



**André Capitão  
Marques**

Lama de anodização de alumínio: catalisador de  
argamassas de tipo III





**André Capitão  
Marques**

**Lama de anodização de alumínio: catalisador de  
argamassas de tipo III**

Relatório de projeto apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizado sob a orientação científica do Doutor João António Labrincha Baptista, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e do Doutor Rui Miguel Teixeira Novais, Investigador no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.



## **o júri**

Presidente

Professor Doutor José Maria da Fonte Ferreira  
Professor Associado com Agregação, Universidade de Aveiro

Professor Doutor Luciano Senff  
Professor Adjunto, Universidade Federal de Santa Catarina

Professor Doutor João António Labrincha Baptista  
Professor Associado com Agregação, Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

À Saint-Gobain Weber Portugal, S.A., por me possibilitar o contato com o mundo industrial e pelos recursos disponibilizados. Ao Luis Silva e ao Pedro Sequeira pelo apoio e partilha de conhecimentos ao longo deste projeto.

Ao Prof. Doutor João Labrincha e ao Doutor Rui Novais pela orientação, disponibilidade, exigência, apoio e ensinamentos.

Ao João Carvalheiras pela disponibilidade constante para me ajudar, à Ana Caetano, Marinélia Capela e ao Jorge Carneiro pela receção e incentivo. Ao Jorge Silva por toda a ajuda na desagregação da lama de anodização de alumínio.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica e aos seus técnicos, pela ajuda prestada na realização deste projeto.

Aos meus pais, que me possibilitaram vivenciar esta experiência enriquecedora, bem como ao meu irmão, pelo incentivo, suporte e ânimo dado.

Aos meus amigos pelo incentivo, constante apoio, compreensão e motivação.





## palavras-chave

Ligante ecológico, argamassa de presa rápida, lama de anodização de alumínio, subprodutos e resíduos produzidos em Portugal

## resumo

O paradigma da economia circular e o aumento das preocupações ambientais tem gerado um interesse crescente das empresas na procura de soluções mais sustentáveis. Neste sentido, a Saint-Gobain Weber está particularmente interessada na diminuição do teor de cimento Portland nas suas formulações através da utilização de subprodutos industriais.

Ao longo deste trabalho otimizou-se a formulação de um sistema ligante ecológico, com reduzido teor de cimento Portland (menos de 1%), através da utilização de escórias granuladas de alto-forno (GGBFS) e de lamas de anodização de alumínio, calcinadas, como catalisador da hidratação das referidas escórias. Em simultâneo, foi efetuado um estudo de viabilidade do processo de calcinação da lama de anodização de alumínio à escala industrial. Este estudo preliminar englobou questões técnicas, legais e económicas.

Num segundo momento promoveu-se a substituição, ainda que parcial, de GGBFS por subprodutos e resíduos produzidos em Portugal, tais como escórias de fundição de ferro, refratário usado na fundição, cinzas de queima de biomassa e cinzas de queima de carvão. Todos os subprodutos e resíduos, foram caracterizados por fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia eletrónica de varrimento acoplado com espectroscopia de raios X por dispersão de energia, distribuição granulométrica e área superficial específica (método BET).

A validação das formulações de ligantes foi feita através de ensaios de compressão. A formulação otimizada apresenta uma resistência de 8,0 MPa após 48 h de hidratação. Foi também demonstrada a possibilidade de substituição parcial de GGBFS (subproduto produzido fora de Portugal) por subprodutos e por resíduos (atualmente depositados em aterro) produzidos em Portugal. Estas novas formulações apresentam valores da resistência à compressão superiores a 5,0 MPa após 48 h de hidratação, o que vai ao encontro das pretensões da empresa para esta tipologia de produto.



**keywords**

Ecological binder, quