blaine dos clínques YCC.

Amostra	Clínquer			Cimento
	D10(µm)	D50(µm)	D90(µm)	Blaine (cm ² /g)
Low R	0,99	7,67	36,89	3463 ± 73
Low S	1,04	8,60	41,05	3473 ± 22
Med R	1,07	9,41	37,53	3515 ± 33
Med S	1,49	8,09	47,35	3476 ± 18
High R	0,59	4,51	30,97	3481 ± 12
High S	1,14	7,50	41,37	3495 ± 11

Apesar das variações nos parâmetros granulométricos entre os clínques, a similaridade das superfícies blaine dos cimentos favorece a comparação entre as amostras durante o estudo da hidratação.

Diferenças visuais também foram observadas nos clínquer sintetizados, como visto na Figura 55. Observa-se que os clínquer YCC com SFCC apresentam tonalidade mais escura que os de referência. Embora os teores de Fe₂O₃ presente nas formulações sejam semelhantes (Tabela 9), essa variação na tonalidade indica que as misturas com SFCC podem ter estabilizado mais C₄AF do que aquelas sem

SFCC. Isto porque, o C_4AF é a fase cristalina responsável pela cor acinzentada dos clínquer (Li, J. *et al.*, 2021).

Figura 55. Comparativo do aspecto visual de clínqueres YCC logo após a clínquerização.



5.2.1.2 Difratometria de raio X e análise quantitativa pelo método de Rietveld

Os difratogramas e as fases cristalinas majoritárias identificadas por DRX são apresentados na Figura 56. Em todas as formulações foram identificados os picos referentes à presença de ye'elimita, belita, ferrita e anidrita, indicando que o método de produção utilizado foi eficiente na síntese das principais fases dos clínqueres YCC.

A Figura 57, mostra os padrões de difração de todas as fases cristalinas identificadas e um exemplo de difratograma do clínquer sintetizado (Med-R) ajustado pelo refinamento de Rietveld. Os padrões ajustados dos outros clínquer estão no APÊNDICE F. Além das fases majoritárias já citadas, foram identificados picos referentes a presença de fases secundárias como, ternesita, C_3A , bredgita, gelenita, portlandita e polimorfos da ye'elimita e belita. Outros trabalhos sobre YCC, já verificaram a presença dessas fases (Ben Haha; Winnefeld; Pisch, 2019; Cuesta, A. *et al.*, 2014; Isteri *et al.*, 2020)

Figura 56. Difratogramas de raios X dos clínqueres YCC com e sem SFCC com a identificação dos picos das fases majoritárias. G- anidrita, Y- Ye'elimita, Y'-Ye'elimita, T- ternesita, β -belita beta, F- ferrita, α' -belita alpha.

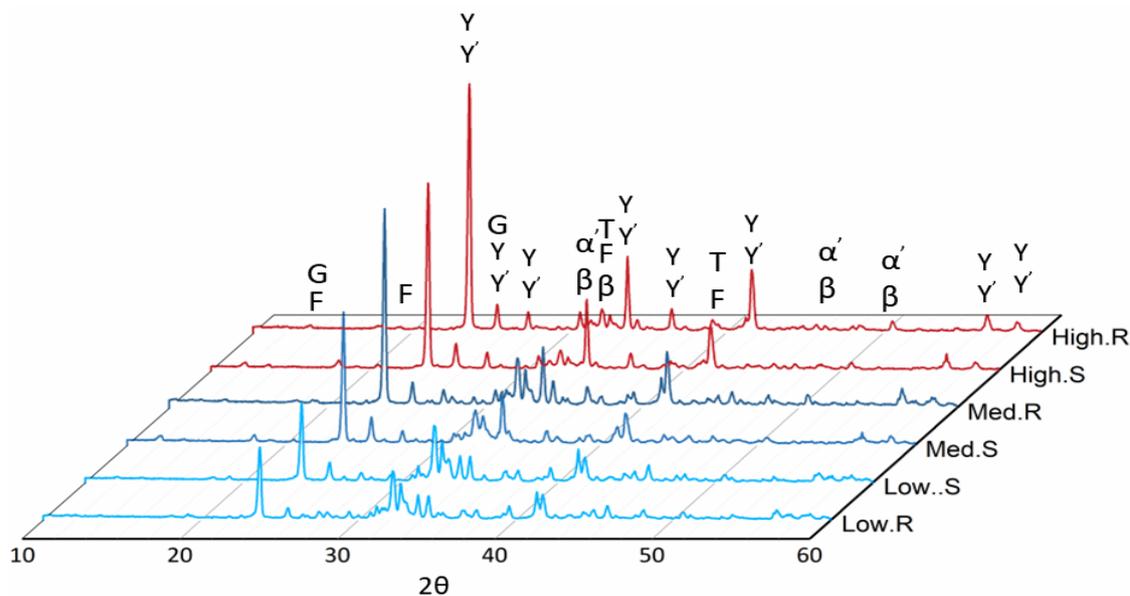
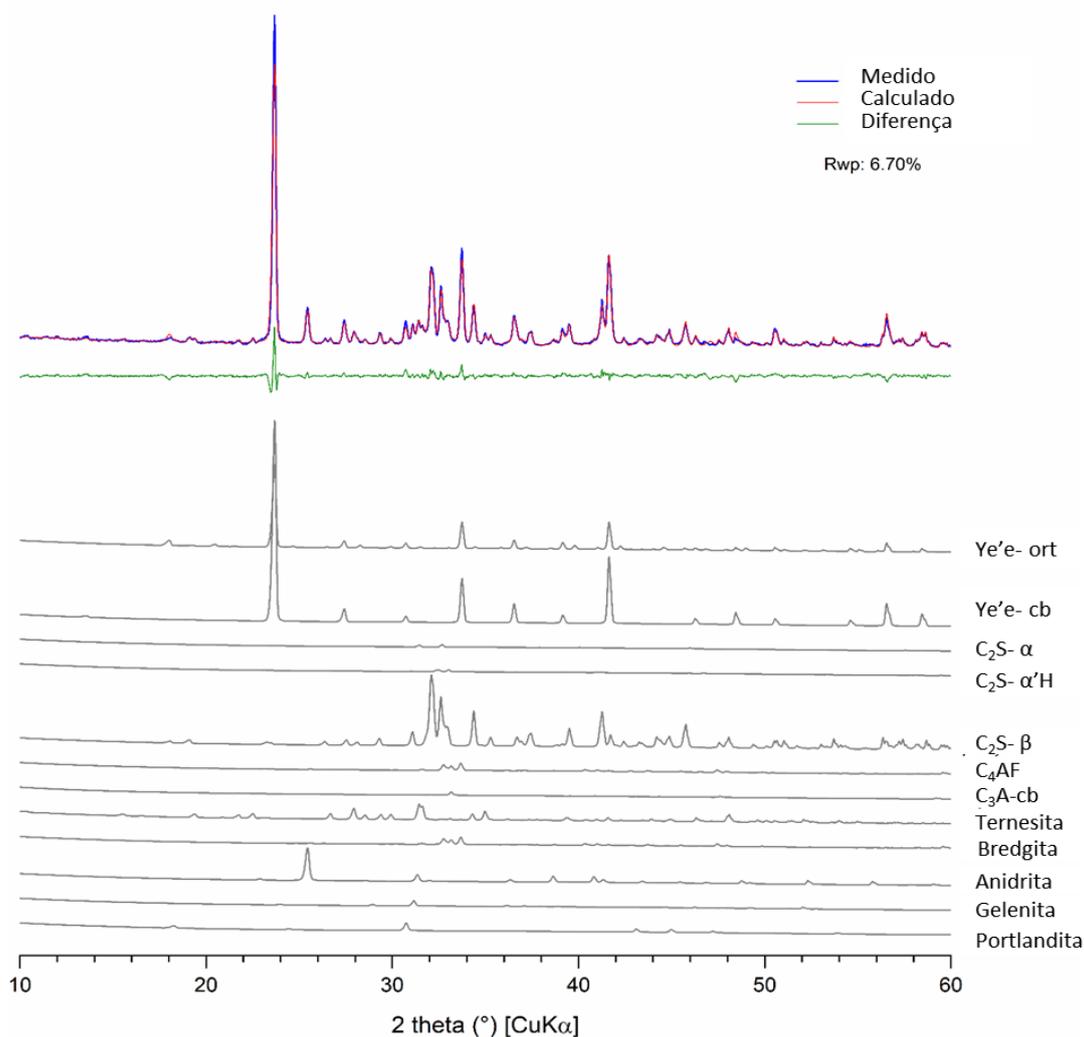


Figura 57. Exemplo de padrão XRD ajustado de clínquer sintetizado (amostra Med-R).



A quantificação de fases feita pelo método de Rietveld está apresentada na Tabela 20.

Tabela 20. Composição de fases dos clínqueres YCC obtidas por Rietveld utilizando o método do padrão externo para cálculo do amorfo.

Fase	High.R	High.S	Med.R	Med.S	Low.R	Low.S	ICSD
Ye'elimita ot	19,39 (1,14)	28,28 (0,81)	14,12 (1,17)	24,18 (0,8)	5,23 (0,65)	8,92 (0,78)	80361
Ye'elimita cb	25,58 (0,89)	10,06 (0,63)	22,61 (0,92)	4,46 (0,62)	10,75 (0,5)	8,63 (0,62)	9560
Ye'elimita total	44,97 (2,03)	38,33 (1,45)	36,72 (2,08)	28,64 (1,41)	15,98 (1,15)	17,55 (1,4)	-
β -C ₂ S	11,75 (0,36)	10,57 (0,28)	29,33 (0,39)	25,03 (0,5)	36,22 (0,29)	40,8 (0,31)	81096
C ₂ S α'	0,58 (0,23)	0,27 (0,16)	0,48 (0,21)	0,67 (0,22)	0,32 (0,15)	1,36 (0,2)	81097
C ₂ S α' H	0,82 (0,34)	0,29 (0,21)	0,64 (0,35)	3,14 (0,59)	0,63 (0,23)	0,79 (0,26)	82997
γ -C ₂ S	0,2 (0,2)	0,24 (0,14)	0 (0,2)	0,29 (0,16)	0,09 (0,14)	0 (0,15)	81095
C ₂ S total	13,36 (1,12)	11,37 (0,79)	30,46 (1,15)	29,13 (1,46)	37,27 (0,81)	42,95 (0,92)	-
C ₄ AF	2,17 (0,39)	5,02 (0,35)	3,16 (0,46)	7,01 (0,42)	2,98 (0,45)	3,42 (0,52)	82967
C ₃ A cb	0 (0)	0 (0,12)	0 (0,17)	0,54 (0,14)	0,39 (0,12)	1,5 (0,14)	1841
C ₃ A ot	0 (0,32)	0 (0,19)	0 (0,37)	0 (0,33)	0,24 (0,24)	0 (0,25)	1880
Anidrita	4,38 (0,19)	5,4 (0,15)	3,95 (0,19)	5,66 (0,17)	2,31 (0,11)	4,13 (0,13)	28546
Bredigita	1,4 (0,26)	0,56 (0,17)	1,93 (0,3)	1 (0,3)	1,68 (0,17)	2,2 (0,23)	9828
Ternesita	3,56 (0,34)	0,69 (0,27)	7,97 (0,34)	0,66 (0,25)	6,8 (0,22)	0,67 (0,22)	85123
Gehlenita	0,75 (0,13)	0,25 (0,12)	0,86 (0,13)	0,36 (0,13)	0,67 (0,09)	0,78 (0,11)	158171
Portlandita	1,23 (0,12)	0,99 (0,11)	1,03 (0,11)	1,01 (0,14)	0,63 (0,08)	1,07 (0,14)	15471
ACn*	28,19 (1,71)	37,39 (1,25)	13,93 (1,79)	25,99 (1,48)	31,08 (1,11)	25,73 (1,3)	
Ye'elimita cb/ot	1,32	0,36	1,60	0,18	2,05	0,97	
Rwp (%)	7,81	6,87	6,70	6,35	5,75	5,91	

*ACn: amorfos ou cristalino não quantificado; ot: ortorrômbico; cb: cúbico.

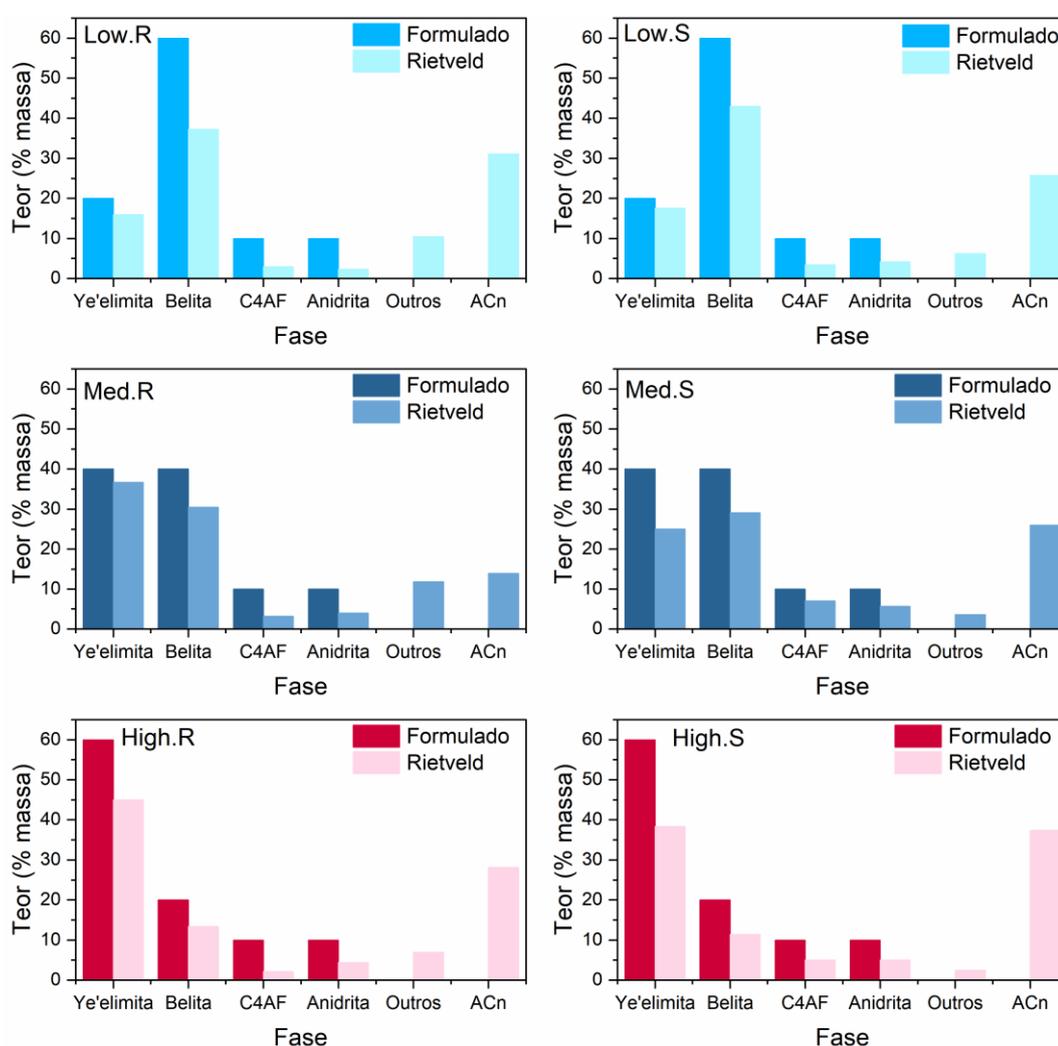
Os valores entre parênteses representam o erro estimado.

Além das fases majoritárias, foram observados traços de γ -C₂S (\leq 0,29%) e portlandita (0,63-1,23%), este último decorrente da reação da cal livre com a umidade ambiente. Por sua vez, foram observados teores relativamente altos (13,93% a 31,08%) de fases não cristalinas ou cristalinos não quantificados (ACn). No entanto, esses valores são comparáveis aos já observados por outros autores em clínquer e cimentos YCC, como Álvarez-Pinazo et al. (2012). Neste estudo, os autores fizeram a quantificação por Rietveld em seis cimentos contendo ye'elimita (três comerciais e três sintetizados em laboratório) utilizando o método padrão externo com a abordagem do fator G e o método do padrão interno e quantificaram ACn variando de 7,2 a 27,7%. García-Mate *et al.* (2015) encontraram teores de ACn de 18-24% em massa em um clínquer CSA comercial ao usar o método de Rietveld com a abordagem do Fator G para quantificação de ACn. Zea-Garcia et al. (2020) encontraram 19-22% em massa de ACn quando sintetizaram dois cimentos alita-belita-ye'elimita. De acordo com Suherman et al. (2002), a fração ACn é o resíduo fundido que não cristalizou; esses autores encontraram teores de ACn de 6-16% em massa em cinco clínquer Portland

comercial e padrão NIST ao utilizar o método de padrão externo para determinação do ACn.

A Figura 58 permite verificar a eficiência do método de formulação e produção de clínqueres YCC utilizado neste trabalho, a partir da comparação do teor de fases quantificadas por Rietveld (Tabela 20) e o teor esperado pelo método de dosagem (Tabela 9). Em todas as formulações o teor das fases quantificadas por Rietveld foi inferior ao dosado por Bogue.

Figura 58. Comparação do teor de fase dosado e o quantificado por Rietveld nos clínqueres YCC. Ye'elimita: Ye'elimita total; belita: C₂S total; outros: total das fases minoritárias cristalinas.



Os clínqueres com a formulação Low, dosados para ter 20% de ye'elimita e 40% de C₂S, foi observado que os teores de ye'elimita quantificados nos sistemas com e sem SFCC ficaram próximo do formulado. No entanto, o teor de C₂S ficou até 20%

abaixo do esperado, sendo o clínquer Low.R, o que apresentou a maior diferença entre o C₂S dosado e o quantificado por Rietveld.

Os clínqueres com a formulação Low, dosados para ter 20% de ye'elimita e 40% de C₂S, foi observado que os teores de ye'elimita quantificados nos sistemas com e sem SFCC ficaram próximo do formulado. No entanto, o teor de C₂S foi até 22% abaixo do esperado, sendo que o clínquer Low.R apresentou a maior diferença entre o C₂S dosado e o quantificado por Rietveld.

No caso dos clínqueres Med, dosados para ter 40% de ye'elimita e 40% de C₂S, a formulação de referência foi a que apresentou teores mais próximos do formulado por Bogue. Para esta formulação, o clínquer Med.S apresentou maior diferença entre o teor de ye'elimita quantificado e o formulado por Bogue quando comparado com o clínquer Med.R.

Por fim, a quantificação de fases por Rietveld dos clínqueres High, dosados para ter 60% de ye'elimita e 20% de C₂S, mostrou que para essa formulação, independente da presença do SFCC, os teores das fases majoritárias foram inferiores ao valor formulado. Assim como na amostra Med, nesse sistema, o teor de ye'elimita foi ainda maior no clínquer com SFCC. Uma hipótese é que, para essas formulações, a presença do SFCC favoreceu a formação de fases de baixa cristalinidade em detrimento da ye'elimita.

Nas formulações Low, Med e High, os menores teores de belita e anidrita nas amostras de referência, estão associados ao maior teor de fases minoritárias, ilustrada como "outros" na Figura 58. Principalmente a ternesita, que é uma fase minoritária formada pela junção da belita com a anidrita. O surgimento da ternesita justifica a diferença entre o teor dosado por Bogue e o quantificado por Rietveld.

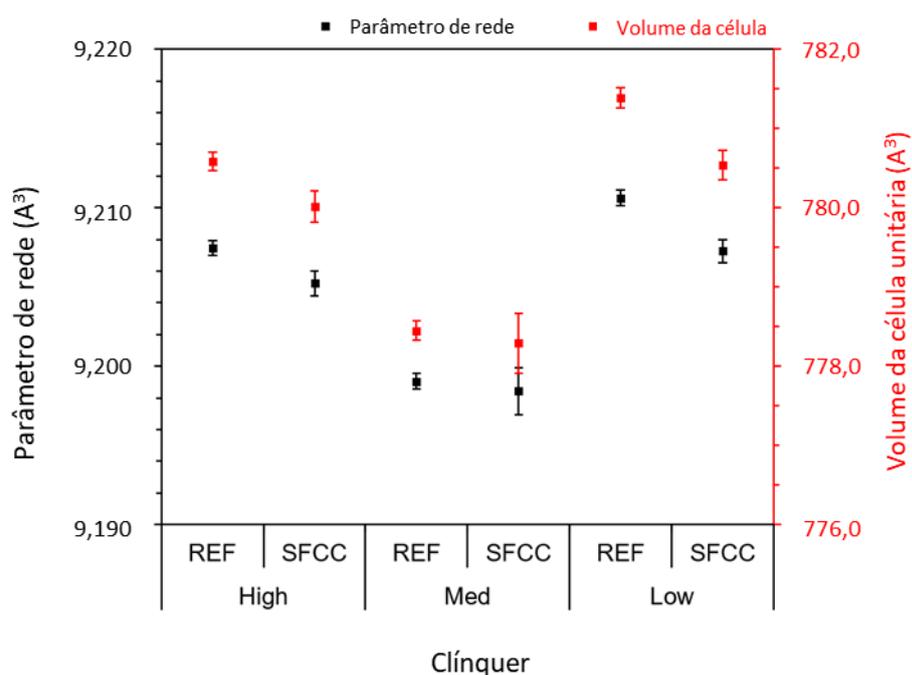
Além disso, uma hipótese para essa variação são as limitações do método de Bogue adaptado para YCC utilizado para dosagem. Este método tem como premissa que a clinquerização terá como produto apenas fases cristalinas e não considera a presença de elementos e minoritários no processo (Taylor, 1998). Mesmo com as variações, o método se mostrou eficiente pois as principais fases características do clínquer YCC foram formadas independente da formulação e da presença do SFCC.

Ao analisar as fases cristalinas formadas, nota-se que os clínqueres com SFCC tiveram proporções de ye'elimita cúbica significativamente mais baixas do que a

ortorrômbica em todas as formulações. A ye'elimita tende a apresentar uma estrutura ortorrômbica à temperatura e pressão ambiente. No entanto, durante o processo de clínquerização, elementos como Na, Si e Fe podem ser incorporados à estrutura dessa fase, formando uma solução sólida cuja estrutura cristalina possui célula unitária pseudocúbica (Berrio; Tobón; De la Torre, 2022; Cuesta, A. *et al.*, 2014; Jansen *et al.*, 2017). Em contraste, os clínqueres contendo SFCC apresentaram teores de C_4AF mais elevados do que os respectivos clínqueres REF (15-131% maior), apesar das formulações terem o mesmo teor de Fe_2O_3 (Tabela 9). Este resultado confirma a hipótese de que a tonalidade mais escura dos clínqueres com SFCC, observada na Figura 55, está associada ao maior teor de C_4AF . Este conjunto de resultados indica que nos clínqueres contendo SFCC, o Fe_2O_3 do sistema foi consumido para formar o C_4AF , enquanto nos clínqueres de referência, maiores teores de Fe_2O_3 foram incorporados na estrutura cristalina da Ye'elimita favorecendo a estabilização da estrutura pseudocúbica.

Essa tendência pode ser observada na Figura 59, que mostra o parâmetro de rede e o volume da célula unitária da estrutura da Ye'elimita cúbica presente nas amostras após o refinamento.

Figura 59. Parâmetro de rede a e volume da célula unitária da estrutura Ye'elimita cúbica refinada para os diferentes clínquer produzidos. As barras correspondem ao erro estimado.



Os clínqueres de referência apresentaram parâmetros de rede e valores de volume celular maiores que os respectivos clínqueres SFCC, e isso foi causado pela substituição dos íons Al^{3+} menores pelos íons Fe^{3+} maiores, corroborando com os resultados relatados por Jansen et al. (Jansen *et al.*, 2017). Além disso, os valores do parâmetro de rede aqui encontrados variaram entre 9,20-9,22 Å, na mesma faixa relatada por esses autores.

Os clínqueres High e Med sintetizados com SFCC tiveram teores totais de Ye'elimita menores que os clínqueres REF (6,64-8,08%), enquanto os clínqueres Low com e sem SFCC tiveram teores totais Ye'elimita equivalentes considerando o erro de medição. Em relação à belita, o polimorfo $\text{C}_2\text{S}-\beta$ foi predominante em todas as amostras, correspondendo a 86-97% do total de belita. Além disso, a incorporação de SFCC não impactou significativamente o teor total de belita para os clínqueres High e Med (considerando o erro de medição), aumentando-o em 5,69% em peso para o clínquer Low.

Também é importante destacar a presença da ternesita, comum em cimentos YCC produzidos em temperaturas abaixo de 1350°C. A síntese desta fase ocorre em torno de 800 a 1200°C, a 1280°C ela se decompõe em belita e anidrita (Paul *et al.*, 2021). Os clínqueres sintetizados com SFCC apresentaram teores inferiores de ternesita do que os clínqueres sem SFCC. A tendência oposta foi observada no teor de anidrita, os clínqueres com SFCC apresentaram maiores teores de anidrita do que clínqueres sem SFCC.

As diferenças observadas na composição de fases dos respectivos clínqueres YCC com e sem SFCC podem estar associadas à ação dos elementos minoritários presentes nos clínquer SFCC, como La (Low 1,07%; Med 0,99%; High 0,47%), V (Low 0,20%; Médio 0,16%; Alto 0,09%), Ti (Baixo 0,13%; Médio 0,09%; Alto 0,07%) e Ni (Baixo 0,20%; Médio 0,19%; Alto 0,09%). Estudos indicaram que elementos menores, como V, La, Ni, Ti podem atuar na clinquerização, favorecendo ou comprometendo a formação de algumas fases (Da *et al.*, 2021b; HARADA; TANAKA; YAMASHITA, 2013; Isteri *et al.*, 2022; Shang *et al.*, 2017; Sinyoung; Kajitvichyanukul, 2015). Além disso, outra hipótese é que o estado de oxidação e a baixa cristalinidade da alumina oriunda do SFCC podem influenciar nesse processo de clinquerização. No entanto, mais experimentos são necessários para confirmar essas tendências em cimentos YCC.

Vale ressaltar que foi possível utilizar de 10,24% (clínquer High) até 20,81% (clínquer Med) de SFCC na produção de clínqueres YCC, sem comprometer a formação das fases majoritárias. A incorporação do SFCC reduziu a demanda por bauxita, que é a principal matéria-prima utilizada como fonte complementar de Al_2O_3 na produção destes cimentos. Como mencionado anteriormente, a bauxita tem um alto custo, o que reduz sua viabilidade econômica como matéria-prima para a produção de cimentos (Al-Dhamri; Melghit, 2010; da Costa *et al.*, 2016; Pace *et al.*, 2011).

5.2.2 Hidratação das pastas

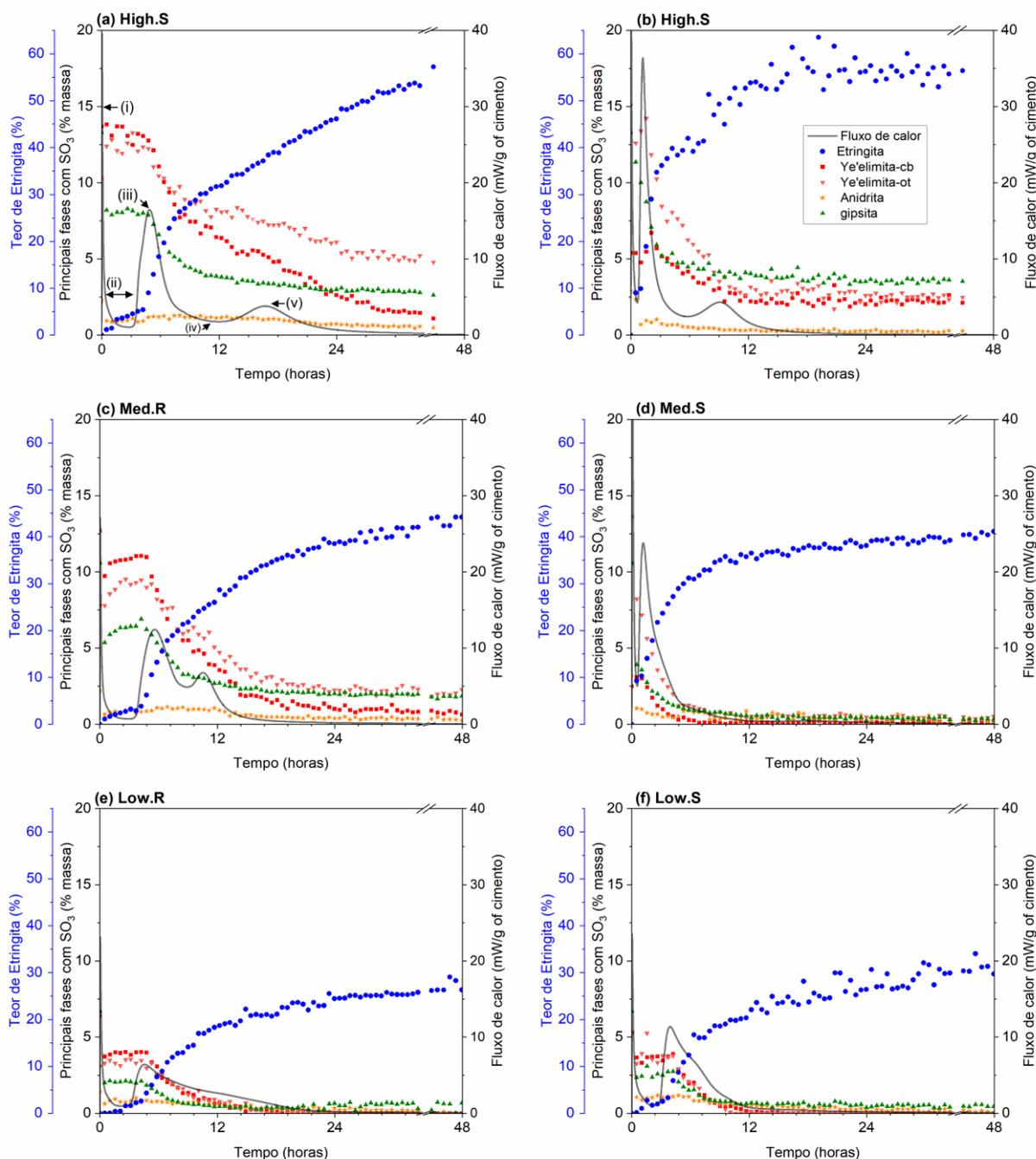
5.2.2.1 Difratometria de raio X in situ e Calorimetria isotérmica

As Figura 60a-f mostram os resultados do DRX *in-situ* e calorimetria isotérmica para cada amostra durante as primeiras 48 horas de hidratação. A Figura 61 compara as curvas calorimétricas dos respectivos cimentos com e sem SFCC, para uma melhor visualização e a Tabela 21 sintetiza os parâmetros de hidratação calculados a partir do ensaio de calorimetria.

Como comportamento geral, um pico de alta intensidade de liberação de calor (marcado como (i) na Figura 60a) ocorreu em todas as pastas YCC nos primeiros minutos de hidratação. Este evento está associado à molhagem das partículas, à dissolução da gipsita e anidrita, e à formação de etringita. Na sequência, as pastas tiveram um período de baixa taxa de reação apontado como (ii), semelhante ao chamado período de indução para o cimento Portland. Durante (ii), observou-se uma baixa dissolução das fases anidras, enquanto a etringita se formava lentamente. Ao final de (ii), o forte aumento na taxa de liberação de calor foi seguido por um aumento significativo na taxa de dissolução tanto das fases ye'elimita como da gipsita, simultaneamente com um aumento abrupto na taxa de formação do etringita até um pico máximo de liberação de calor apontado como (iii). Depois disso, a taxa de reação, e conseqüentemente a taxa de liberação de calor, diminuiu progressivamente até atingir um valor mínimo em (iv). Neste ponto, a solubilização da gipsita praticamente estabilizou, mas o consumo da gipsita continuou a ocorrer, acompanhado por um novo aumento na taxa de formação de etringita e um terceiro pico de liberação de calor, marcado como (v). Jansen *et al.* (Jansen *et al.*, 2017) demonstraram através do XRD *in-situ* e ressonância magnética nuclear, que este último pico de liberação de calor

está associado ao consumo do excedente de água da fase AH_x (com $x > 3$) para precipitar a etringita e formar AH_3 .

Figura 60. DRX *in-situ* e curvas de fluxo de calor das pastas. Nota: Os eixos X foram quebrados para destacar as primeiras horas; as fases menores (por exemplo, ternesita, gehlenita, bredigita, portlandita), C_2S , e C_4AF foram incluídas no refinamento, mas foram omitidas da figura.



Por sua vez, as fontes de cálcio e sulfato que permitem esta nova precipitação de etringita ainda não estão claras; esses autores sugeriram que poderiam vir de íons adsorvidos em partículas/superfícies carregadas e liberadas na solução de poros quando as concentrações de cálcio e sulfato caem após o esgotamento da gipsita e a precipitação de etringita.

O momento de ocorrência dos eventos (ii) a (v), ou mesmo a ausência de algum desses eventos são afetados pelo tipo de clínquer, isto é, Low, Med e High e pela presença do SFCC, isto será discutido a seguir a partir dos resultados de calorimetria isotérmica (Figura 60). No entanto, no período analisado, observou-se que as misturas High (60% Ye'elimita) liberaram mais calor, seguidos das misturas Med (40% ye'elimita) e Low (20% ye'elimita), independente da presença do SFCC. Este comportamento está de acordo com o observado por outros autores, uma vez que a liberação de calor está diretamente relacionada com o teor de ye'elimita na amostra (Chen; Juenger, 2011). A Ye'elimita reage rapidamente com a água para formar etringita e AHx, liberando uma grande quantidade de calor. Assim, quanto maior o teor de ye'elimita, maior vai ser o calor liberado nas primeiras horas (Chen; Juenger, 2011). Neste sentido, na literatura também tem registro da boa correlação entre o teor de etringita, produto da dissolução da ye'elimita, e o calor liberado durante a hidratação de sistemas ye'elimita-gipsita (Jansen *et al.*, 2017).

A Figura 61 facilita a comparação entre os clínqueres com e sem SFCC. Nota-se que a incorporação do SFCC aumentou a taxa de reação de todos os cimentos nas primeiras horas de hidratação, especialmente nas composições High e Med. Um dos fatores que pode influenciar na reatividade dos cimentos é superfície específica das partículas, mas como visto os valores dos dos cimentos com e sem SFCC são similares (Tabela 19). A maior reatividade, fica evidente na Figura 61 pelo deslocamento para esquerda e maior intensidade do pico (iii) na curva de fluxo de calor. Além disso, a estimativa do tempo de pega pela calorimetria confirma essa maior reatividade dos cimentos com SFCC (Tabela 21).

Este comportamento pode ser associado à composição mineralógica dos clínqueres. Sabe-se que a Ye'elimita ortorrômbica é mais reativa que a cúbica na presença de fontes adicionais de sulfato de cálcio (Cuesta, A. *et al.*, 2014; Jansen *et al.*, 2017). Além disso, os clínqueres sem SFCC tinham um teor mais alto de ternesita, o que influencia a liberação do calor da hidratação. Durante a hidratação da ye'elimita

ortorrômbica, a presença de ternesita está associada a uma redução na taxa de calor liberado (Montes *et al.*, 2018). Assim, o maior conteúdo de Ye'elimita ortorrômbica e menor teor de ternesita nos clínqueres com SFCC podem explicar a maior reatividade dos cimentos que contêm o resíduo. Isto pode ser interessante para aplicações que requerem alta resistência na primeira idade, tais como pré-fabricados.

Figura 61 Curvas de fluxo de calor (eixo y esquerdo) e curvas de calor acumulado (eixo y direito) das pastas de cimento YCC durante as primeiras 48 h de hidratação. (a) *low*; (b) *med*; (c) *high*.

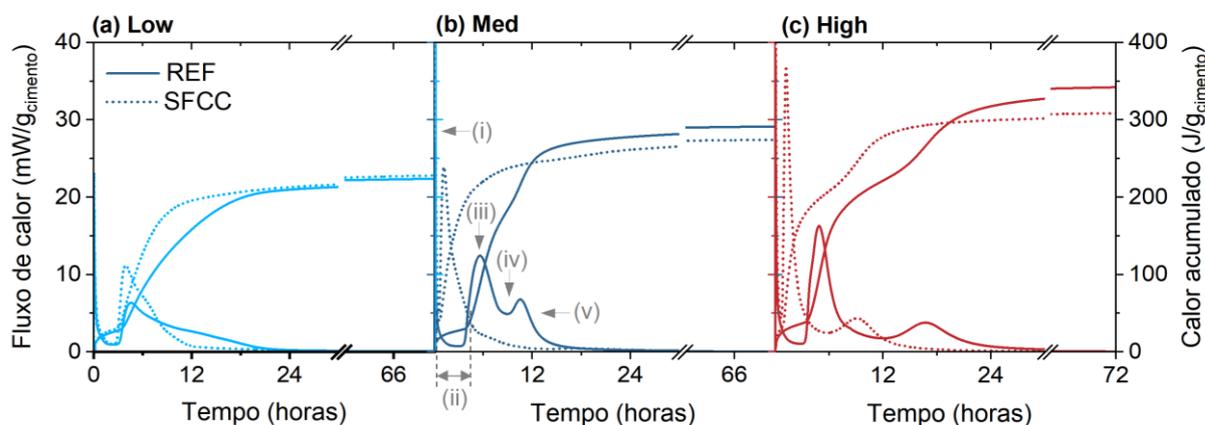


Tabela 21. Parâmetros de hidratação obtidos a partir da calorimetria isotérmica.

Parâmetro	Low.R	Low.S	Med.R	Med.S	High.R	High.S
Início de pega (h)	2,43	2,31	2,96	0,55	2,81	0,67
Fim de pega (h)	3,53	3,12	3,99	0,77	3,65	0,94
Tempo de pega (h)	1,10	0,82	1,03	0,22	0,84	0,27
Duração do período de indução (h)	2,61	2,06	3,10	0,31	2,64	0,52
Fluxo máximo de calor (mW/g cimento)	6,34	11,20	12,46	23,92	16,28	36,63
Calor de hidratação 24 h (J/g de cimento)	194,71	197,50	261,98	223,25	296,78	273,55
Calor de hidratação 48 h (J/g de cimento)	204,27	207,10	271,81	233,07	316,71	280,02
Calor de hidratação 72 h (J/g de cimento)	208,95	212,73	275,60	236,31	321,33	282,65

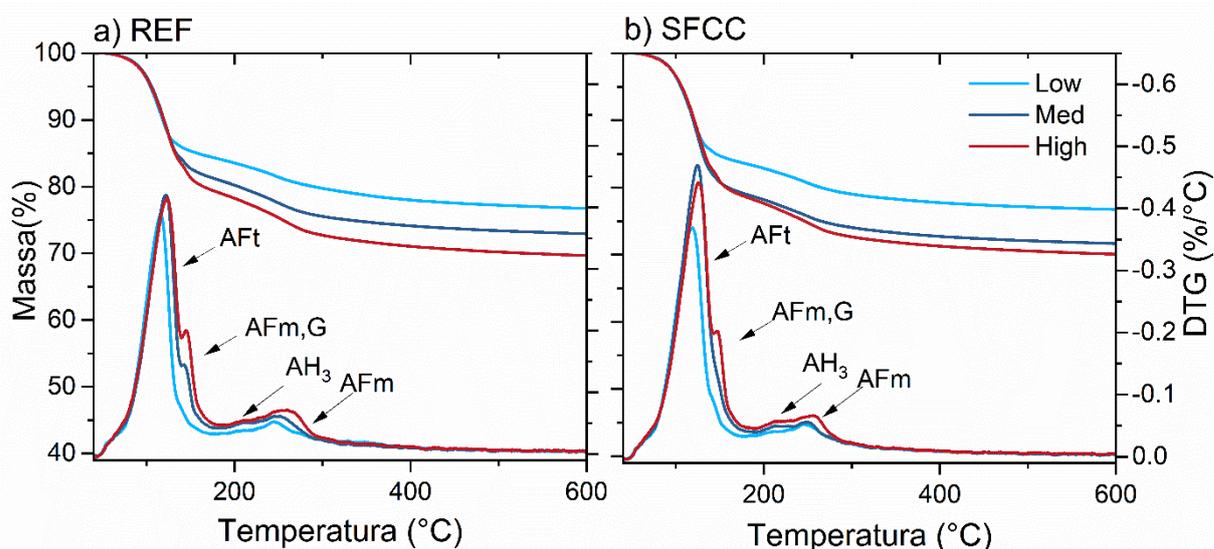
Apesar da maior reatividade dos cimentos com SFCC nas primeiras horas, os cimentos High.R e Med.R tiveram maior calor acumulado após 12 e 19h, respectivamente (Figura 61) enquanto o calor acumulado das misturas Low.R e Low.S foram iguais a partir de aproximadamente 20 horas de hidratação. Isto também é consistente com a composição mineralógica dos cimentos (Tabela 20). Embora os clínqueres High e Med com SFCC tivessem ye'elimita ortorrômbica (mais reativos na presença da gipsita) do que os respectivos clínqueres REF, o conteúdo total de

Ye'elimita das amostras REF era maior (6,64-8,08 %) do que as amostras com SFCC, o que explica o maior calor acumulado. Neste sentido, a equivalência do conteúdo total de Ye'elimita dos clínqueres Low.R e Low.S resultou na equivalência dos calores acumulados liberados por estas amostras, após 20 horas de hidratação. No entanto, a Figura 60a-c, sugere um consumo mais rápido da ye'elimita cúbica em comparação com o polimorfo ortorrômbico, em contraste com outros estudos (Cuesta, A. *et al.*, 2014; Jansen *et al.*, 2017). Vale ressaltar que esses estudos foram realizados em sistemas puros de ye'elimita, e as tendências na hidratação de ye'elimita em sistemas multifásicos como os de cimentos são mais complexas, pois podem envolver interações entre as fases.

5.2.2.2 Análises de fases hidratadas com 3 dias

A Figura 62 mostra as curvas TG/DTG da pasta YCC no terceiro dia de hidratação. Vale ressaltar que, diferentemente do cimento Portland, a principal perda de massa ocorre até 400°C. Isso já era esperado, pois os cimentos YCC não contêm hidróxido de cálcio como produto de hidratação quando o teor de C₂S é inferior a 75% em massa (Ben Haha; Winnefeld; Pisch, 2019).

Figura 62. Curvas de TG/DTG das pastas YCC com três dias de hidratação.

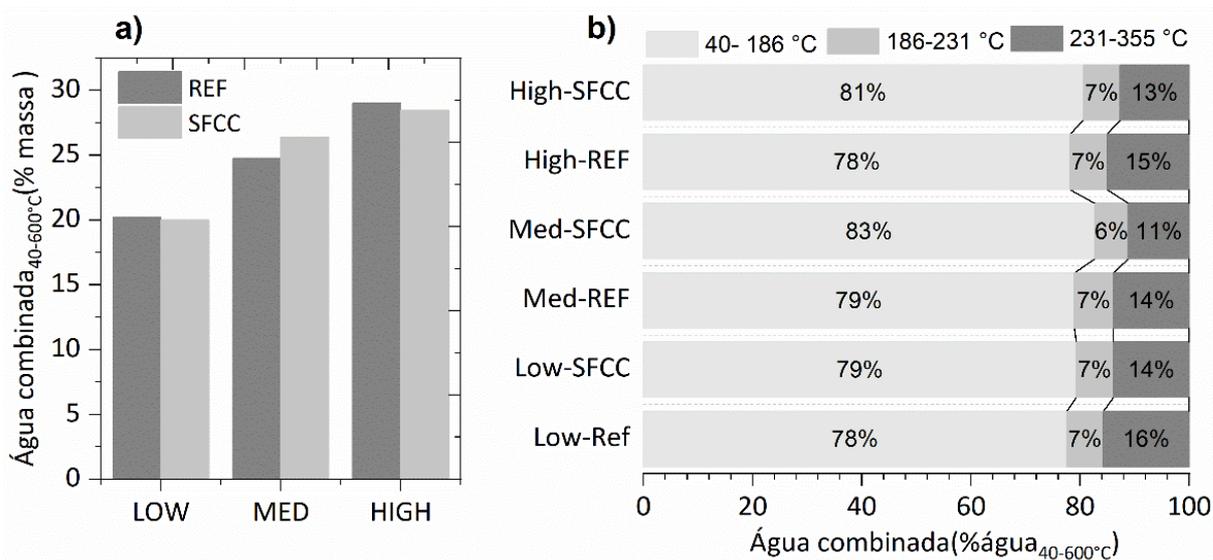


Até 600°C, são observados dois picos principais de perda de massa em todas as pastas. O pico acentuado de 40 a 186 °C está associado a decomposição da fase principal (AFt: etringita). Nas pastas com maior teor de ye'elimita, Med e High, este pico apresenta um ombro em torno de 160°C, relacionado à decomposição parcial da fase AFm e a calcinação da gipsita. O segundo pico, entre 186 e 355°C corresponde

à uma decomposição bifásica, desidratação de AH_3 gel e do AFm (perda H_2O da camada octaédrica), respectivamente. A presença dessas fases é evidente nas pastas Med e High SFCC, onde o teor de AFm foi menor (ver Figura 63) que nas referências e o pico de decomposição de AH_3 foi mais aparente. Esses resultados concordam com estudos anteriores (Koga; Albert; Nogueira, 2020; Scrivener; Snellings; Lothenbach, 2018). Pode-se inferir que o AFm formado nas pastas Med e High YCC é o monossulfato, pois quanto maior a quantidade de ye'elimita no YCC, maior o pico de AFm no DTG. Observa-se que a stratlingita é o principal produto de hidratação do C_2S em cimentos de YCC (Álvarez-Pinazo *et al.*, 2014) e, portanto, seria esperado um teor maior nas pastas Low, que não apresentaram nenhum pico DTG claro atribuído a esta fase. Assim, a ausência de picos de AFm no DTG dos cimentos Low YCC indicam que a belita apresentou um baixo grau de hidratação aos 3 dias.

Figura 63. Água quimicamente combinada nas pastas com 3 dias de hidratação (%massa).

a) água quimicamente combinada total (40-600°C) b) água quimicamente combinada correspondente às perdas de massa nas faixas de temperatura em porcentagem da água quimicamente combinada total da pasta.

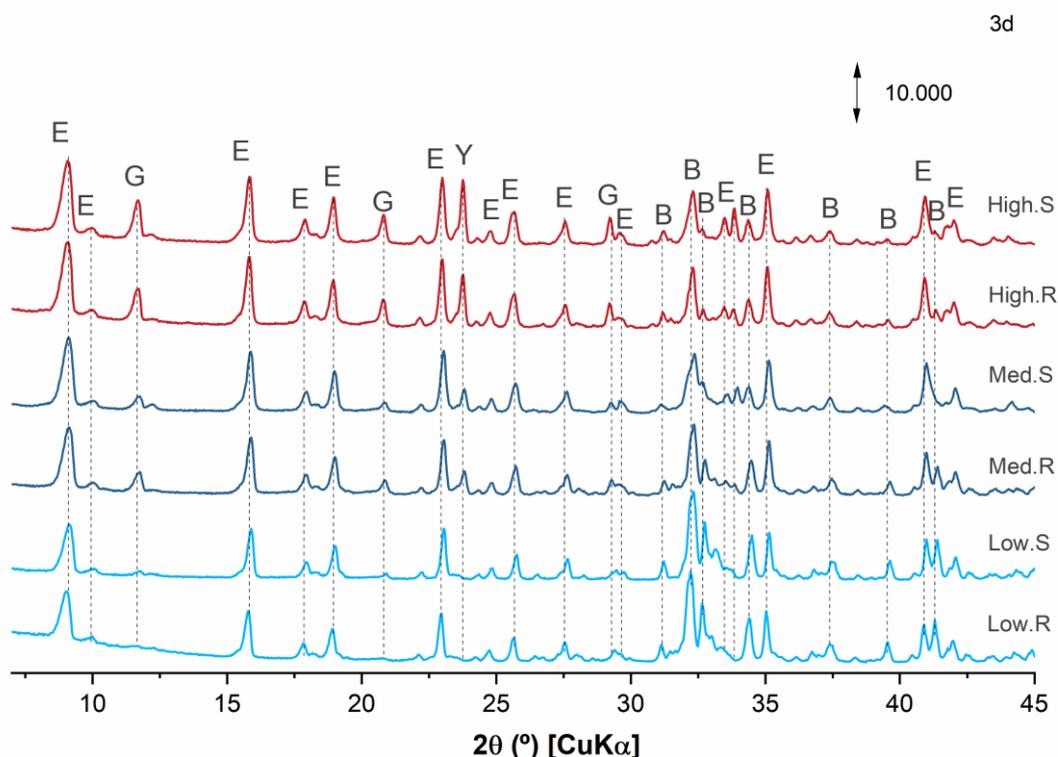


Nas curvas de TG/DTG das pastas com e sem SFCC (Figura 62) são observados os mesmos produtos de hidratação: Gipsita: etringita, AFm e $Al(OH)_3$, mas com algumas diferenças na intensidade de DTG. Esta comparação fica mais evidente na Figura 62 que traz o teor total de água combinada aos produtos hidratados e a fração de água combinada por faixa de temperatura em base a água combinada total da pasta. A Figura 63 a revela que o teor de água combinada total varia de acordo com o

teor de ye'elimita presente no clínquer e que a presença de SFCC tem pouca influência neste comportamento. Na Figura 63b é possível comparar por faixa de temperatura a variação na composição de fases hidratadas nas pastas. Analisando a faixa (40-186°C) que corresponde majoritariamente a etringita, nota-se um maior teor nas pastas com SFCC do que nas pastas de referência. Isto é compatível com a composição mineralógica dos clínqueres (Tabela 20), pois a presença do SFCC estabilizou mais o polimorfo ortorrômbico que é o mais reativo (Cuesta, A. *et al.*, 2014), principalmente nas pastas Med e High.

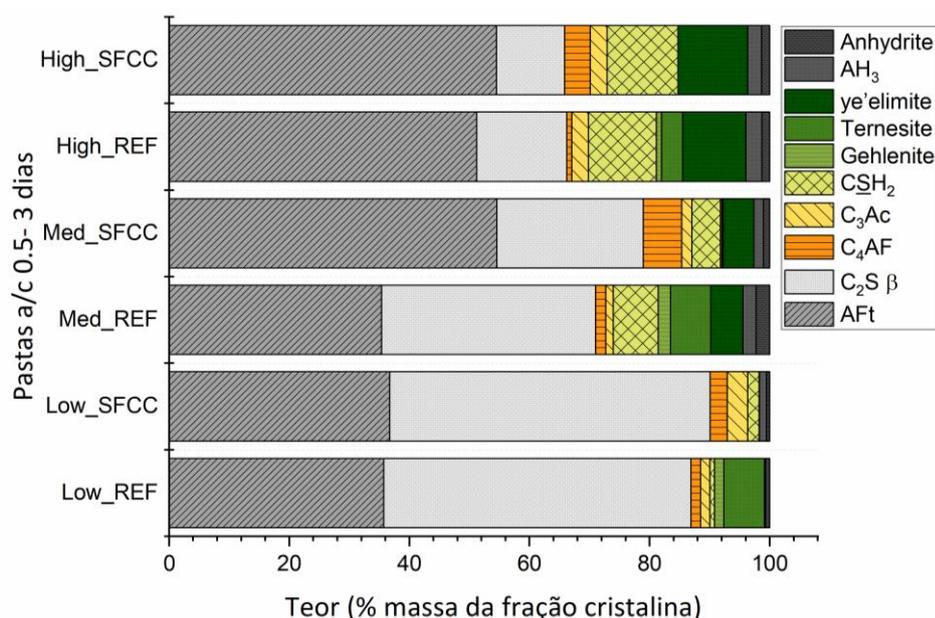
O pico bifásico de 186° a 355°C foi dividido em duas faixas. A água quimicamente combinada correspondente a perda de massa na faixa de 186 a 231°C, está parcialmente associada a decomposição do hidróxido de alumínio (AH₃). Esta fração é a mesma independentemente do tipo de cimento e da presença de SFCC. Já a água combinada de 231°C- 355°C, que corresponde parcialmente a decomposição de fases AFm, é menor nas pastas com SFCC do que nas pastas de referência correspondentes.

Figura 64. Difratogramas das pastas de cimento YCC com 3 dias de hidratação. Identificação das fases majoritárias: B: belita; Y: ye'elimita; G: gipsita; E: etringita.



A Figura 65 apresenta a proporção das fases presentes na porção cristalina da pasta. Este resultado confirma a tendência já observada, os cimentos com maior teor de Ye'elimita, Med e High, quando hidratados produzem mais fases AFt, assim como os que tem mais C₂S apresentam também maior teor desta fase com três dias de hidratação. Diferente do C₂S, boa parte da Ye'elimita já foi consumida nesta idade por conta da sua alta reatividade. As pastas YCC-SFCC apresentam maior teor de ternesita e de C₄AF quando comparado com as de referência, confirmando o observado na quantificação de fases do clínquer (Tabela 20).

Figura 65. Quantificação de fases na fração cristalina das pastas com 3 dias de hidratação pelo método de Rietveld.

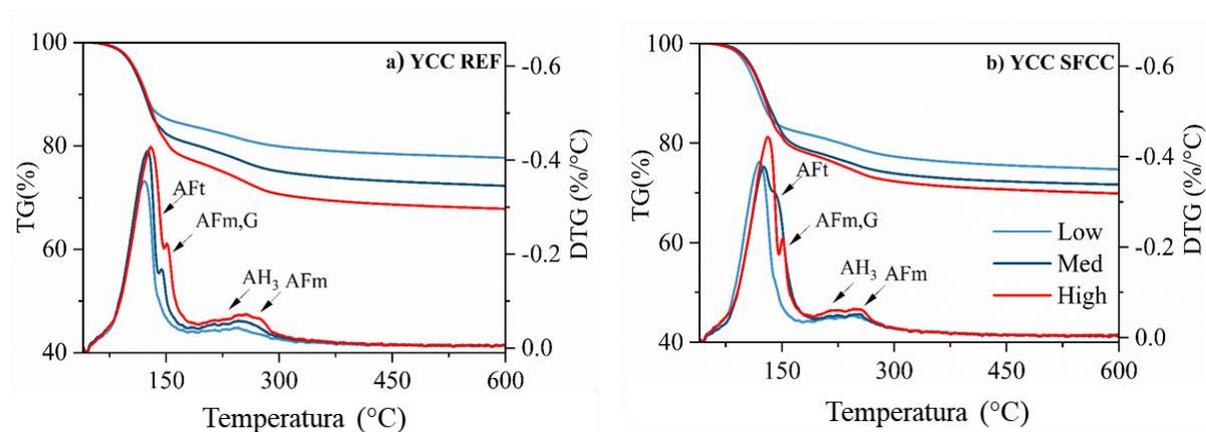


No difratogramas não foi possível detectar fases AFm e apenas uma pequena fração de AH₃ pôde ser detectada, isto se deve a baixa cristalinidade destas fases (García-Maté *et al.*, 2012). Confirmando o observado na termogravimetria, o CSH₂ é produto de hidratação destes cimentos, sendo mais presente nas pastas com maior teor de Ye'elimita (García-Maté *et al.*, 2013). A presença da fase anidrita também foi observada em outros estudos sobre pastas YCC (Álvarez-Pinazo *et al.*, 2012).

5.2.2.3 Análises de fases hidratadas com 28 dias

A Figura 66 apresenta a derivada das curvas de perda de massa (DTG) até 600°C obtida no ensaio de TGA para as pastas de YCC aos 28 dias de hidratação.

Figura 66 Curvas TGA-DTG das pastas de YCC aos 28 dias de hidratação. G: gipsita, AFm: fases AFm, AFt: Etringita, AH₃ : Hidróxido de alumínio.



Da temperatura ambiente até 600 °C foram observados três picos: um pico acentuado próximo a 130°C que está relacionado a decomposição da etringita, principal produto de hidratação dos cimentos YCC; um ombro em aproximadamente 150°C nas pastas Med e High, relacionado a decomposição de fases AFm e calcinação da gipsita; e um pico largo entre 200°C e 350°C que está associado à decomposição de duas fases: desidratação da AH₃ gel e AFm (4CaO. Al₂O₃.SO₃.12H₂O, perda H₂O da camada octaédrica), respectivamente. Estas reações estão de acordo com o identificado em outros estudos, conforme Quadro 10. A presença destas fases nesta faixa é evidente na pasta High-SFCC, onde o conteúdo de AFm foi menor do que nas de referência e o pico da decomposição da AH₃ foi mais aparente. Estes resultados concordam com estudos anteriores (Koga; Albert; Nogueira, 2020; Scrivener; Snellings; Lothenbach, 2018).

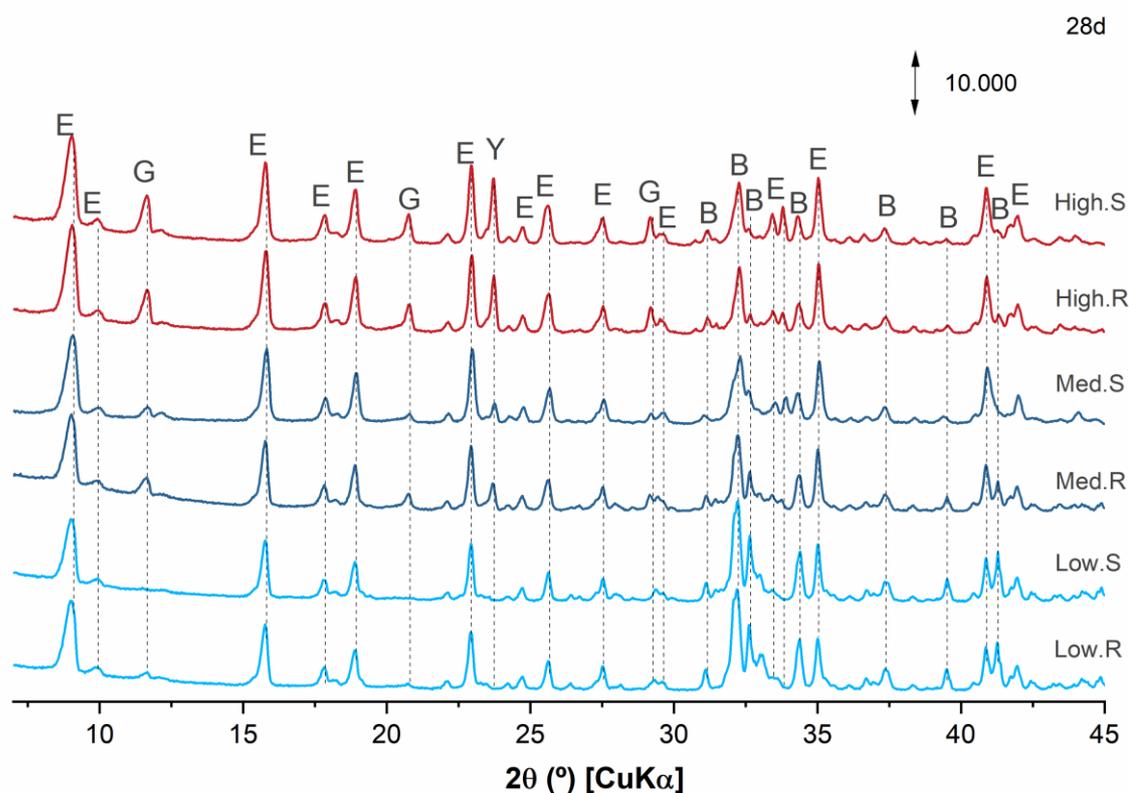
Quadro 10. Possíveis reações de decomposição de fases em pastas de cimentos YCC, por termogravimetria.

Faixa de temperatura	Fase	Referência
100°C	Aft: Etringita Aft	(Koga; Albert; Nogueira, 2020; Li, Z. <i>et al.</i> , 2021)
120- 150°C	Gypsum	(Koga; Albert; Nogueira, 2020)
190- 204°C	AFm	(Hargis; Telesca; Monteiro, 2014; Kiventerä <i>et al.</i> , 2019; Li, Z. <i>et al.</i> , 2021)
250° - 350°	AFm Monossulfato [4CaO. Al ₂ O ₃ .SO ₃ .12H ₂ O]	(Scrivener; Snellings; Lothenbach, 2018)
250–280°C	Al(OH) ₃	(Kiventerä <i>et al.</i> , 2019; Koga; Albert; Nogueira, 2020)

A Figura 67 mostra os difratogramas das pastas de YCC aos 28 dias de hidratação. Os picos de etringita, sulfato de cálcio e belita são observados em todas

as pastas, enquanto os picos de ye'elimita só são observados nas pastas Med e High-YCC. Nenhum AFm e $\text{Al}(\text{OH})_3$ foram detectados no DRX nesta idade. O $\text{Al}(\text{OH})_3$ formado na hidratação dos cimentos YCC é microcristalino (Zhang, Y. *et al.*, 2021), não sendo facilmente detectável pelo DRX. Por sua vez, a identificação das fases de AFm pela DRX é difícil devido à sua natureza em camadas e pouco cristalina (Andrade Neto *et al.*, 2022c; Ectors, 2016). Além disso, a fase ternesita, presente principalmente nas pastas sem SFCC, altera a cristalinidade dos hidratos obtidos. Em sistemas ye'elimita-ternesita, os principais produtos de hidratação são AFm pouco cristalino e o AH_3 amorfo (Montes *et al.*, 2018). A ausência de portlandita no DTG e DRX também era esperada uma vez que todos os cimentos YCC estudados aqui têm um conteúdo de belita inferior a 41% (Tabela 20). Como mostrado por Ben Haha *et al.* (2019) a portlandita só se forma em pastas de YCC quando o teor de belita do cimento anidro é superior a 75% em massa.

Figura 67. Difratoogramas das pastas YCC aos 28 dias de hidratação. B: belita; Ye': ye'elimita; G: gipsita; E: etringita.



Quanto à composição dos cimentos YCC (ou seja, Low, Med e High), quanto maior o teor de Ye'elimita no cimento anidro, maior os picos de etringita, AFm e

$\text{Al}(\text{OH})_3$ no DTG (como apresentado na Figura 66). A maior quantidade de etringita e AH_3 nos cimentos High-YCC era esperada, uma vez que estas fases são formadas pela hidratação da ye'elimita (Ben Haha; Winnefeld; Pisch, 2019; Koga; Albert; Nogueira, 2020).

Como já dito, em relação às fases do tipo AFm, na hidratação do YCC sem calcário, podem ser formadas monossulfato e strätlingita. Em sistemas ternesita-ye'elimita-belita, a strätlingita pode ser formada pela hidratação de C_2S e dissolução da ternesita na presença de AH_3 (Paul *et al.*, 2021). A decomposição térmica do monossulfato, strätlingita e gipsita, ocorre na mesma faixa de temperatura, cerca de $150\text{ }^\circ\text{C}$, o que dificulta sua diferenciação pelas curvas DTG. A identificação do tipo da fase AFm na pasta YCC geralmente é feita pela DRX. Entretanto, provavelmente devido ao baixo conteúdo formado alinhado com a natureza pouco cristalina das fases AFm, não foram observados picos de monossulfato ou strätlingita no DRX das pastas de YCC, Figura 67.

Observando-se que quanto maior a quantidade de ye'elimita no YCC, maior o pico do AFm no DTG, pode-se inferir que o AFm formado nas pastas Med e High YCC é monossulfato. Nota-se que strätlingita é o principal produto de hidratação da Belita nos cimentos YCC e, portanto, um conteúdo maior seria esperado nas pastas de YCC-low, que não apresentavam nenhum pico DTG claro atribuído às fases AFm. Assim, a ausência de picos de AFm no DTG dos cimentos YCC-low e a ausência de picos de strätlingita no DRX indica que a belita tinha um baixo grau de hidratação aos 28 dias.

Comparando as pastas com o maior conteúdo de ye'elimita com e sem SFCC, nota-se que as pastas sem SFCC têm o menor conteúdo de AFm. Este comportamento está relacionado com a presença de ternesita em cimentos sem SFCC. Usando NMR em pastas de cimento com e sem ternesita, Paul *et al.* (2021) observou que a ternesita favorece a formação de fases de AFm. Isto é evidente ao analisar o pico duplo do DTG entre 200 e $350\text{ }^\circ\text{C}$ relacionado à decomposição da AH_3 e AFm. Na curva da pasta SFCC, que tem um menor conteúdo de ternesita, é possível identificar as duas fases. Ainda assim, na pasta High-REF, que tem um conteúdo maior de ternesita, destaca-se o conteúdo de monossulfato, camuflando ao pico da AH_3

Em geral, o uso do SFCC permitiu incorporar de 10,24% (HIGH) a 20,81% (MED) do resíduo em clínqueres YCC como substituição de matéria-prima, resultando em cimentos com maior reatividade na primeira idade e desempenho comparável de 28 dias aos cimentos de referência. A estratégia de coprocessamento do SFCC na produção de cimentos YCC foi eficiente devido às propriedades avaliadas, mas estudos específicos precisam ser realizados para investigar a ação dos elementos contaminantes na formação das fases e o risco ambiental dos cimentos propostos.

5.2.3 Considerações do estudo do coprocessamento do SFCC em cimentos YCC

- Para os três sistemas estudados, formulados para ter teor de ye'elimita variando de 20 a 60%, o método de produção utilizado foi adequado pois as principais fases de cimentos YCC foram formadas.
- Os clínqueres de com SFCC apresentaram coloração mais escura do que os clínqueres de referência e isto está relacionado às fases formadas durante a clinquerização.
- A análise mineralógica dos clínqueres mostrou que a presença do SFCC influenciou principalmente no polimorfismo da Ye 'elimita e no teor de C₄AF. Apesar do teor de Fe₂O₃ adicionado aos clínqueres com e sem SFCC serem semelhantes, o teor de C₄AF foi maior nos clínqueres com SFCC do que nos seus equivalentes de referência. Uma hipótese é que nos clínqueres contendo SFCC, o Fe₂O₃ do sistema foi consumido para formar o C₄AF, enquanto nos clínqueres de referência, maiores teores de Fe₂O₃ foram incorporados na estrutura cristalina da Ye'elimita favorecendo a estabilização da estrutura pseudocúbica.
- Os clínqueres de referência apresentaram maiores teores de ternesita do que os com SFCC
- Os clínqueres com SFCC apresentaram maior reatividade do que os clínqueres de referência.
- O teor de água combinada varia em função do teor de ye'elimita e a presença do SFCC tem pouca influência nesse parâmetro.
- Por fim, conclui-se que é possível coprocessar até 21% de SFCC na produção de clínqueres YCC sem comprometer a síntese da Belita e Ye'elimita, que são as principais fases destes cimentos e sem afetar os produtos de hidratação.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 CONCLUSÕES

O trabalho proposto para esta tese foi elaborado de maneira a contribuir cientificamente para o entendimento do coprocessamento do SFCC na síntese de cimentos especiais. As conclusões presentes nesse estudo referem-se aos resultados obtidos dos ensaios realizados em clínqueres e pastas de cimentos especiais, Portland Classe G e cimentos contendo Ye'elimita, produzidos a partir do coprocessamento do catalisador de craqueamento catalítico fluido (SFCC) como matéria-prima na síntese dos clínqueres. As conclusões listadas a seguir, apesar de embasadas na literatura, dizem respeito aos materiais, processos de beneficiamento composição de clínqueres e cimentos utilizados neste trabalho, tendo caráter indicativo. Ressalta-se que novos estudos devem ser realizados no caso da alteração de algumas matérias-primas, seja por sua composição química ou propriedades físicas, de seu proporcionamento ou do método de produção.

a) Com relação ao método de produção, concluiu-se que:

- (i) O método de produção utilizado para a formulação e síntese dos cimentos Classe G, G1, G2, G3 e G4, foi eficiente pois permitiu sintetizar clínqueres com propriedades químicas e física que atendam aos requisitos normativos. No entanto, foram observadas variações entre os teores das fases dosadas pelas equações potenciais de Bogue e a quantificada pelo método de Rietveld, principalmente com relação aos teores de aluminatos.
- (ii) O método de produção dos clínqueres YCC, Low, Med e High, foi adequado pois as fases majoritárias características deste tipo de cimento foram formadas. No entanto, foram observadas variações entre os teores das fases dosadas pelas equações potenciais de Bogue adaptadas ao YCC e a quantificada pelo método de Rietveld.

b) Quanto às hipóteses propostas, concluiu-se que:

- (i) O SFCC pode ser utilizado na síntese de clínqueres, como fonte de Al_2O_3 e SiO_2 , na produção de cimento Portland classe G. Notou-se que pode ser incorporado em média 7% de SFCC em substituição das matérias-primas

na síntese de clínqueres classe G com composições químicas que atendam aos limites químicos normativos. Além disso, observou-se que a atuação do SFCC durante o processo de clínquerização está associada ao aumento proporcional de do polimorfo C_3S -M1 e ao aumento no teor de ACn, no caso dos cimentos G2, G3 e G4.

- (ii) O uso do SFCC na produção do clínquer Portland classe G resulta em cimentos mais reativos, com menor tempo de pega e menor tempo até a depleção de sulfatos no sistema do que os respectivos de referência. Os cimentos G com SFCC apresentaram maior calor acumulado com 72 horas do que os seus respectivos de referência.
- (iii) Concluiu-se que o SFCC pode ser utilizado na produção clínqueres contendo ye'elimita, como fonte de Al_2O_3 e SiO_2 . A composição química do SFCC permitiu coprocessar até 20,81% de SFCC sem comprometer sem a formação das fases majoritárias, belita e ye'elimita. Foram identificados teores compatíveis com a literatura de fases ACn em todos os clínquer sintetizados, independente da presença do SFCC. O Fe_2O_3 presente no SFCC favoreceu a formação de C_4AF , enquanto os íons Fe^{3+} estabilizaram a Ye'elimita cúbica nos clínquer de referência. Isso foi confirmado pelo aumento do parâmetro de rede a e do volume celular da estrutura cristalina cúbica Ye'elimita nos clínquer de referência devido à substituição de íons Al^{3+} menores por íons Fe^{3+} maiores.
- (iv) Como resultado da variação mineralógica, os cimentos contendo SFCC (com mais Ye'elimita ortorrômbica) tiveram taxas de reação mais altas nas primeiras 12-20 horas de hidratação. Apesar da maior reatividade dos clínquer contendo SFCC nas primeiras horas, os clínquer de referência High e Med apresentaram maiores teores totais de Ye'elimita do que os respectivos clínquer contendo o resíduo (6,64-8,08% em peso maior). Consequentemente, TG revelou maiores teores de etringita e AH aos 28 dias de hidratação para as pastas Alta e Média hidratadas sem SFCC.

6.2 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao final deste trabalho, percebeu-se a necessidade de diversos outros estudos que corroborem para a evolução do conhecimento acerca dos efeitos do

coprocessamento do SFCC nos dois sistemas propostos, Classe G e YCC. Por isso, sugere-se a realização dos seguintes estudos:

- Análise da influência do SFCC na mineralogia dos clínqueres com o foco no polimorfismo e cristalinidade através de ensaios de DRX com o passo de $0,01^\circ/4s$ nas janelas angulares isoladas dos polímeros. Dissolução dos silicatos para melhor visualização dos aluminatos por Difractometria.
- TG/DTA com análise dos elementos volatilizados até 1500°C das farinhas para compreender a influência do SFCC durante a síntese dos clínqueres.
- Modelagem termodinâmica dos processos de clinquerização e hidratação dos clínqueres com SFCC.
- Análise da hidratação dos cimentos YCC com maiores relações A/C.
- Microscopia eletrônica de varredura com EDS dos clínqueres para mapear em quais fases os elementos minoritários do SFCC estão presentes.
- Análise de ciclo de vida do coprocessamento do SFCC na produção dos clínqueres Portland classe G e YCC;
- Análise do risco ambiental do coprocessamento através da lixiviação dos clínqueres e das pastas antes e após e após submetê-las a carbonatação;

REFERÊNCIAS

ABDOLPOUR, H. *et al.* Self-compacting ultra-high performance mortars produced with waste catalysts from petrochemical industry: Rheological, mechanical and microstructural properties. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 369, 2022.

ABELLÁN-GARCÍA, J. *et al.* Effect of FC3R on the properties of ultra-high-performance concrete with recycled glass | Efecto del FC3R en las propiedades del concreto de ultra altas prestaciones con vidrio reciclado. **DYNA (Colombia)**, [s. l.], v. 86, n. 211, p. 84–93, 2019.

ABNT. **NBR 9831 - Cimento Portland para poços Petrolíferos – Requisitos e métodos de ensaio**. Rio de Janeiro: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2020.

ABNT. **NBR 10007 Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004. Disponível em: <https://wp.ufpel.edu.br/residuos/files/2014/04/nbr-10007-amostragem-de-resc3adduos-sc3b3lidos.pdf>. Acesso em: 23 mar. 2023.

ABNT. **NBR 12235 Armazenamento de resíduos sólidos perigosos**. Rio de Janeiro: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992. Disponível em: <https://wp.ufpel.edu.br/residuos/files/2014/04/nbr-12235-1992-armazenamento-de-res%C3%ADduos-s%C3%B3lidos-perigosos.pdf>. Acesso em: 23 mar. 2023.

ABNT. **NBR 16372- Cimento Portland e outros materiais em pó-Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine)**. Rio de Janeiro: [s. n.], 2015. Disponível em: www.abnt.org.br.

ADU-AMANKWAH, S. *et al.* Effect of sulfate additions on hydration and performance of ternary slag-limestone composite cements. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 164, p. 451–462, 2018.

AKCIL, A. *et al.* A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. **Waste Management**, [s. l.], v. 45, p. 420–433, 2015.

ALCARAZ, L. *et al.* Effect of lanthanum content on physicochemical properties and thermal evolution of spent and beneficiated spent FCC catalysts. **Ceramics International**, [s. l.], v. 48, n. 12, p. 17691–17702, 2022.

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**, [s. l.], v. 179, n. 1–3, p. 852–859, 2010.

AL-JABRI, K. *et al.* Potential use of FCC spent catalyst as partial replacement of cement or sand in cement mortars. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 39, p. 77–81, 2013.

ALMEIDA NT, E.; SECCHI, A. R. Dynamic optimization of a fcc converter unit: Numerical analysis. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 28, n. 1, p. 117–136, 2011.

ALONSO-FARIÑAS, B. *et al.* Sustainable management of spent fluid catalytic cracking catalyst from a circular economy approach. **Waste Management**, [s. l.], v. 110, p. 10–19, 2020.

ÁLVAREZ-PINAZO, G. *et al.* In-situ early-age hydration study of sulfobelite cements by synchrotron powder diffraction. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 56, p. 12–19, 2014.

ÁLVAREZ-PINAZO, G. *et al.* Rietveld quantitative phase analysis of Yeelimite-containing cements. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 42, n. 7, p. 960–971, 2012.

ANCHEYTA-JUÁREZ, J.; RODRÍGUEZ-SALOMÓN, S.; VALENZUELA-ZAPATA, M. A. Experimental evaluation of vacuum gas oil - Light cycle oil blends as FCC feedstock. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 675–679, 2001.

ANDRADE NETO, J. S. *et al.* Hydration and interactions between pure and doped C3S and C3A in the presence of different calcium sulfates. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 159, p. 106893, 2022a.

ANDRADE NETO, J. S. *et al.* Hydration of C3S and Al-doped C3S in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 152, n. November 2021, 2022b.

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**, [s. l.], v. 151, p. 106639, 2022c.

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**, [s. l.], v. 279, p. 122428, 2021.

ANDREÃO, P. V. *et al.* Beneficiation of Sugarcane Bagasse Ash: Pozzolanic Activity and Leaching Behavior. **Waste and Biomass Valorization**, [s. l.], v. 11, n. 8, p. 4393–4402, 2020.

API, A. P. I. **ISO 10426-1:2019 Specification for Cements and Materials for Well Cementing- Part 1: Specification**. 2019.

ARANDA, M. A. G.; DE LA TORRE, A. G. Sulfoaluminate cement. *In*: ECO-EFFICIENT CONCRETE. [S. l.]: Elsevier Ltd., 2013. p. 488–522. Disponível em: Acesso em: 16 set. 2020.

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**, [s. l.], v. 74, n. Young 1993, p. 169–209, 2012.

ASTM. ASTM C1679-14 Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry. **Annual Book of ASTM Standards Volume 04.01**, [s. l.], v. 04, p. 16, 2014.

ASTM. **ASTM C1702 - 17 Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry** West Conshohocken, PA. West Conshohocken, PA: [s. n.], 2017. Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/C1702.htm>. Acesso em: 25 dez. 2020.

ASTM. ASTM D7348 Standard Test Methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid Combustion Residues. **ASTM International**, [s. l.], v. i, p. 1–7, 2013.

BAI, P. *et al.* Fluid catalytic cracking technology: current status and recent discoveries on catalyst contamination. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, [s. l.], v. 61, n. 3, p. 333–405, 2019.

BEN HAHA, M.; WINNEFELD, F.; PISCH, A. Advances in understanding ye'elimite-rich cements. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 123, p. 105778, 2019.

BERGOLD, S. T.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Quantitative analysis of C-S-H in hydrating alite pastes by in-situ XRD. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 53, p. 119–126, 2013.

BERRIO, A.; TOBÓN, J. I.; DE LA TORRE, A. G. Kinetic model for ye'elimite polymorphs formation during clinkering production of CSA cement. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 321, p. 126336, 2022.

BETIOLI, A. M. *et al.* Effect of HMEC on the consolidation of cement pastes: Isothermal calorimetry versus oscillatory rheometry. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 39, n. 5, p. 440–445, 2009.

BEZERRA, U. T. *et al.* A correlation between Bogue's equations and Taylor's procedure for the evaluation of crystalline phases in special class Portland oilwell cement clinker. **Cerâmica**, [s. l.], v. 57, n. 341, p. 122–128, 2011.

BHATNAGAR, A. *et al.* Vanadium removal from water by waste metal sludge and cement immobilization. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 144, n. 2, p. 197–204, 2008.

BHATTY, J. I. *et al.* **Innovation in Portland Cement Manufacturing**. Illinois: Portland Cement Association Skokie, 2011.

BHATTY, J. I.; MARIJNISSEN, J.; REID, K. J. Portland cement production using mineral wastes. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 501–510, 1985.

BINNEMANS, K. *et al.* Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 99, p. 17–38, 2015.

BLACK, L.; BROOKER, A. SEM-SCA: Combined SEM - Raman spectrometer for analysis of OPC clinker. *In: , 2007. Advances in Applied Ceramics*. [S. l.: s. n.], 2007. p. 327–334.

BOESCH, M. E.; HELLWEG, S. Identifying improvement potentials in cement production with life cycle assessment. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 44, n. 23, p. 9143–9149, 2010.

BOGUE, R. H. Calculation of the Compounds in Portland Cement. **Industrial and Engineering Chemistry - Analytical Edition**, [s. l.], v. 1, n. 4, p. 192–197, 1929.

BORRACHERO, M. V. *et al.* Spent fluid catalytic cracking catalyst for improving early strength of portland cement. **ACI Materials Journal**, [s. l.], v. 111, n. 1, p. 59–65, 2014.

BOUCHENAF, O. *et al.* Manufacturing equivalent Clinker by indirect mechanosynthesis process. *In: , 2019, London. 1st International conference on Innovation in Low-Carbon Cement and Concrete technology*. London: [s. n.], 2019. p. 1–4. Disponível em: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02389062>.

BOUZÓN, N. *et al.* Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders. **Materials Letters**, [s. l.], v. 115, p. 72–74, 2014.

BUKOWSKA, M.; PACEWSKA, B.; WILIŃSKA, I. Influence of spent catalyst used for catalytic cracking in a fluidized bed on sulphate corrosion of cement mortars: I. Na₂SO₄ medium. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 34, n. 5, p. 759–767, 2004.

BULLERJAHN, F. *et al.* Hydration reactions and stages of clinker composed mainly of stoichiometric ye'elimite. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 116, p. 120–133, 2019.

BUSCA, G. *et al.* The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 486, p. 176–186, 2014.

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**, [s. l.], v. 212, p. 51–60, 2018.

CÁNOVAS, C. R. *et al.* Valorization of wastes from the fertilizer industry: Current status and future trends. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 174, p. 678–690, 2018.

CHATTERJEE, A.; SUI, T. Alternative fuels – Effects on clinker process and properties. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 123, 2019.

CHEN, I. A.; JUENGER, M. C. G. Incorporation of coal combustion residuals into calcium sulfoaluminate-belite cement clinkers. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 34, n. 8, p. 893–902, 2012.

CHEN, I. A.; JUENGER, M. C. G. Synthesis and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements with varied phase compositions. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 46, n. 8, p. 2568–2577, 2011.

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

CHENG, W. *et al.* Synthesis of nickel powder with good hydrogen evolution performance from spent Fluid Catalytic Cracking catalysts. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 383, 2023.

CHIRANJEEVI, T. *et al.* Minimization of Waste Spent Catalyst in Refineries. **Procedia Environmental Sciences**, [s. l.], v. 35, p. 610–617, 2016.

CHO, S. I.; JUNG, K. S.; WOO, S. I. Regeneration of spent RFCC catalyst irreversibly deactivated by Ni, Fe, and V contained in heavy oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 33, n. 3, p. 249–261, 2001.

CHOU, M.-L. *et al.* Making fired bricks with spent equilibrium catalyst-a technical feasibility study. **Journal of Solid Waste Technology and Management**, [s. l.], v. 35, n. 4, p. 200–208, 2009.

CHRISTIDIS, G. E. *et al.* Quantitative Analysis of Portland Cement Clinker with Rietveld Refinement: Implications of the Amorphous Matter. **Materials Proceedings**, Basel Switzerland, v. 5, p. 75, 2021.

COELHO, A. A. TOPAS and TOPAS-Academic: An optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. An. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 51, n. 1, p. 210–218, 2018.

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**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 225–239, 2003.

CORDEIRO, G. C.; KURTIS, K. E. Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 97, p. 41–49, 2017.

COSA, J. *et al.* Influence of addition of fluid catalytic cracking residue (FCC) and the SiO₂ concentration in alkali-activated ceramic sanitary-ware (CSW) binders. **Minerals**, [s. l.], v. 8, n. 4, 2018.

COSTA, C.; MARQUES, P.; CARVALHO, P. A. An SEM investigation of the pozzolanic activity of a waste catalyst from oil refinery. **Microscopy and Microanalysis**, [s. l.], v. 18, n. SUPPL.5, p. 75–76, 2012.

COURTIAL, M. *et al.* Polymorphism of tricalcium silicate in Portland cement: a fast visual identification of structure and superstructure. **Powder Diffraction**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 7–15, 2003.

CUESTA, A. *et al.* Hydration mechanisms of two polymorphs of synthetic ye'elimite. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 63, p. 127–136, 2014.

CUESTA, Ana *et al.* Pseudocubic crystal structure and phase transition in doped ye'elimite. **Crystal Growth and Design**, [s. l.], v. 14, n. 10, p. 5158–5163, 2014.

DA, Y. *et al.* Potential of preparing cement clinker by adding the fluorine-containing sludge into raw meal. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 403, n. July 2020, p. 123692, 2021a.

DA, Y. *et al.* The effect of spent petroleum catalyst powders on the multiple properties in blended cement. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 231, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117203>. Acesso em: 13 out. 2020.

DA, Y. *et al.* Utilizing titanium-containing pickling sludge to prepare raw meal for clinker production. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 268, p. 121216, 2021b.

DA COSTA, E. B. *et al.* Avaliação da perda de massa de farinhas precursoras de clínquer csab compostas com lodo de anodização do alumínio. **Revista Materia**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 291–300, 2014.

DA COSTA, E. B. *et al.* Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 122, p. 373–383, 2016.

DA CUNHA, A. L. C. *et al.* A study of the particle size effect on the pozzolanic activity of an equilibrium catalyst. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 106, n. 3, p. 805–809, 2011.

DE LA TORRE, Á. G. *et al.* Crystal structure of low magnesium-content alite: Application to Rietveld quantitative phase analysis. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 38, n. 11, p. 1261–1269, 2008.

DE LA TORRE, A. G.; ARANDA, M. A. G. Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements. **J. Appl. Cryst**, [s. l.], 2003.

DE MATOS, P. R. *et al.* In-situ laboratory X-ray diffraction applied to assess cement hydration. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 162, p. 106988, 2022.

DE NOIRFONTAINE, M. N. *et al.* Tricalcium silicate Ca₃SiO₅ superstructure analysis: A route towards the structure of the M1 polymorph. **Zeitschrift für Kristallographie**, [s. l.], v. 227, n. 2, p. 102–112, 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**, [s. l.], v. 147, n. 4, p. 2923–2934, 2022.

DENG, Q. *et al.* Mechanism of C4AF Content and Heat-curing Process on the Abrasion Resistance of High Ferrite Cement. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 440–449, 2022.

DEOLALKAR, S. P. **Designing Green Cement Plants**. [S. l.]: Elsevier, 2016. Disponível em: Acesso em: 25 maio 2021.

DOLLASE, W. A. Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 19, p. 267–272, 1986.

DOS SANTOS, K. R. *et al.* Stabilization/Solidification of Toxic Elements in Cement Pastes Containing a Spent FCC Catalyst. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 232, n. 2, 2021.

DULAIMI, A. *et al.* Performance Analysis of a Cold Asphalt Concrete Binder Course Containing High-Calcium Fly Ash Utilizing Waste Material. **Journal of Materials in Civil Engineering**, [s. l.], v. 29, n. 7, p. 04017048, 2017.

DWECK, J.; PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M. Study of a Brazilian spent catalyst as cement aggregate by thermal and mechanical analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 92, n. 1, p. 121–127, 2008.

ECTORS, D. Advances in the analysis of cementitious reactions and hydrate phases. [s. l.], p. 12–14, 2016.

EMERSON PROCESS MANAGEMENT. **Overview of Fluidized-bed Catalytic Cracker (FCC) Process Solutions Guide**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: Acesso em: 2 fev. 2023.

FERELLA, F.; INNOCENZI, V.; MAGGIORE, F. Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 108, p. 10–20, 2016.

FLORES, Y. C. *et al.* Performance of Portland cement pastes containing nano-silica and different types of silica. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 146, p. 524–530, 2017.

FONT, A. *et al.* Geopolymer eco-cellular concrete (GECC) based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC) with addition of recycled aluminium foil powder. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 168, p. 1120–1131, 2017.

FONT, A. *et al.* Salt slag recycled by-products in high insulation alternative environmentally friendly cellular concrete manufacturing. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 231, p. 117114, 2020.

FRIEDLINGSTEIN, P. *et al.* Global Carbon Budget 2022. **Earth System Science Data**, [s. l.], v. 14, n. 11, p. 4811–4900, 2022.

GAO, Y. *et al.* Synergistic use of industrial solid wastes to prepare belite-rich sulphoaluminate cement and its feasibility use in repairing materials. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 264, p. 120201, 2020.

GARCÍA DE LOMAS, M.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I.; FRÍAS, M. Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-cement mortars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 90, n. 2, p. 443–447, 2007.

GARCÍA-MATÉ, M. *et al.* Amorphous determination in calcium sulfoaluminate materials by external and internal methods. **Advances in Cement Research**, [s. l.], v. 27, n. 7, p. 417–423, 2015.

GARCÍA-MATÉ, M. *et al.* Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 54, p. 12–20, 2013.

GARCÍA-MATÉ, M. *et al.* Rheological and hydration characterization of calcium sulfoaluminate cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 34, n. 5, p. 684–691, 2012.

GARTNER, E. M.; MACPHEE, D. E. A physico-chemical basis for novel cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 41, n. 7, p. 736–749, 2011.

GARTNER, E.; SUI, T. Alternative cement clinkers. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 114, p. 27–39, 2018.

GHOSH, S. N.; CHATTERJEE, A. K. **Absorption and reflection infra-red spectra of major cement minerals, clinkers and cements**JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. [S. l.: s. n.], 1974.

GOBBO, L. de A. Capítulo II - Compostos Do Clínquer Portland. [s. l.], n. 1995, p. 4–16, 2001.

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

GONZÁLEZ, M. R. M. R.; PEREYRA, A. M. A. M.; BASALDELLA, E. I. E. I. Trivalent chromium ion removal from aqueous solutions using low-cost zeolitic materials obtained from exhausted FCC catalysts. **Adsorption Science and Technology**, [s. l.], v. 29, n. 7, p. 629–636, 2011.

GREVEL, K. D. *et al.* Thermodynamic data of belite polymorphs. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 152, 2022.

GÜLEÇ, F. *et al.* Demonstrating the applicability of chemical looping combustion for the regeneration of fluid catalytic cracking catalysts. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 389, p. 124492, 2020.

GUO, X. *et al.* Durability and microstructure of CSA cement-based materials from MSWI fly ash. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 46, p. 26–31, 2014.

GURDIÁN, H. *et al.* Corrosion Behavior of Steel Reinforcement in Concrete with Recycled Aggregates, Fly Ash and Spent Cracking Catalyst. **Materials**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 3176–3197, 2014.

HANEIN, T. *et al.* Stability of ternesite and the production at scale of ternesite-based clinkers. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 98, p. 91–100, 2017.

HANEIN, T.; GALVEZ-MARTOS, J. L.; BANNERMAN, M. N. Carbon footprint of calcium sulfoaluminate clinker production. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 172, p. 2278–2287, 2018.

HARADA, T.; TANAKA, H.; YAMASHITA, M. Influences of lanthanum oxide in clinker on the properties of cement. **Cement Science and Concrete Technology**, [s. l.], v. 67, n. 1, p. 144–150, 2013.

HARGIS, C. W.; TELESKA, A.; MONTEIRO, P. J. M. Calcium sulfoaluminate (Ye'elinite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 65, p. 15–20, 2014.

HE, H. *et al.* Alkali-excited gel structure and compositions evolution in geopolymers synthesized from the spent FCC catalyst and steel slag. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 21, p. 2663–2671, 2022.

HE, W. *et al.* Belite-calcium sulphoaluminate cement prepared by EMR and BS: Hydration characteristics and microstructure evolution behavior. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 333, p. 127415, 2022.

HEWLETT, P. C.; LISKA, M. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. [S. l.]: Butterworth-Heinemann, 2019.

HORGNIÉS, M.; CHEN, J. J.; BOUILLON, C. Overview about the use of fourier transform infrared spectroscopy to study cementitious materials. *In:* , 2013. **WIT Transactions on Engineering Sciences**. [S. l.]: WITPress, 2013. p. 251–262.

HU, J.; GE, Z.; WANG, K. Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 50, p. 657–663, 2014.

HUANG, Y. *et al.* Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: Influence of P 2 O 5 and F on the clinker formation and cement performances. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 203, p. 432–442, 2019.

HUGHES, T. L. *et al.* **Determining Cement Composition by Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. [S. l.: s. n.], 1995.

ICHIKAWA, M.; KANAYA, M. Effects of minor components and heating rates on the fine textures of alite in Portland cement clinker. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 27, n. 7, p. 1123–1129, 1997.

IEA, I. E. A.; CSI, C. S. I. **Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry - Analysis - IEA**. [S. l.: s. n.], 2017. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-low-carbon-transition-in-the-cement-industry>. Acesso em: 25 maio 2021.

INNOCENZI, V. *et al.* Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 24, p. 92–97, 2015.

IRRAN, E.; TILLMANN, E.; HENTSCHEL, G. Ternesite, Ca₅(SiO₄)₂SO₄, a new mineral from the Ettringer Bellerberg/Eifel, Germany. **Mineralogy and Petrology**, [s. l.], v. 60, n. 1–2, p. 121–132, 1997.

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**, [s. l.], v. 154, p. 106715, 2022.

ISTERI, V. *et al.* Production and properties of ferrite-rich CSAB cement from metallurgical industry residues. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 712, p. 136208, 2020.

IVANKOVIĆ, S. *et al.* Cytotoxicity of nanosize V₂O₅ particles to selected fibroblast and tumor cells. **Toxicology in Vitro**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 286–294, 2006.

JANSEN, Daniel *et al.* A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 41, n. 6, p. 602–608, 2011.

JANSEN, D. *et al.* Does Ordinary Portland Cement contain amorphous phase? A quantitative study using an external standard method. **Powder Diffraction**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 31–38, 2011.

JANSEN, D. *et al.* Studies on the early hydration of two modifications of ye'elimite with gypsum. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 91, p. 106–116, 2017.

JIN, H. *et al.* Sustainable Bioleaching of Rare Earth Elements from Industrial Waste Materials Using Agricultural Wastes. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 18, p. 15311–15319, 2019.

JULPHUNTHONG, P. Synthesizing of calcium sulfoaluminate-belite (CSAB) cements from industrial waste materials. *In*: , 2018. **Materials Today: Proceedings**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2018. p. 14933–14938. Disponível em: Acesso em: 22 out. 2020.

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

KIM, Y. M.; HONG, S. H. Influence of minor ions on the stability and hydration rates of β -dicalcium silicate. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 87, n. 5, p. 900–905, 2004.

KIRCHHEIM, A. P. *et al.* Analysis of cubic and orthorhombic C3A hydration in presence of gypsum and lime. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 44, n. 8, p. 2038–2045, 2009.

KIVENTERÄ, J. *et al.* Solidification/stabilization of gold mine tailings using calcium sulfoaluminate-belite cement. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 239, p. 118008, 2019.

KOGA, G. Y.; ALBERT, B.; NOGUEIRA, R. P. On the hydration of Belite-Ye'elimite-Ferrite (BYF) cement pastes: Effect of the water-to-cement ratio and presence of fly ash. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 137, p. 106215, 2020.

KOGUT, K.; GÓRECKI, J.; BURMISTRZ, P. Opportunities for reducing mercury emissions in the cement industry. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 293, 2021.

KOSAJAN, V. *et al.* Municipal solid waste (MSW) co-processing in cement kiln to relieve China's Msw treatment capacity pressure. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 167, p. 105384, 2021.

KUGLER, E. L.; LETA, D. P. Nickel and vanadium on equilibrium cracking catalysts by imaging secondary ion mass spectrometry. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 109, n. 2, p. 387–395, 1988.

KURDOWSKI, W. **Cement and Concrete Chemistry**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. v. 9789400779 Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-7945-7>. Acesso em: 25 maio 2021.

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

LAPPAS, A. A. *et al.* Effect of metals poisoning on FCC products yields: Studies in an FCC short contact time pilot plant unit. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 65, n. 2–4, p. 233–240, 2001.

LE, T. *et al.* Microwave intensified synthesis of Zeolite-Y from spent FCC catalyst after acid activation. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 776, p. 437–446, 2019.

LE SAOÛT, G.; KOCABA, V.; SCRIVENER, K. Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 41, n. 2, p. 133–148, 2011.

LE MOS, 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**, [s. l.], v. 130, n. 1, p. 573–584, 2017.

LI, X. *et al.* Effect of SO₃ and MgO on Portland cement clinker: Formation of clinker phases and alite polymorphism. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 58, p. 182–192, 2014.

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

LI, Z. *et al.* Using alumina-rich sludge and phosphogypsum manufactures low-CO₂ cement. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 123016, p. 288, 2021.

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

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

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**, [s. l.], v. 27, n. 5, p. 251–257, 2017.

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

LONG, J. *et al.* Effects of vanadium oxidation number on desulfurization performance of FCC catalyst. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 282, n. 1–2, p. 295–301, 2005.

LU, G.; LU, X.; LIU, P. Reactivation of spent FCC catalyst by mixed acid leaching for efficient catalytic cracking. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 92, p. 236–242, 2020a.

LU, G.; LU, X.; LIU, P. Recovery of rare earth elements from spent fluid catalytic cracking catalyst using hydrogen peroxide as a reductant. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 145, p. 106104, 2020b.

LUZ, C. A. *et al.* Valorization of galvanic sludge in sulfoaluminate cement. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. 595–601, 2009.

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**, [s. l.], v. 15, n. 4, 2018. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29642474/>. Acesso em: 25 maio 2021.

MACHADO, C. L. *et al.* Efeito do dióxido de carbono supercrítico em pastas de cimento contendo catalisador residual de FCC. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [s. l.], v. 25, n. 1, 2020.

MAIDEL, M.; JERÔNIMO DE SANTANA PONTE, M. J.; DE ARAÚJO PONTE, H. Recycling lanthanum from effluents of eletrokinetic treatment of FCC spent catalyst, using a selective precipitation technique. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 210, p. 251–257, 2019.

MAJLING, J. *et al.* Relationship between raw mixture and mineralogical composition of sulphoaluminate belite clinkers in the system $\text{CaOSiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3\text{SO}_3$. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 23, n. 6, p. 1351–1356, 1993.

MALAISKIENE, J. *et al.* The effect of nano SiO_2 and spent fluid catalytic cracking catalyst on cement hydration and physical mechanical properties. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 299, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124281>. Acesso em: 5 abr. 2022.

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

MARKAD, V. L. *et al.* Biomarker responses in the earthworm, *Dichogaster curgensis* exposed to fly ash polluted soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 118, p. 62–70, 2015.

MARTIN, L. H. J. *et al.* Influence of fly ash on the hydration of calcium sulfoaluminate cement. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 95, p. 152–163, 2017.

MARTÍNEZ-LÓPEZ, C. *et al.* Uso de test de lixiviación para determinar la migración de contaminantes en morteros de sustitución con residuos de catalizador de craqueo catalítico (FCC). **DYNA (Colombia)**, [s. l.], v. 80, n. 181, p. 163–170, 2013.

MAS, M. A. *et al.* A binder from alkali activation of FCC waste: Use in roof tiles fabrication. **Key Engineering Materials**, [s. l.], v. 668, p. 411–418, 2016.

MATOS, S. R. C. *et al.* Synthesis and hydration of ye'elimito-containing cement (YCC) produced with spent fluid catalytic cracking catalyst. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 359, 2022.

MELLADO, A. *et al.* Carbon footprint of geopolymeric mortar: Study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route. **RSC Advances**, [s. l.], v. 4, n. 45, p. 23846–23852, 2014.

MELLADO, A. *et al.* Resistance to acid attack of alkali-activated binders: Simple new techniques to measure susceptibility. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 150, p. 355–366, 2017.

MITTEMEIJER, E. J.; SCARDI, P. (org.). **Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. (Springer Series in Materials Science). v. 68 Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-06723-9>. Acesso em: 22 dez. 2020.

MOHAMMADI, A. *et al.* An efficient method for recycling spent residue cat-cracking catalysts (SRC) to prepare broadly-applicable mullite-based wear-resistant ceramics. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 187, p. 105488, 2020.

MONTES, M. *et al.* Can calcium aluminates activate ternesite hydration?. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 103, p. 204–215, 2018.

MONZÓN, J. D. J. D. *et al.* The role of alkaline activation in the structural transformations of aluminosiliceous industrial wastes towards zeolite production. **Materials Today Communications**, [s. l.], v. 21, p. 100624, 2019.

MORENO-MATEOS, D. *et al.* Anthropogenic ecosystem disturbance and the recovery debt. **Nature Communications**, [s. l.], v. 8, 2017.

NABILA BOUHA, F.; KACIMI, L.; DE LA TORRE, A. G. Manufacture of rich-sulfoaluminate belite cement at low temperature from waste mixture by dry and hydrothermal processes. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 314, p. 125641, 2022.

NELSON, E. B.; DRECQ, P. Special Cement Systems. **Developments in Petroleum Science**, [s. l.], v. 28, n. C, p. 7-1-7–14, 1990.

NEWVILLE, M. *et al.* Imfit/Imfit-py: 1.1.0. [s. l.], 2022. Disponível em: <https://zenodo.org/record/7370358>. Acesso em: 16 fev. 2023.

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**, [s. l.], v. 35, n. 5, p. 1195–1202, 2018.

PACE, M. L. *et al.* Use of industrial byproducts as alumina sources for the synthesis of calcium sulfoaluminate cements. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 45, n. 14, p. 6124–6128, 2011.

PACEWSKA, B. *et al.* Studies on the influence of spent FCC catalyst on hydration of calcium aluminate cements at ambient temperature. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 105, n. 1, p. 129–140, 2011.

PADAMATA, S. K. *et al.* Recovery of Noble Metals from Spent Catalysts: A Review. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, [s. l.], v. 51, n. 5, p. 2413–2435, 2020.

PANG, X. *et al.* Influence of curing temperature on the hydration and strength development of Class G Portland cement. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 156, 2022.

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

PAUL, G. *et al.* Low temperature sulfoaluminate clinkers: The role of sulfates and silicates on the different hydration behavior. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 268, p. 121111, 2021.

PAYÁ, J. *et al.* Chemical activation of pozzolanic reaction of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) in lime pastes: Thermal analysis. **Advances in Cement Research**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 123–130, 2004.

PAYÁ, J. *et al.* Pozzolanic reaction rate of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) in cement pastes. **Advances in Cement Research**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 112–118, 2013.

PAYÁ, J. *et al.* The chemical activation of pozzolanic reaction of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) in lime pastes. **Advances in Cement Research**, [s. l.], v. 19, n. 1, p. 9–16, 2007.

PETERSON, V. K.; HUNTER, B. A.; RAY, A. Tricalcium Silicate T1 and T2 Polymorphic Investigations: Rietveld Refinement at Various Temperatures Using Synchrotron Powder Diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 87, n. 9, p. 1625–1634, 2004.

PICHNIARCZYK, P.; BARAN, T. Influence of lead and vanadium on the setting of Portland cement CEM I 52,5N SR3/NA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 131, n. 3, p. 2321–2328, 2018.

PIEKKARI, K. *et al.* Immobilization of heavy metals, selenate, and sulfate from a hazardous industrial side stream by using calcium sulfoaluminate-belite cement. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 258, 2020. Disponível em: <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>. Acesso em: 22 out. 2020.

PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M.; DWECK, J. Pozzolanic properties of a residual FCC catalyst during the early stages of cement hydration: Evaluation by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 87, n. 3, p. 715–720, 2007.

PRINCE, Edward. **International Tables for Crystallography**. [S. l.]: International Union of Crystallography, 2004. Disponível em: <http://www.worldcat.org/title/international-tables-for-x-ray-crystallography-vol-iii-physical-and-chemical-tables/oclc/20763301>. Acesso em: 15 mar. 2022.

PSARRAS, A. C. *et al.* Study of the accessibility effect on the irreversible deactivation of FCC catalysts from contaminant feed metals. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 127, n. 1–4, p. 44–53, 2007.

RAMACHANDRAN, V. S. *et al.* **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**. New York: Noyes Publications / William Andrew Publishing, 2002-. ISSN 00406031.

REED, D. W. *et al.* Bioleaching of rare earth elements from waste phosphors and cracking catalysts. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 166, p. 34–40, 2016.

REN, X.; ZHANG, W.; YE, J. FTIR study on the polymorphic structure of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 99, p. 129–136, 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**, [s. l.], v. 40, n. 15, p. 6162–6170, 2020.

ROCHA, S. D. F.; DE FREITAS CUNHA LINS, V.; DO ESPÍRITO SANTO, B. C. Aspects of waste co-processing in clinker kilns. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 1–10, 2011.

RODRÍGUEZ, E. D. E. D. *et al.* Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process. **Fuel**, [s. l.], v. 109, p. 493–502, 2013.

RUIZ, G. *et al.* Effect of Curing conditions on the Compressive Strength of Spent Fluid Catalytic Cracking Catalyst (SFCCC)-based Geopolymers. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 660, n. 1, 2019a.

RUIZ, G. *et al.* Synthesis of a Geopolymer Binders Using Spent Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalyst. *In:* , 2019b. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. [S. l.: s. n.], 2019.

RUNGCHET, A. *et al.* Hydrothermal synthesis of calcium sulfoaluminate–belite cement from industrial waste materials. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 115, p. 273–283, 2016.

RUNGCHET, A. *et al.* Synthesis of low-temperature calcium sulfoaluminate-belite cements from industrial wastes and their hydration: Comparative studies between lignite fly ash and bottom ash. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 83, p. 10–19, 2017.

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 114, p. 2–26, 2018.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 78, Keynote papers from 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015), p. 38–56, 2015.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. [S. l.: s. n.], 2018.

SHANG, D. *et al.* Incorporation mechanism of titanium in Portland cement clinker and its effects on hydration properties. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 146, p. 344–349, 2017.

SHARP, J. H.; LAWRENCE, C. D.; YANG, R. Calcium sulfoaluminate cements - Low-energy cements, special cements or what?. **Advances in Cement Research**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 3–13, 1999.

SHEN, Y. *et al.* Preparation and Performance of Ternesite–Ye’elimite Cement. **Materials**, [s. l.], v. 15, n. 12, 2022.

SILVA, J. S. *et al.* Alkali-activation of spent fluid cracking catalysts for CO₂ capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 232, p. 1–12, 2016.

SILVA, F. G. S. *et al.* Consumption of calcium hydroxide and formation of C-S-H in cement pastes: Influence of the addition of a spent FCC catalyst (Ecat). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 116, n. 1, p. 287–293, 2014.

SILVA, F. G. S. *et al.* Hydration of the equilibrium catalyst (Ecat) calcium hydroxide system: Thermogravimetric study of the formation of main hydrated phases. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 120, n. 2, p. 1089–1098, 2015.

SIMÃO, L. *et al.* Waste-containing clinkers: Valorization of alternative mineral sources from pulp and paper mills. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 109, p. 106–116, 2017.

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

SKALAMPRINOS, S. *et al.* Enthalpy of formation of ye’elimite and ternesite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 131, n. 3, p. 2345–2359, 2018.

SNELLINGS, R. *et al.* RILEM TC-238 SCM recommendation on hydration stoppage by solvent exchange for the study of hydrate assemblages. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, [s. l.], v. 51, n. 6, p. 1–4, 2018.

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**, [s. l.], v. 59, p. 139–146, 2014.

SNELLINGS, R.; SALZE, A.; SCRIVENER, K. L. Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 64, p. 89–98, 2014.

SOBIK-SZOŁTYSEK, J.; WYSTALSKA, K. Coprocessing of sewage sludge in cement kiln. *In: INDUSTRIAL AND MUNICIPAL SLUDGE: EMERGING CONCERNS AND SCOPE FOR RESOURCE RECOVERY.* [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 361–381. Disponível em: Acesso em: 25 maio 2021.

SORIANO, L. *et al.* Effect of pozzolans on the hydration process of Portland cement cured at low temperatures. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 42, p. 41–48, 2013.

SORIANO, L. *et al.* High strength mortars using ordinary Portland cement-fly ash-fluid catalytic cracking catalyst residue ternary system (OPC/FA/FCC). **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 106, p. 228–235, 2016.

SORIANO, L. *et al.* Use of high-resolution thermogravimetric analysis (HRTG) technique in spent FCC catalyst/Portland cement pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 120, n. 3, p. 1511–1517, 2015.

SOUZA, H. M. *et al.* Predição da composição do clínquer industrial utilizando minimização da energia livre de Gibbs. **Cerâmica**, [s. l.], v. 61, n. 357, p. 23–30, 2015.

SOUZA, N. L. A. *et al.* Vanadium poisoning of FCC catalysts: A quantitative analysis of impregnated and real equilibrium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 560, p. 206–214, 2018.

STANĚK, T.; SULOVSKEÝ, P. The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 32, n. 7, p. 1169–1175, 2002.

STEVULA, L.; PETROVIC, J. HYDRATION OF POLYMORPHIC MODIFICATION C3S. **CEMENT and CONCRETE RESEARCH**, [s. l.], v. 11, p. 183–190, 1981.

STEWART, H. R.; BAILEY, J. E. **Microstructural studies of the hydration products of three tricalcium silicate polymorphs**JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. [S. l.: s. n.], 1983.

STOCKWELL, D. M. Continuous Age Distribution Method for Catalytic Cracking 2. Understanding Nonidealities. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 57, n. 40, p. 13327–13341, 2018.

SU, N. *et al.* Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 30, n. 11, p. 1773–1783, 2000.

SUDHAKAR, C. V.; REDDY, G. U.; RANI, N. U. In situ measurement and management of soil, air, noise and water pollution in and around the Limestone mining area of Yerraguntla, YSR kadapa, Andhra Pradesh, India for the sustainable development. **Journal of Applied and Natural Science**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 746–761, 2022.

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

SUN, D. *et al.* Encapsulation of heavy metals on spent fluid catalytic cracking catalyst. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 38, n. 4–5, p. 211–217, 1998.

SUN, D. D. *et al.* Stabilization of heavy metals on spent fluid catalytic cracking catalyst using marine clay. *In:* , 2001. **Water Science and Technology**. [S. l.]: IWA Publishing, 2001. p. 285–291. Disponível em: Acesso em: 23 out. 2020.

SUNDARA KUMAR, K. Environmental impact assessment of a proposed bauxite mining using Rapid Impact Assessment Matrix Method. **International Journal of Applied Environmental Sciences**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 29–38, 2010.

TABATABAEI, S. *et al.* Experimental study of the synthesis and characterisation of silica nanoparticles via the sol-gel method. *In:* , 2006. **Journal of Physics: Conference Series**. [S. l.]: Institute of Physics Publishing, 2006. p. 371–374.

TAO, Y. *et al.* Recent progress and technical challenges in using calcium sulfoaluminate (CSA) cement. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 137, 2023.

TARARUSHKIN, E. V.; SHCHELOKOVA, T. N.; KUDRYAVTSEVA, V. D. A study of strength fluctuations of Portland cement by FTIR spectroscopy. *In:* , 2020. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. [S. l.]: IOP Publishing Ltd, 2020.

TASHIMA, M. M. M. *et al.* Alkali activated materials based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC): Influence of SiO₂/Na₂O and H₂O/FCC ratio on mechanical strength and microstructure. **Fuel**, [s. l.], v. 108, p. 833–839, 2013.

TASHIMA, M. M. M. *et al.* New geopolymetric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC). **Materials Letters**, [s. l.], v. 80, p. 50–52, 2012.

TASHIMA, M. M. *et al.* Spent FCC catalyst for preparing alkali-activated binders: An opportunity for a high-degree valorizatio. **Key Engineering Materials**, [s. l.], v. 600, 2014.

TAYLOR, H. F. W. Cement chemistry. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 335, 1998.

TELESCA, A.; MATSCHEI, T.; MARROCCOLI, M. Study of eco-friendly belite-calcium sulfoaluminate cements obtained from special wastes. **Applied Sciences (Switzerland)**, [s. l.], v. 10, n. 23, p. 1–14, 2020.

THOMAS, J. J.; GHAZIZADEH, S.; MASOERO, E. Kinetic mechanisms and activation energies for hydration of standard and highly reactive forms of β -dicalcium silicate (C₂S). **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 100, p. 322–328, 2017.

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**, [s. l.], v. 46, n. 2, p. 544–549, 2013.

TORRES CASTELLANOS, N.; TORRES AGREDO, J.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R. Performance under sulfate attack of concrete additioned with fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC) and metakaolin (MK). **Ingenieria e Investigacion**, [s. l.], v. 33, n. 1, p. 18–22, 2013.

TROCHEZ, J. J. *et al.* Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of SiO₂/Al₂O₃ and Na₂O/SiO₂ molar ratios. **Materiales de Construcción**, [s. l.], v. 65, n. 317, p. e046, 2015.

TSENG, Y. S.; HUANG, C. L.; HSU, K. C. The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 35, n. 4, p. 782–787, 2005.

TURRIÓN, D. *et al.* Innovative techniques for landscape recovery after clay mining under mediterranean conditions. **Sustainability (Switzerland)**, [s. l.], v. 13, n. 6, 2021.

VAIČIUKYNIENE, D. *et al.* Purified waste FCC catalyst as a cement replacement material. **Ceramics - Silikaty**, [s. l.], v. 59, n. 2, p. 103–108, 2015.

VARGAS, F. F. *et al.* Solid-state synthesis of mullite from spent catalysts for manufacturing refractory brick coatings. **Ceramics International**, [s. l.], v. 44, n. 4, p. 3556–3562, 2018.

VELÁZQUEZ, S. *et al.* Evaluation of the pozzolanic activity of spent FCC catalyst/fly ash mixtures in Portland cement pastes. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 632, p. 29–36, 2016.

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**, [s. l.], v. 197, p. 63–71, 2019.

WANG, F. *et al.* A new perspective on Belite-ye'elimite-ferrite cement manufactured from electrolytic manganese residue: Production, properties, and environmental analysis. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 163, p. 107019, 2023.

WANG, Q. *et al.* Relation between reactivity and electronic structure for α -L-, β - And γ -dicalcium silicate: A first-principles study. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 57, p. 28–32, 2014.

WEI, J. *et al.* Preliminary study of using spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst in asphalt binders. *In: , 2018. Transportation Research Congress 2016: Innovations in Transportation Research Infrastructure - Proceedings of the Transportation Research Congress 2016.* [S. l.: s. n.], 2018. p. 69–81.

WHITFIELD, P. S.; MITCHELL, L. D. Quantitative Rietveld analysis of the amorphous content in cements and clinkers. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 38, p. 4415–4421, 2003.

WINNEFELD, F. *et al.* Using gypsum to control hydration kinetics of CSA cements. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 155, p. 154–163, 2017.

WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B. Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 40, n. 8, p. 1239–1247, 2010.

WU, J. H.; WU, W. L.; HSU, K. C. The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 245–253, 2003.

XU, L. *et al.* Hydration characteristics assessment of a binary calcium sulfoaluminate-anhydrite cement related with environment temperature. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 147, n. 4, p. 3053–3061, 2022.

XU, L. *et al.* Lead retardation on cement hydration: Inhibition and re-acceleration of clinker dissolution. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 138, p. 104986, 2023.

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**, [s. l.], v. 259, 2020.

YANG, X. *et al.* Environmental analysis on co-processing of domestic waste in cement kiln. **Materials Science Forum**, [s. l.], v. 993 MSF, p. 1527–1533, 2020.

YE, S. *et al.* Recovery of rare earths from spent FCC catalysts by solvent extraction using saponified 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester (EHEHPA). **Journal of Rare Earths**, [s. l.], v. 35, n. 7, p. 716–722, 2017.

YLMÉN, R. *et al.* Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 39, n. 5, p. 433–439, 2009.

ZEA-GARCIA, J. D. *et al.* Processing and characterisation of standard and doped alite-belite-ye'elinite ecocement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 127, n. November 2019, p. 105911, 2020.

ZENG, L.; CHENG, C. Y. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part I: Metallurgical processes. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 98, n. 1–2, p. 1–9, 2009.

ZHANG, J. *et al.* Early hydration and setting of oil well cement. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 40, n. 7, p. 1023–1033, 2010.

ZHANG, H. Z. *et al.* Geopolymer synthesized from spent fluid catalytic cracking catalyst and its heavy metal immobilization behavior. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, [s. l.], n. 0123456789, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10163-021-01185-9>.

ZHANG, K. *et al.* Improvement of the Hydration Kinetics of High Ferrite Cement: Synergic Effect of Gypsum and C3S-C4AF Systems. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 45, p. 15127–15137, 2021.

ZHANG, Y. *et al.* Nanostructural evolution of Al(OH)₃ gel formed by the cubic and orthorhombic ye'elinite clinkers of calcium sulfoaluminate cements in an ultra-wide hydration temperature range. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 150, p. 106607, 2021.

ZHANG, P. *et al.* Physical Properties and Hydration of Cementitious Materials Prepared from Vanadium Slag and Phosphate Slag. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, [s. l.], v. 33, n. 6, p. 1459–1464, 2018.

ZHANG, R. *et al.* Preparation of spent fluid catalytic cracking catalyst-metakaolin based geopolymer and its process optimization through response surface method. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 264, p. 120727, 2020.

ZHANG, T. *et al.* The spent FCC catalyst loaded with Sb-doped SnO₂ and its application in electrocatalytic degradation of methylene blue. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 55, n. 28, p. 13605–13617, 2020.

ZORNOZA, E. *et al.* The carbonation of OPC mortars partially substituted with spent fluid catalytic catalyst (FC3R) and its influence on their mechanical properties. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 23, n. 3, p. 1323–1328, 2009.

ZORNOZA, E.; GARCÉS, P.; PAYÁ, J. Corrosion rate of steel embedded in blended Portland and fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) cement mortars | Estudio de la velocidad

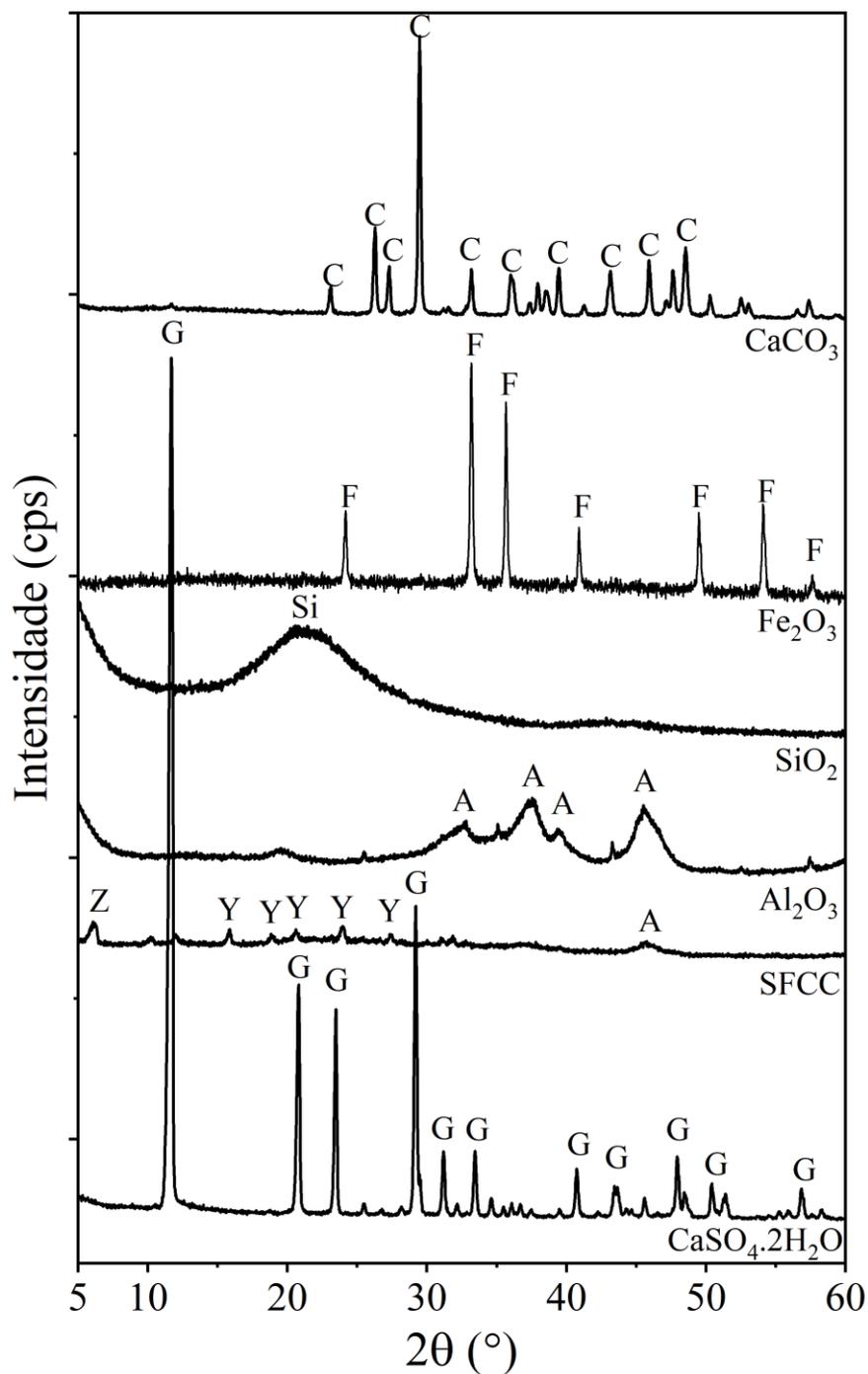
de corrosión de aceros embebidos en morteros de cemento sustituidos con residuo de catalizador de craqueo ca. **Materiales de Construccion**, [s. l.], v. 58, n. 292, p. 27–43, 2008.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. Factors influencing the sulfate balance in pure phase C3S/C3A systems. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 133, n. April, p. 106085, 2020.

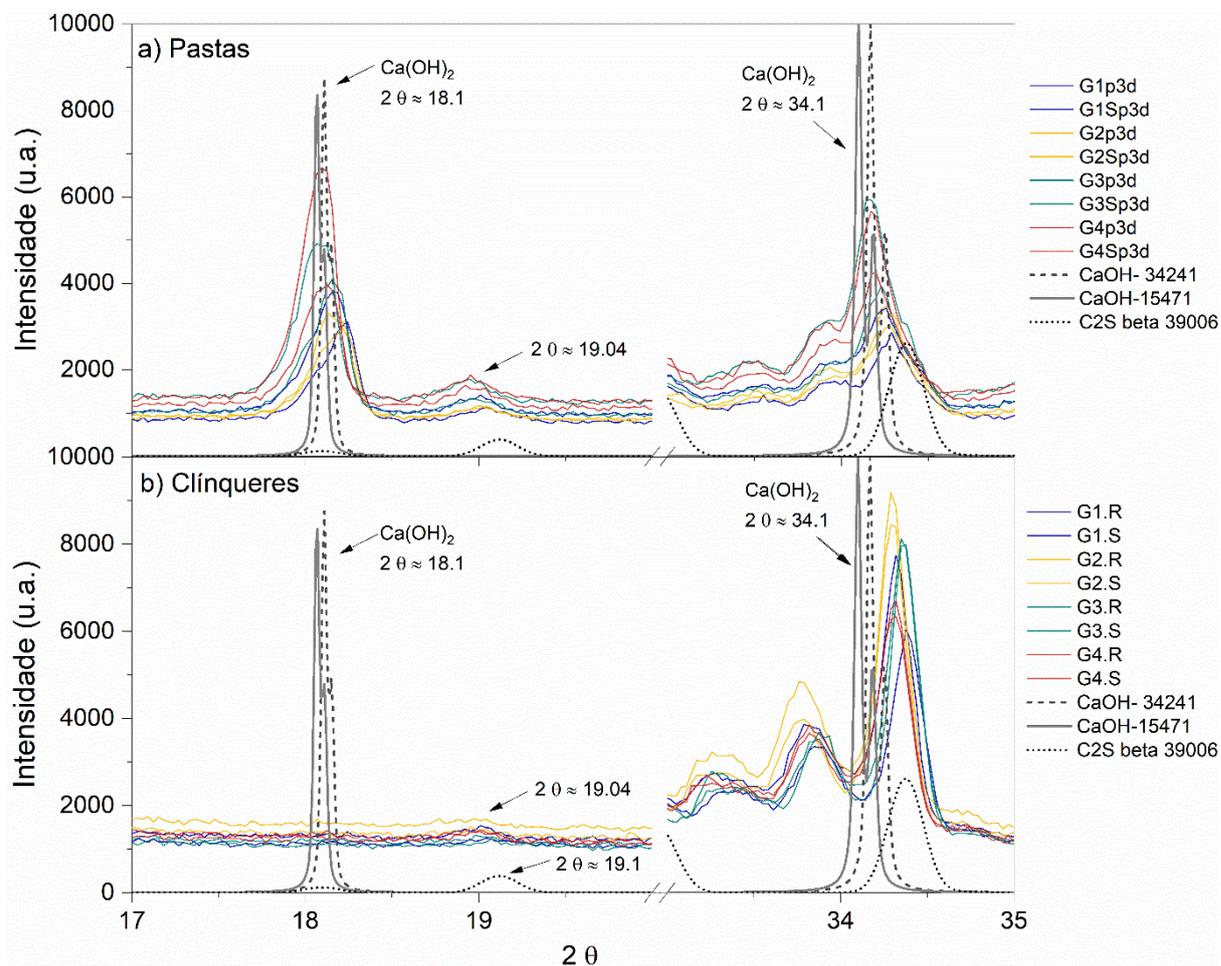
APÊNDICES

APÊNDICE A- COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

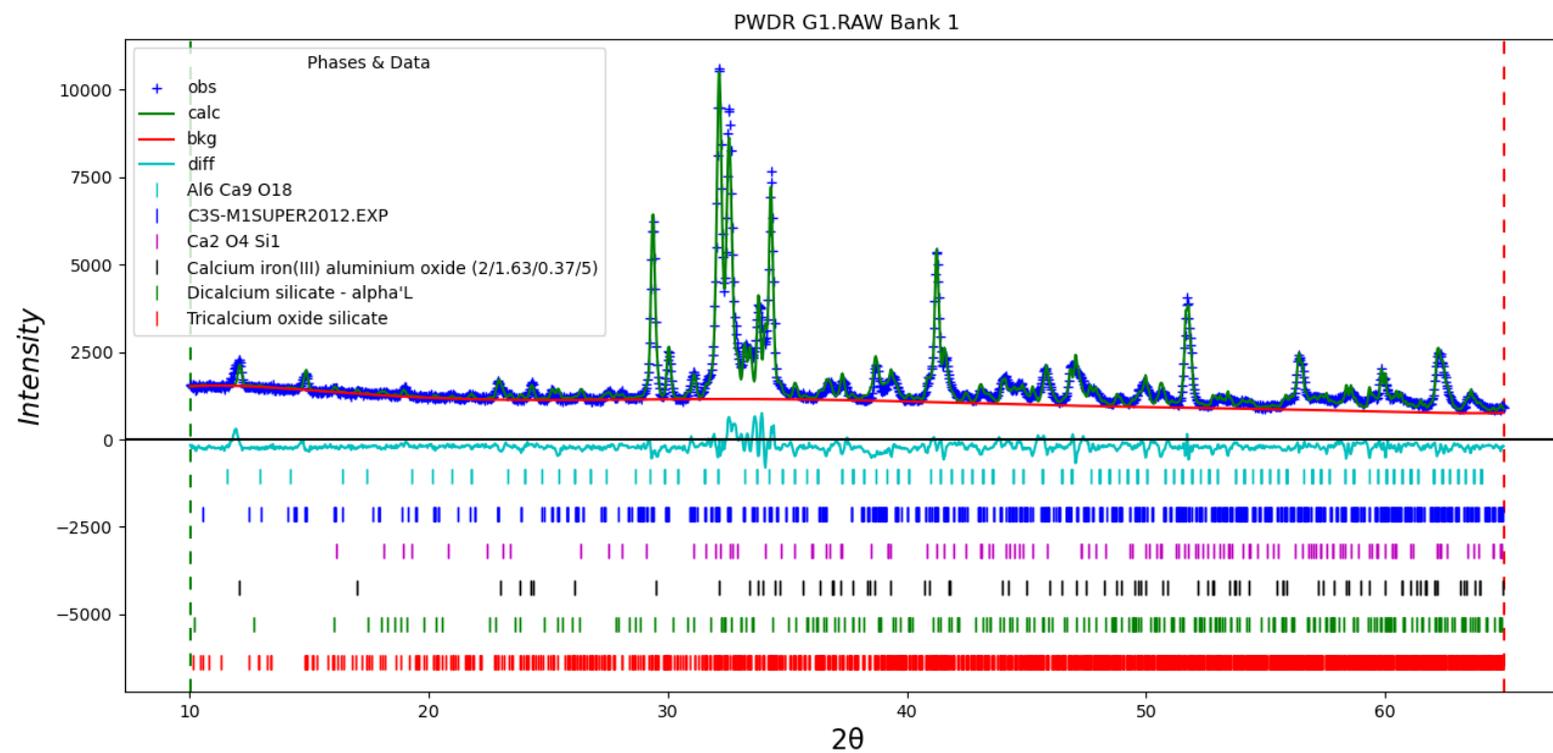
Figura A 1 DRX das matérias-primas. Y: Zeolite (Faujasite) $\text{Na}_{71}\text{Al}_{71}\text{Si}_{121}\text{O}_{384}$ ICSD 416357, Z: Zeolite ZSM-5 $(\text{H}_{1.22}(\text{Si}_{94.43}\text{Al}_{1,57}\text{O}_{192})(\text{H}_2\text{O})_{16})$ -ICSD 66648, A: Aluminum oxide (Al_2O_3)- ICSD 30267, Si: Silicon oxide (SiO_2) ICSD 16331, F: Iron III (Fe_2O_3); C: Calcite (CaCO_3), G: Gypsum (CaSO_4).

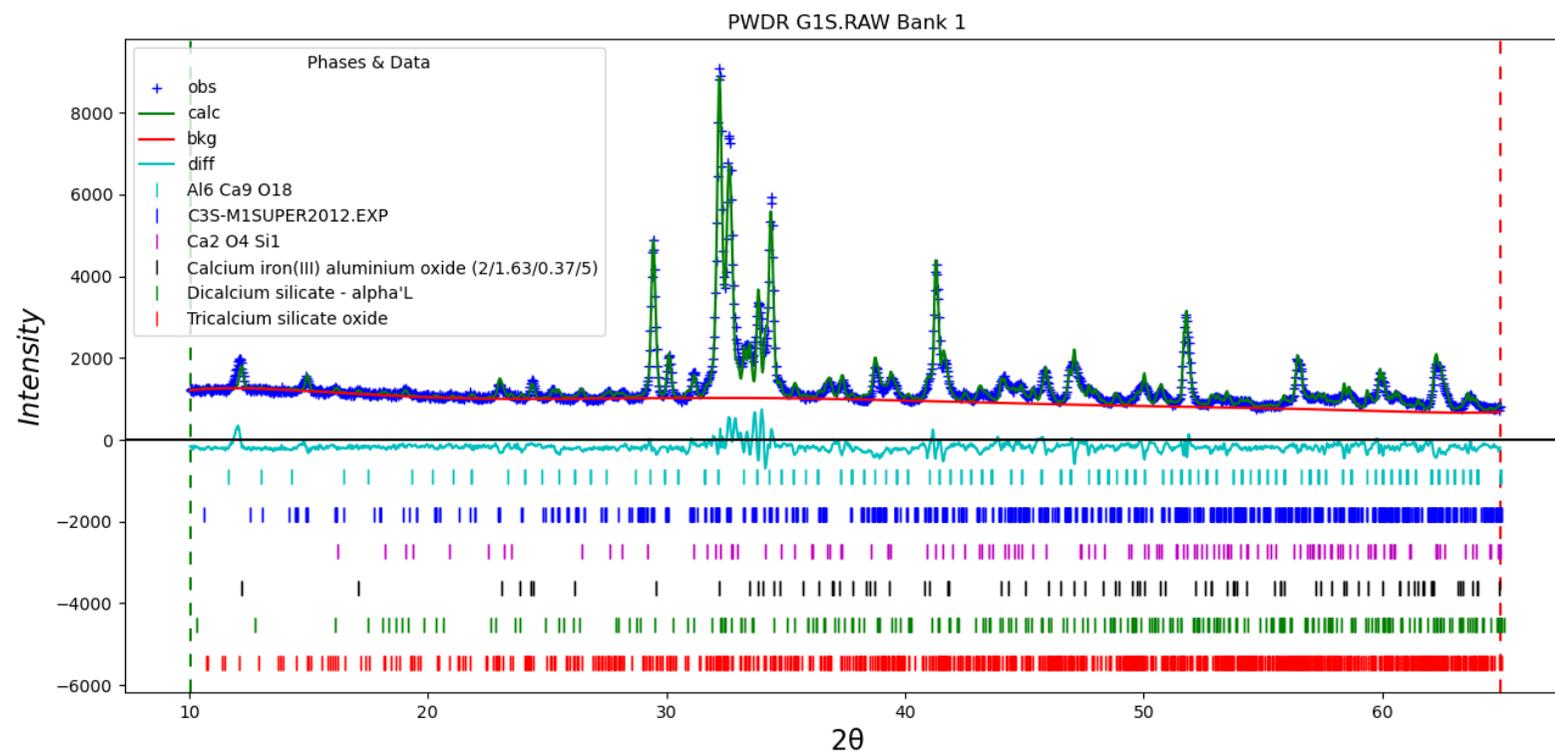


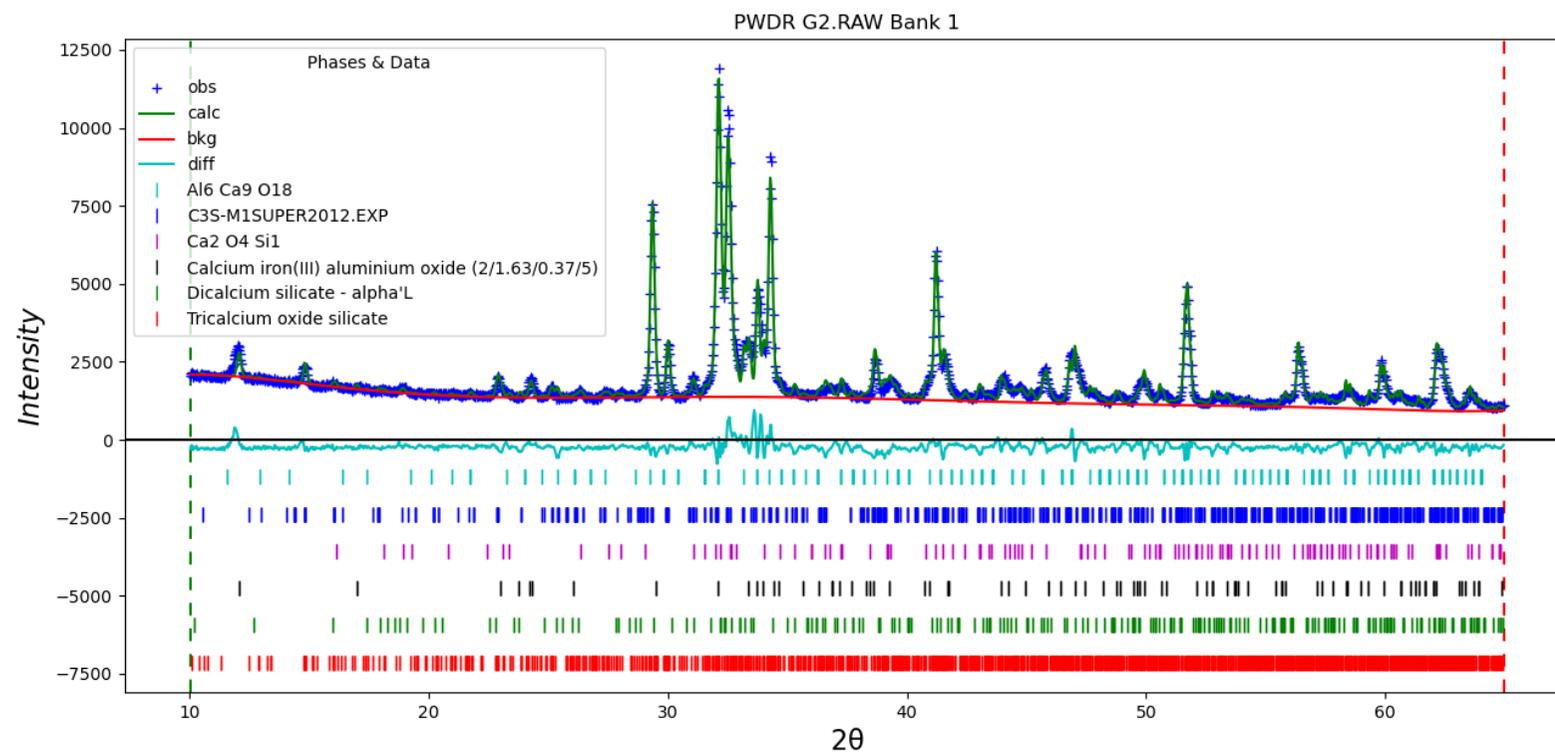
APÊNDICE B- VERIFICAÇÃO DA PRESENÇA DE PORTLANDITA NOS DIFRATOGRAMAS DOS CLÍNQUERES CLASSE G

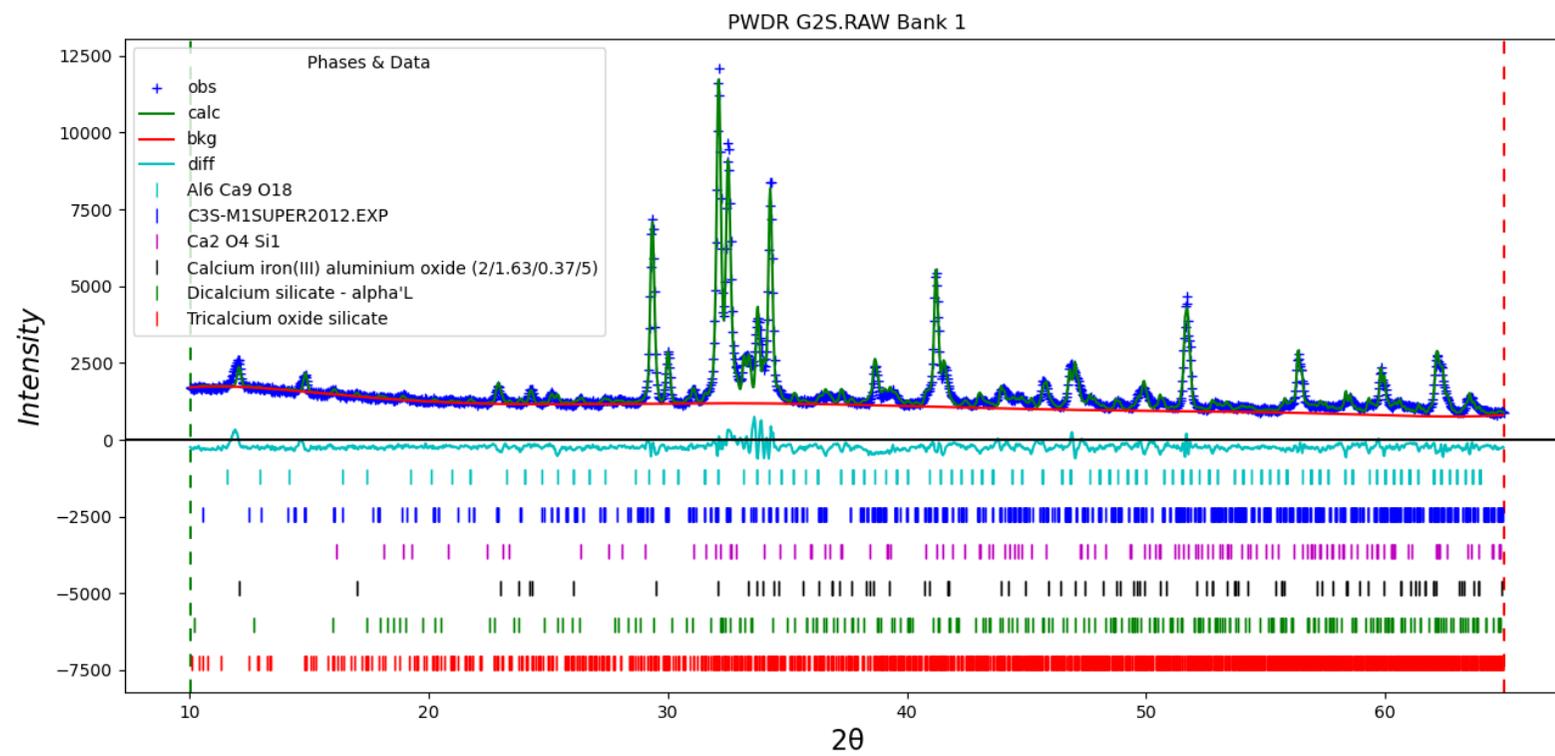


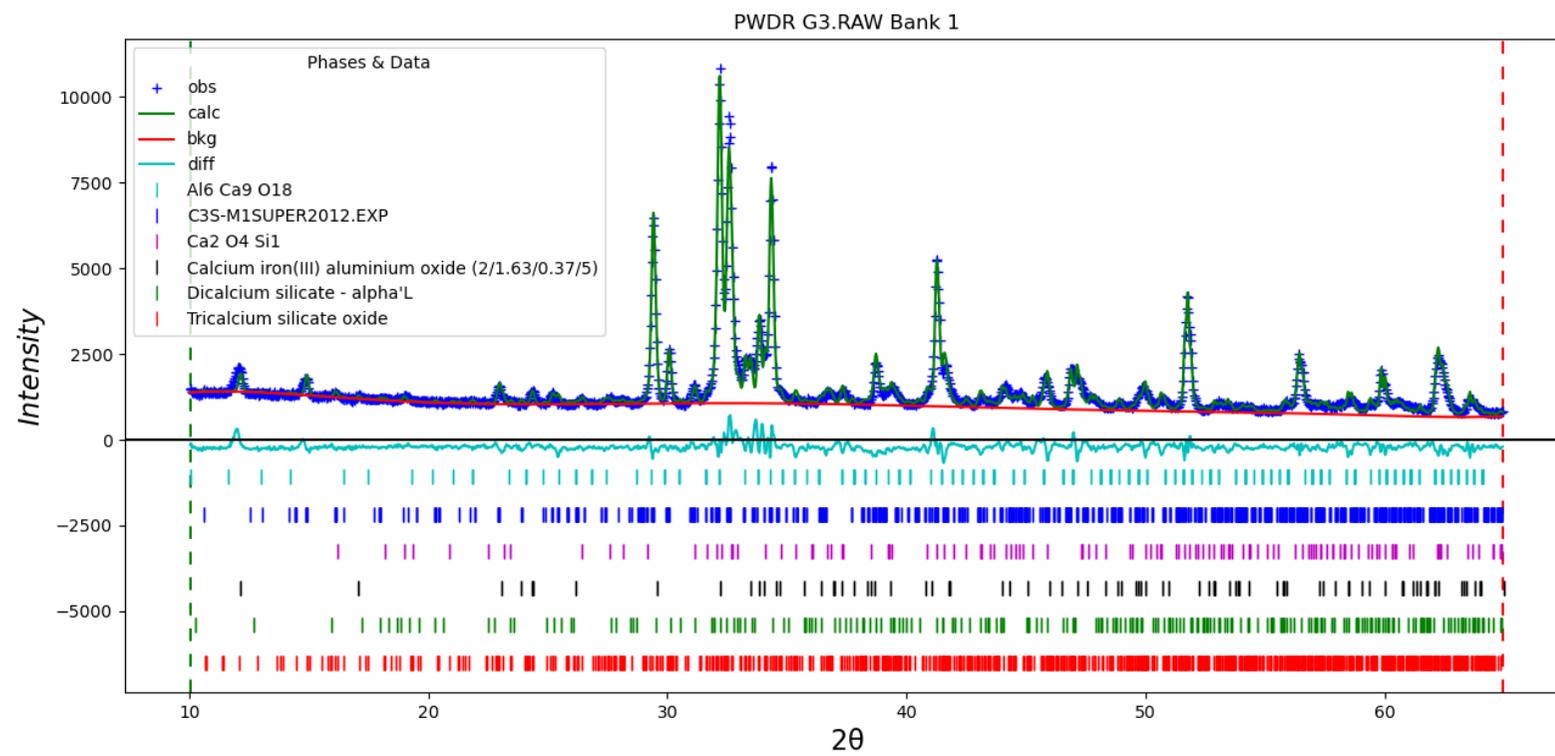
APÊNDICE C- REFINAMENTO DOS CLÍNQUERES CLASSE G

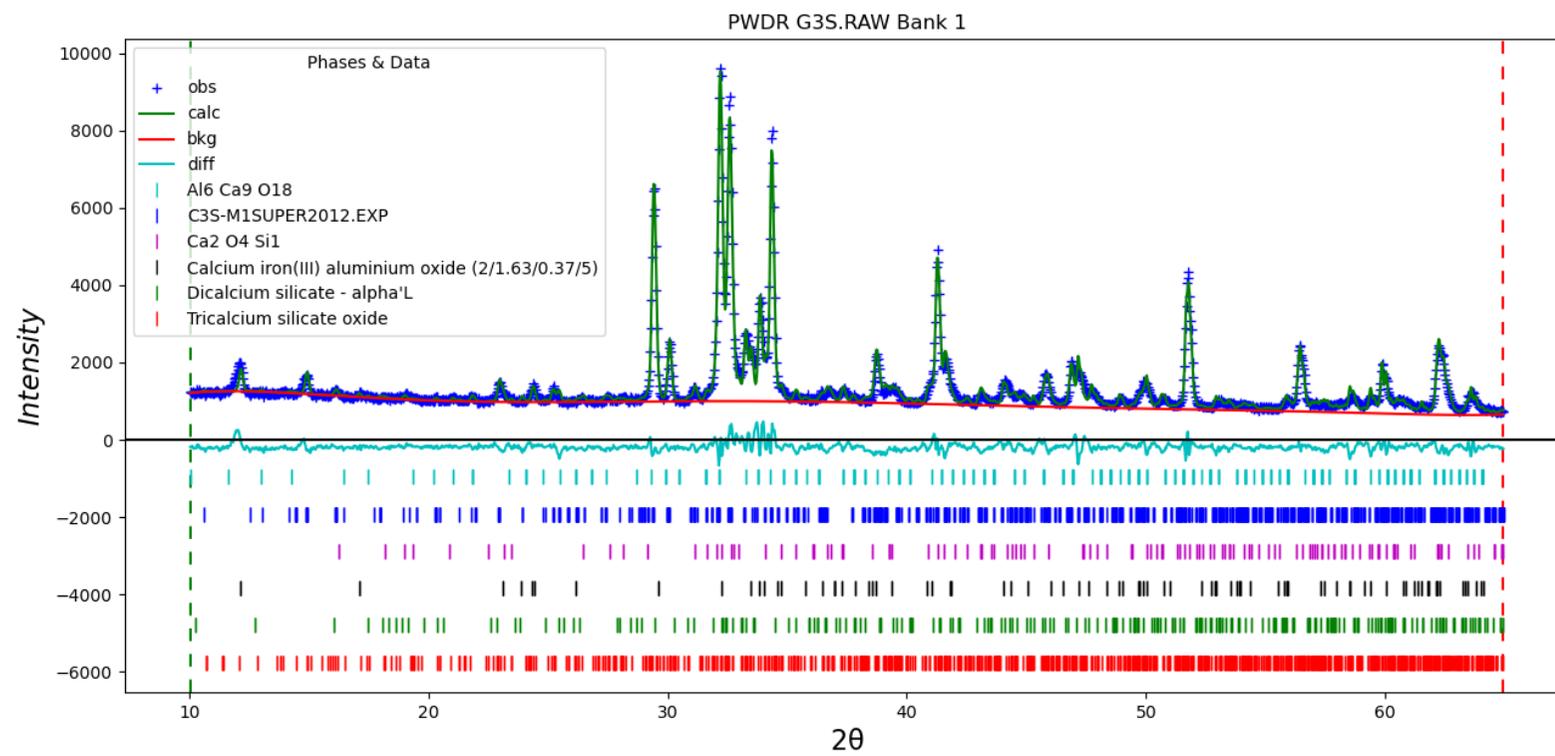


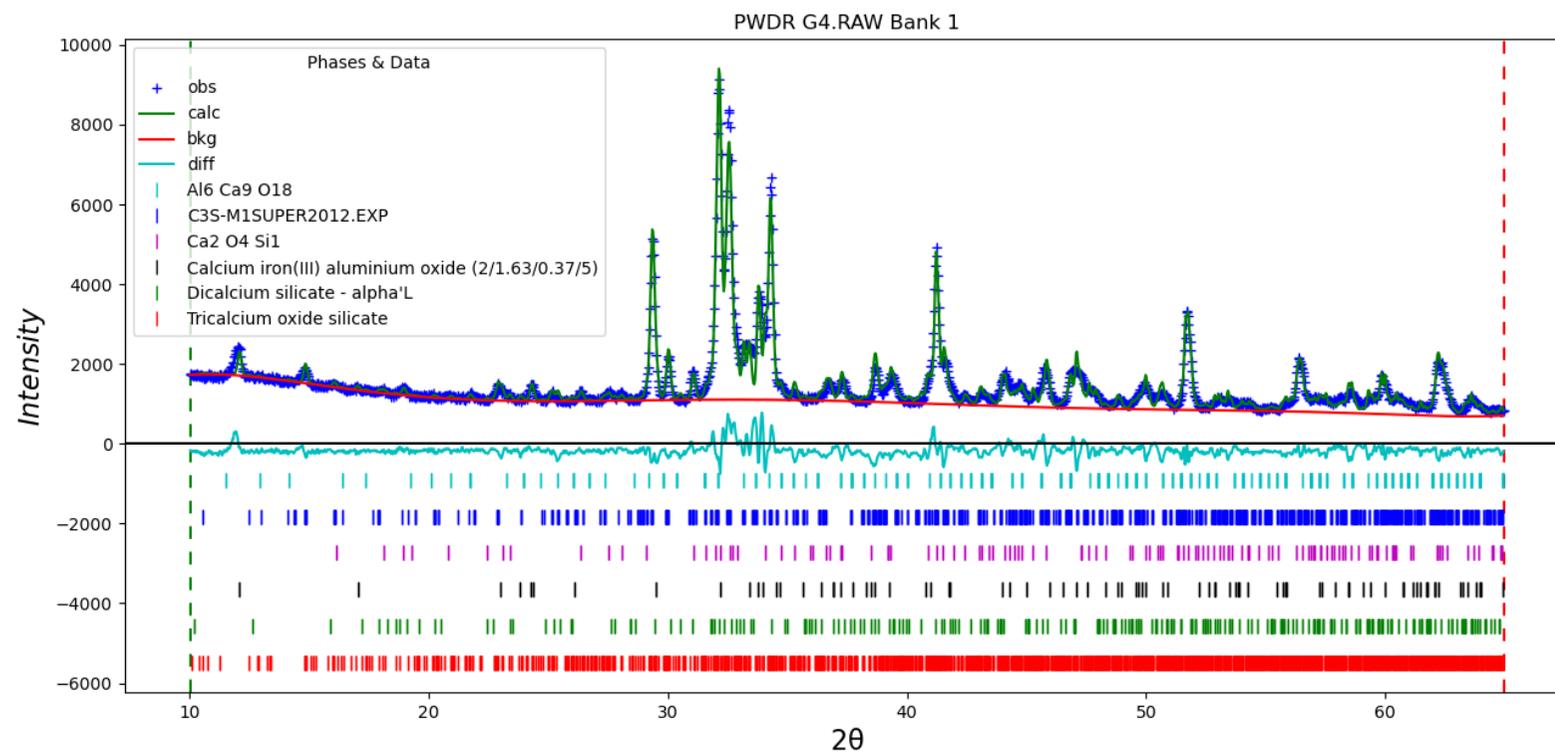


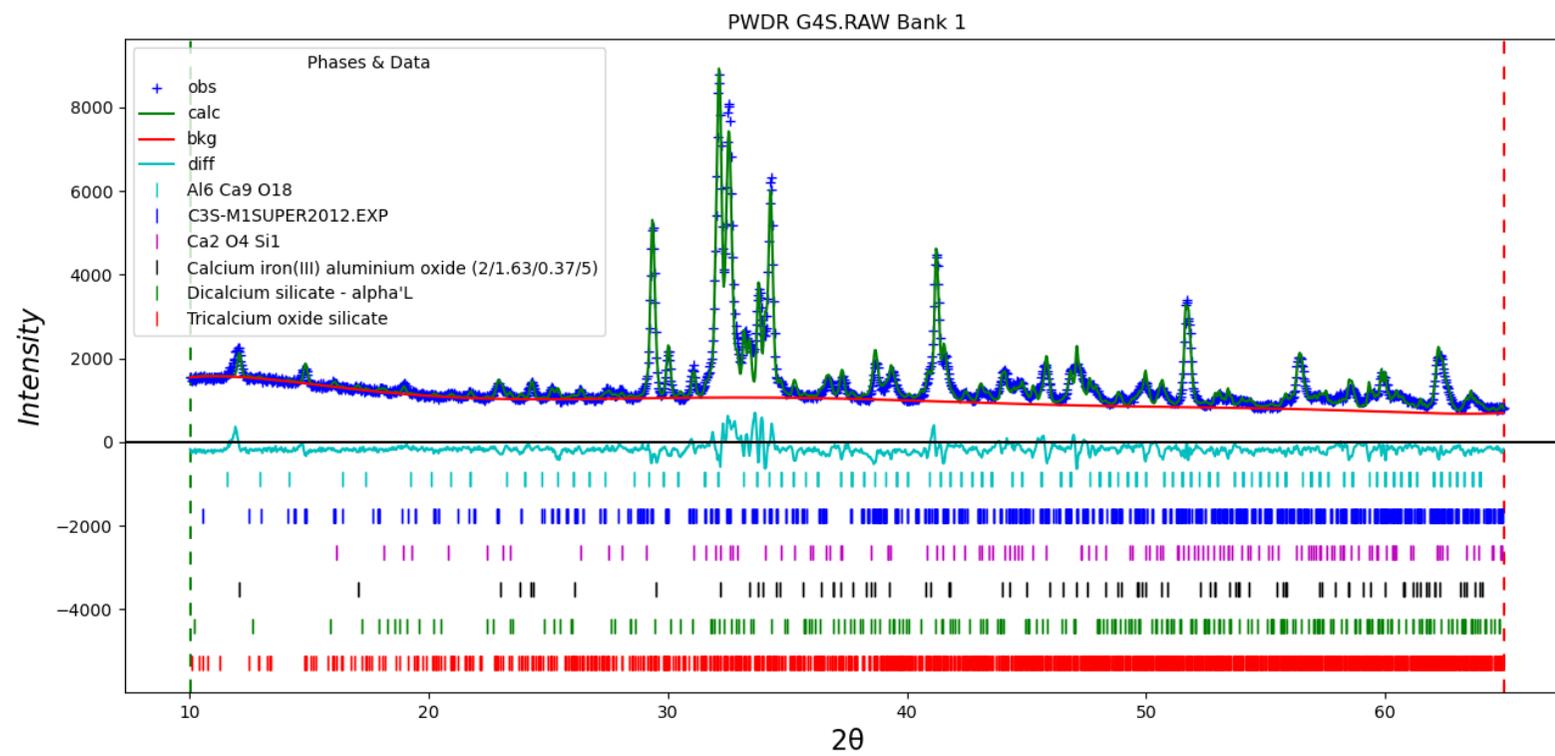












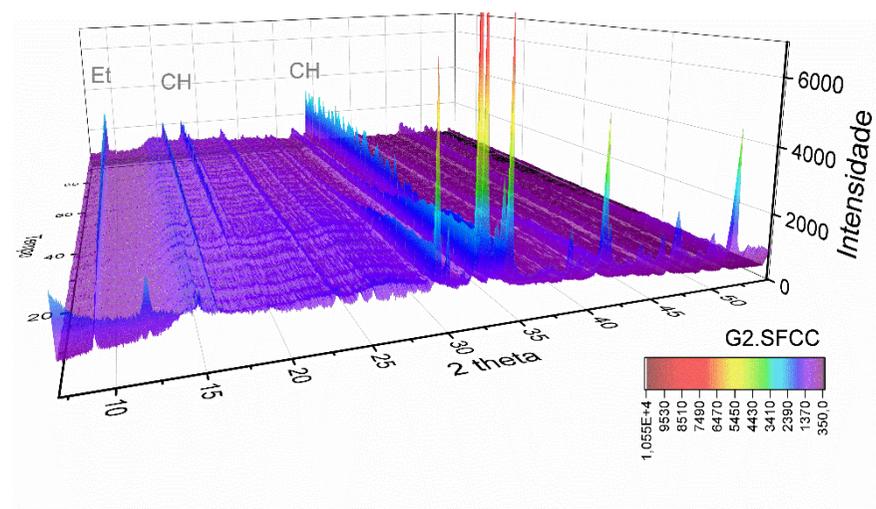
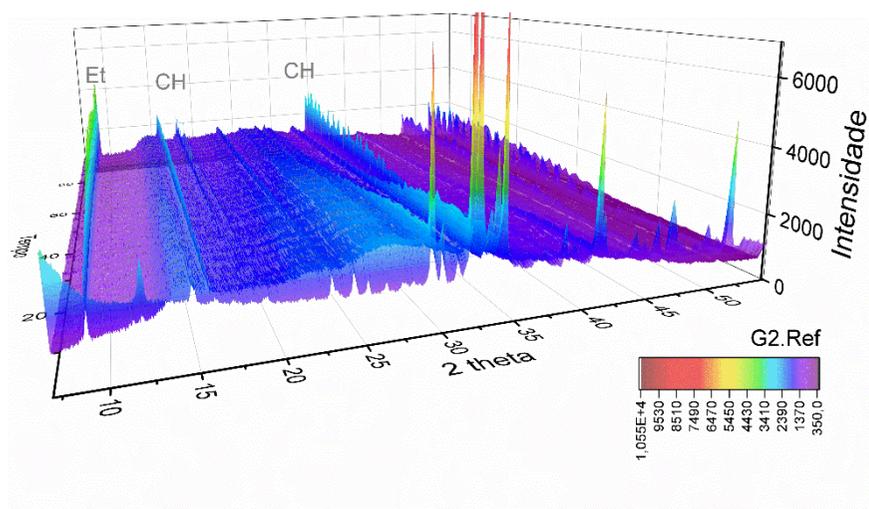
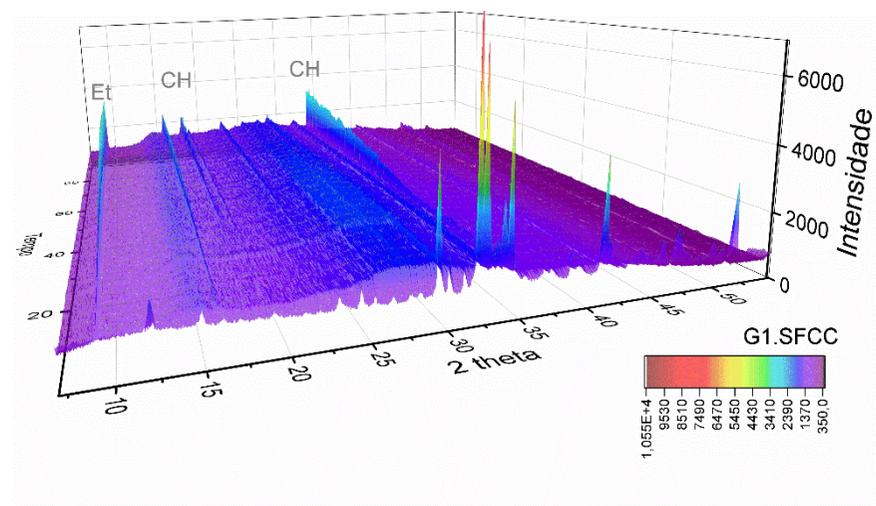
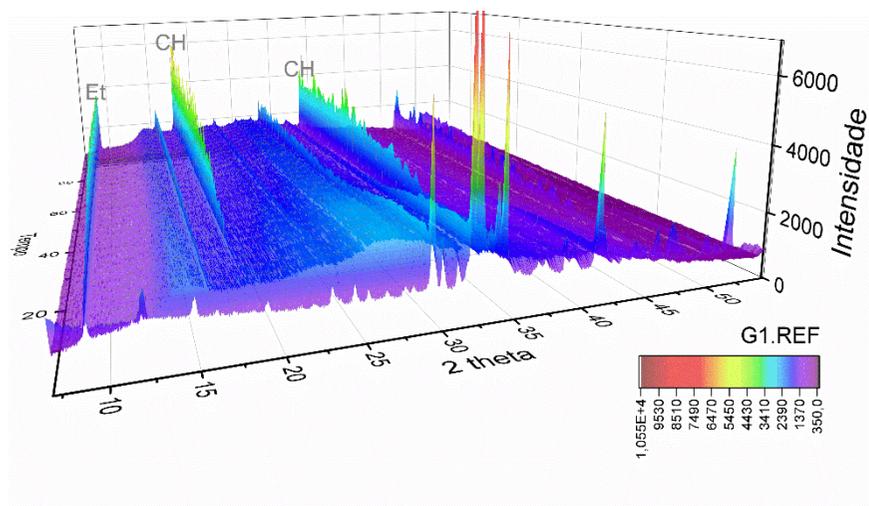
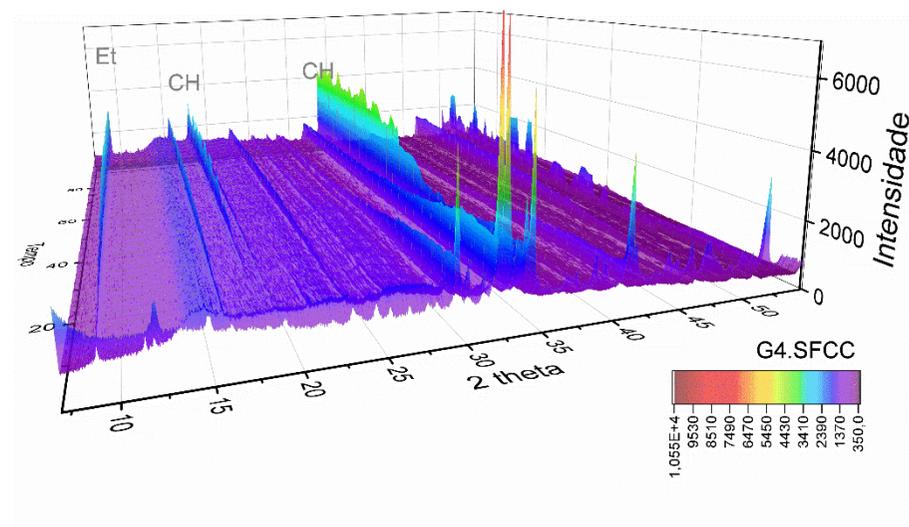
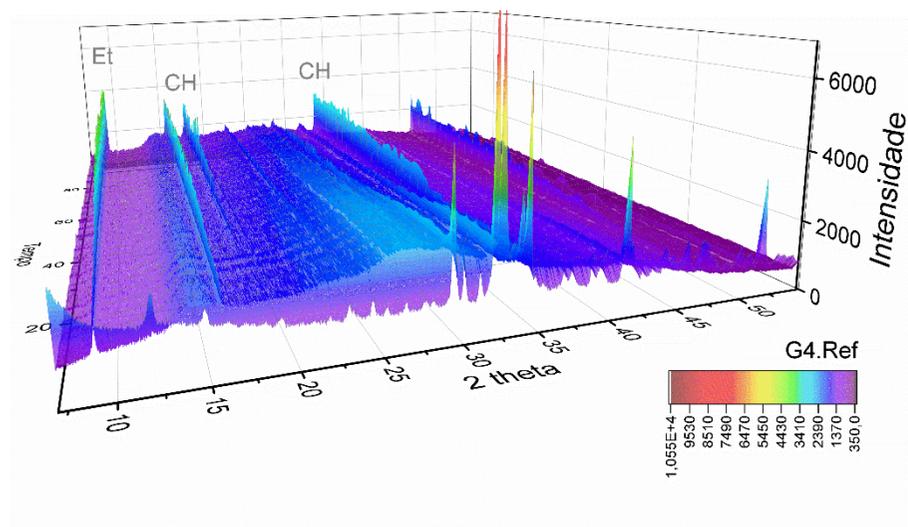
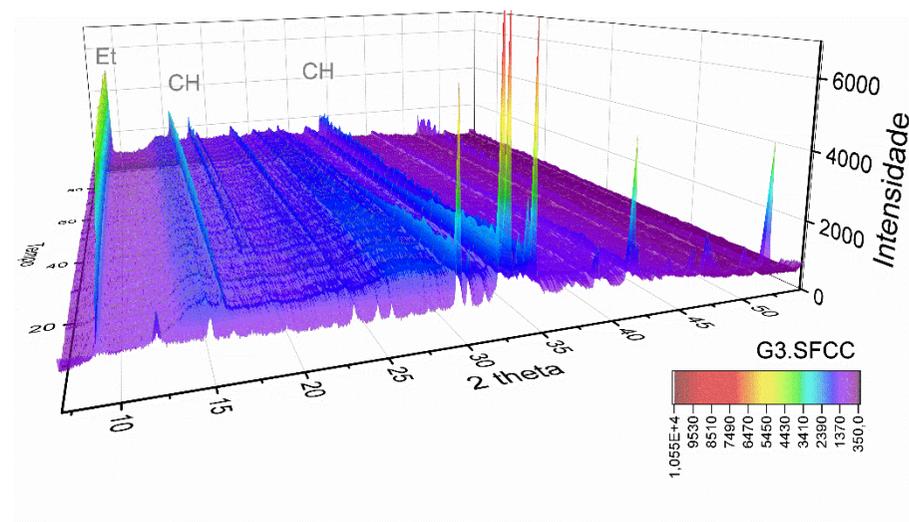
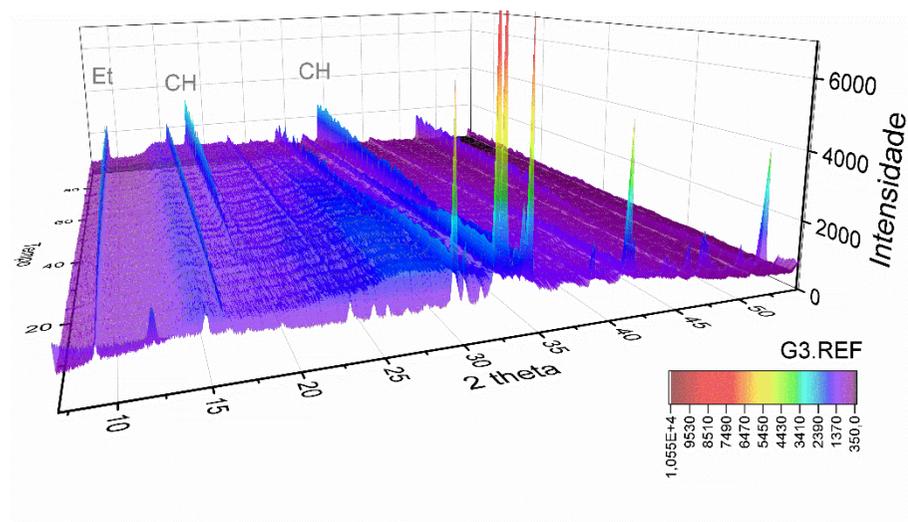
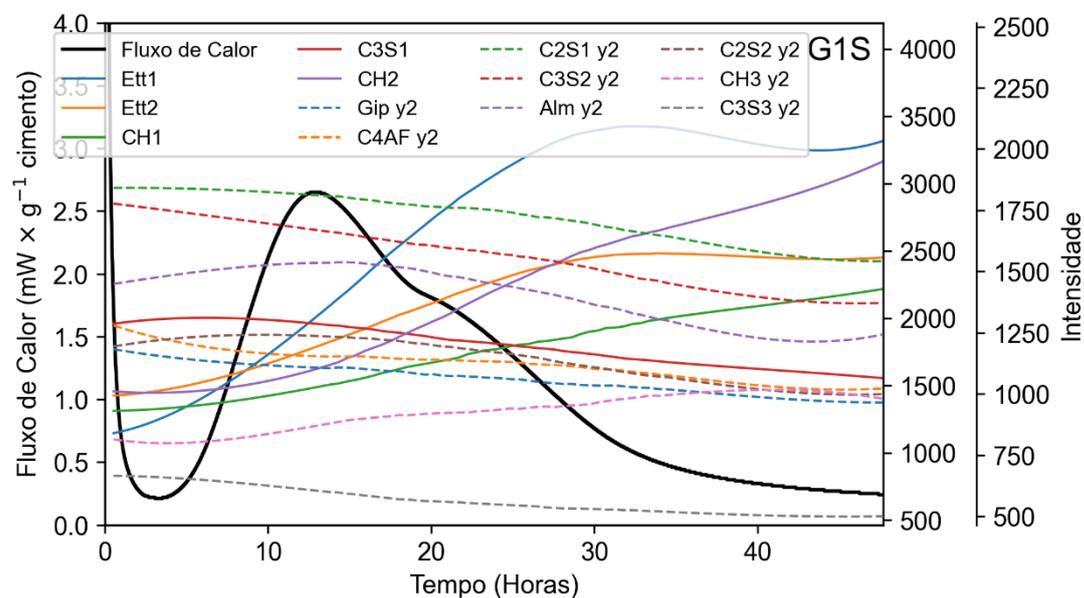
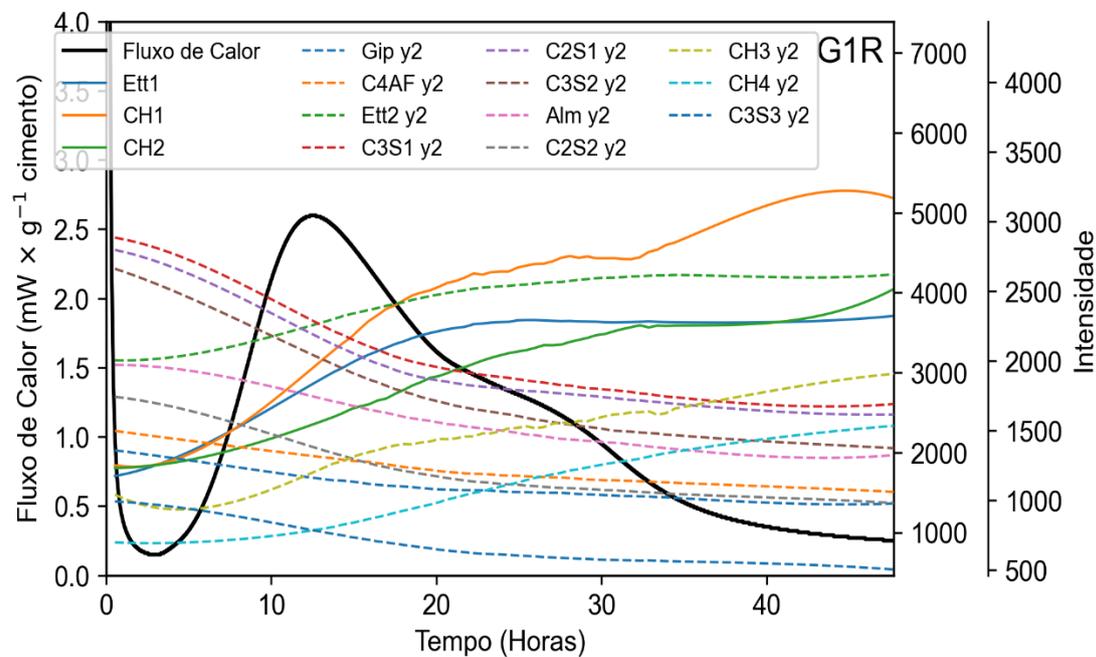
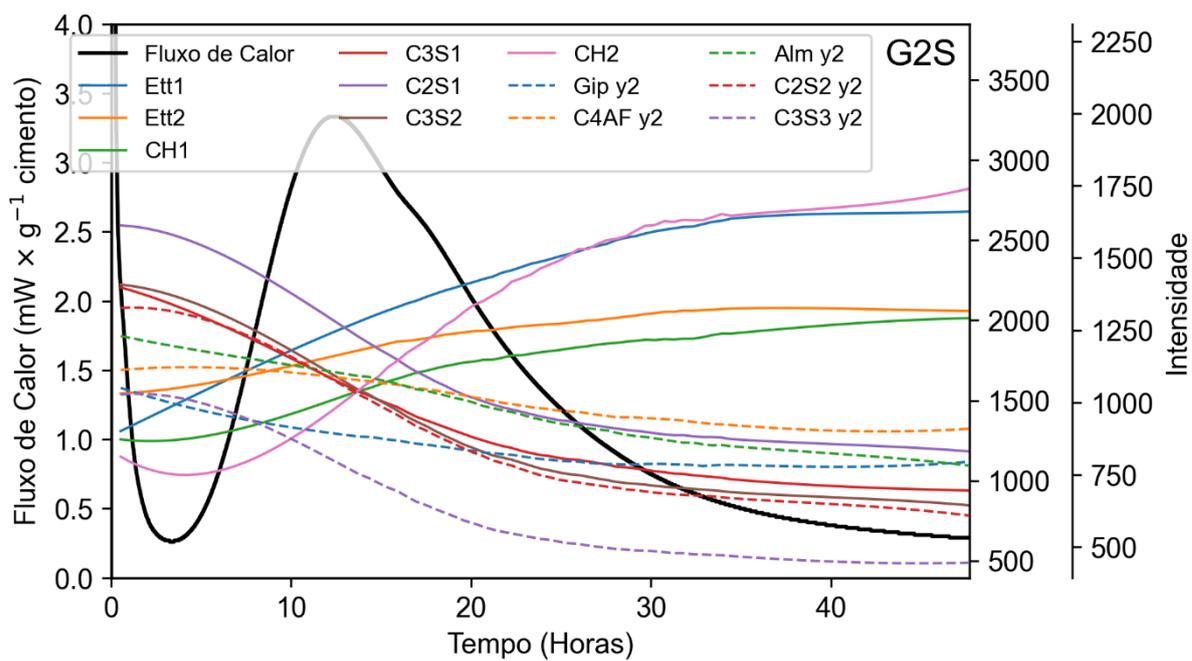
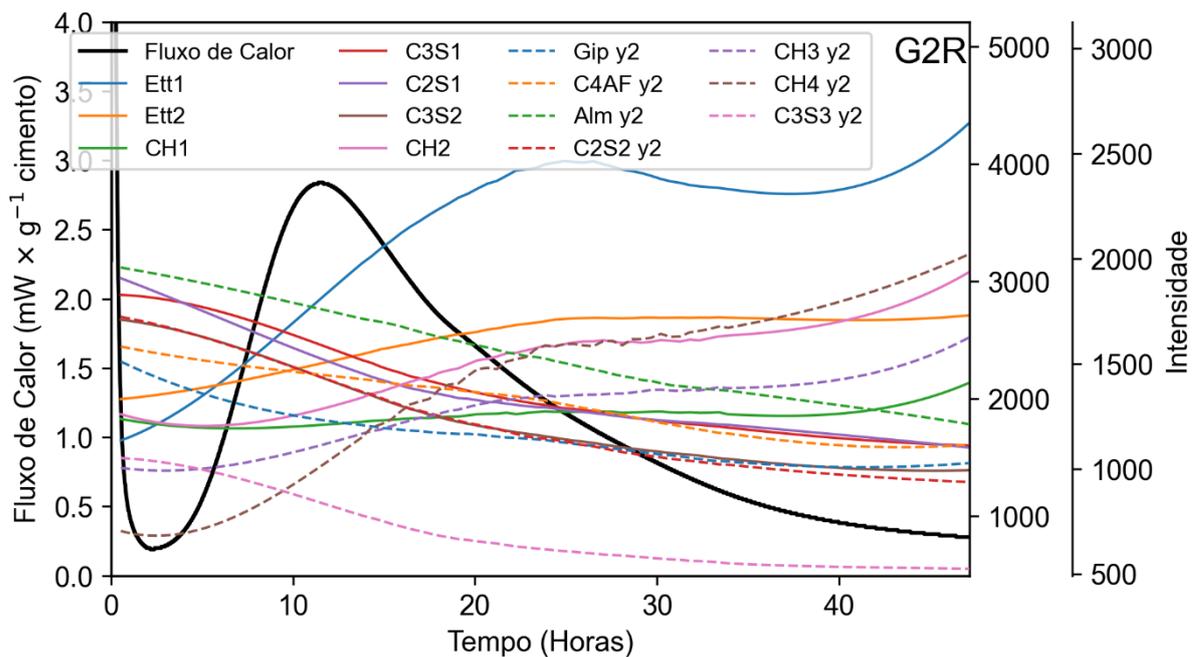
APÊNDICE D- DRX *IN SITU* DOS CIMENTOS G COM O DRX CLÍNQUERFigura A 2. DRX *in situ* das pastas de cimento PORTLAND CLASSE G G1 e G2.

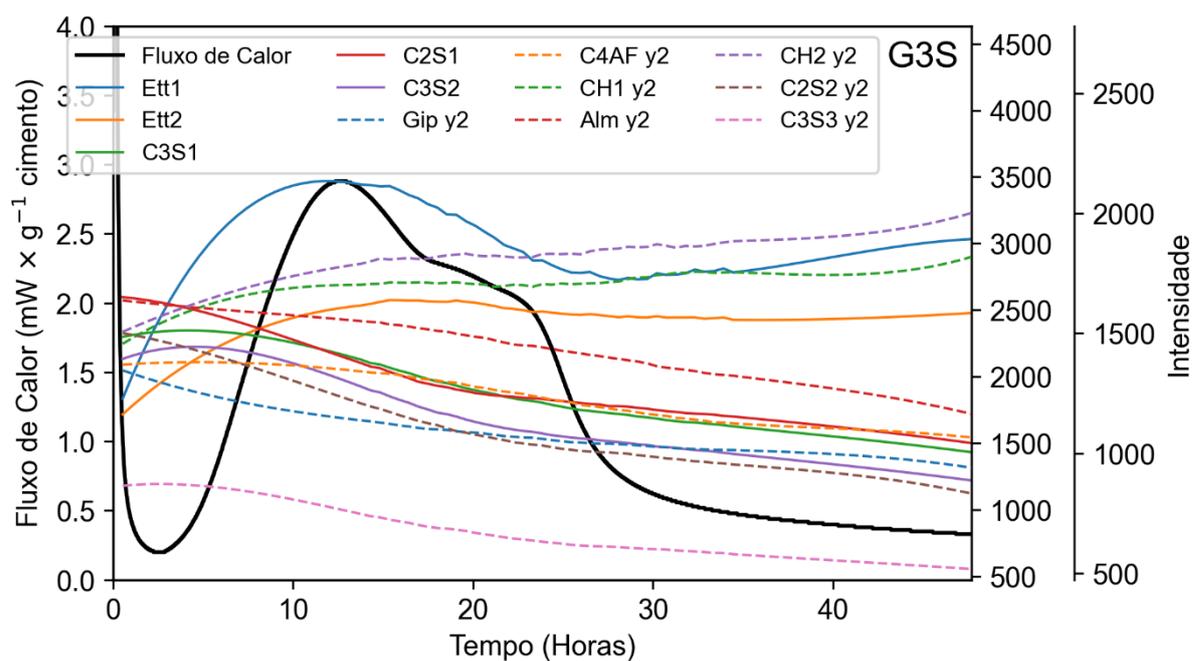
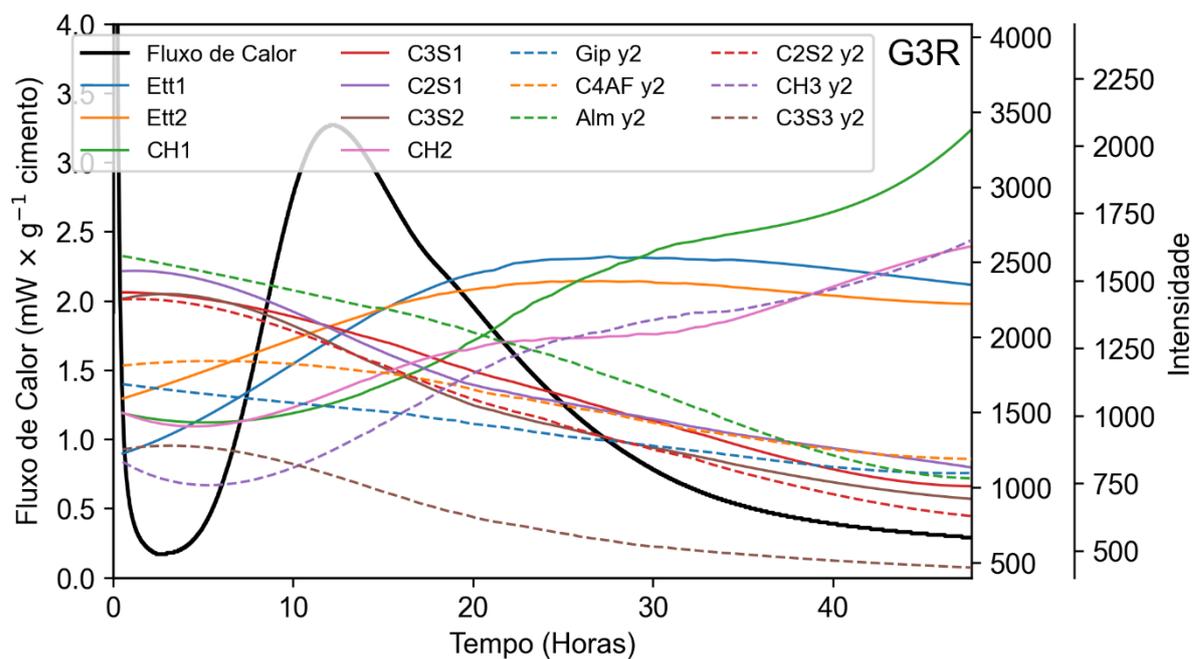
Figura A 3. DRX *in situ* das pastas de cimento PORTLAND CLASSE G3 e G4.

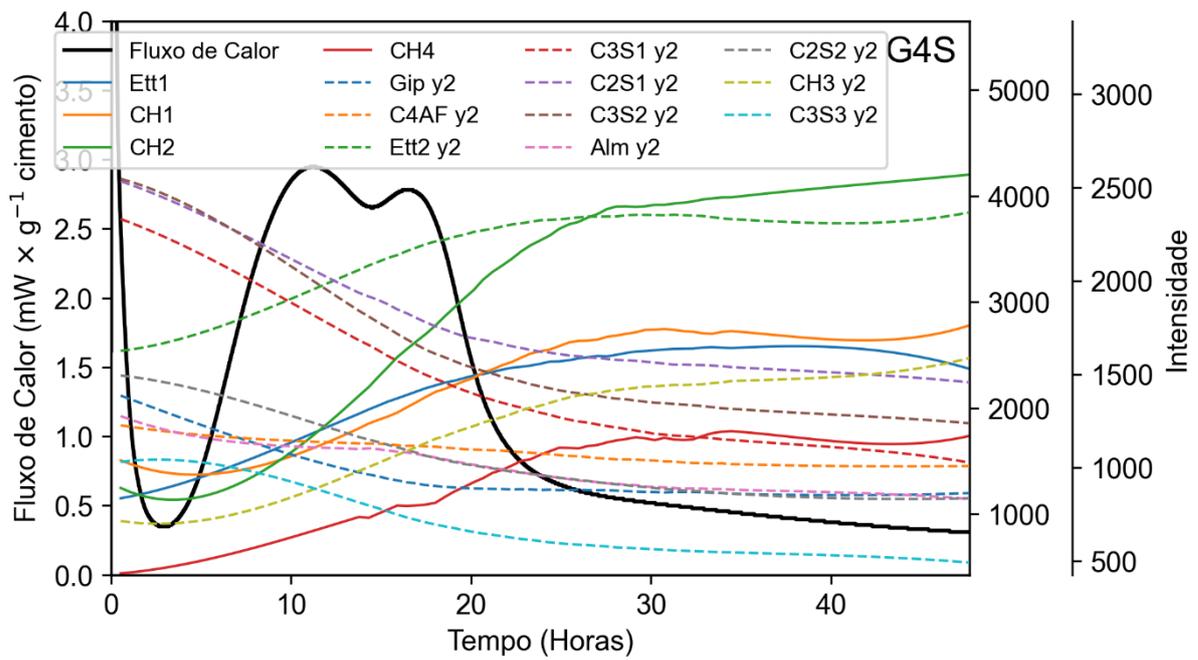
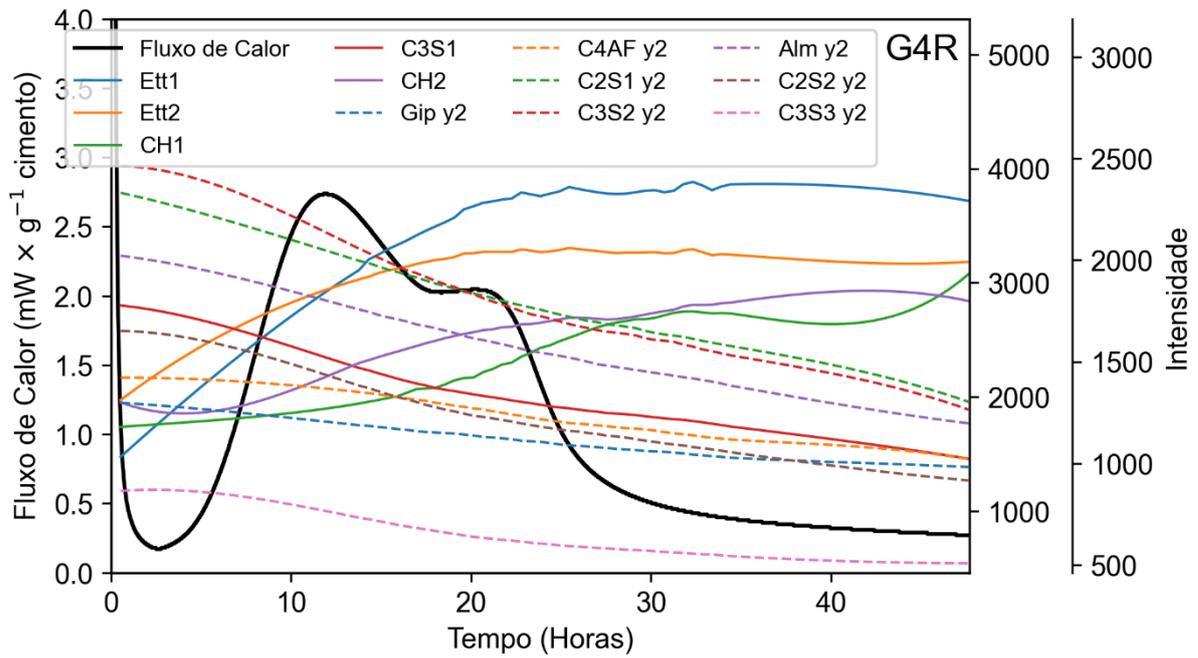
APÊNDICE E- EVOLUÇÃO DA INTENSIDADE DE PICOS DURANTE O DRX *IN SITU* DE CIMENTO G

Figura A 4.









APÊNDICE F- PADRÕES DRX AJUSTADOS DOS CLÍNQUERES YCC.

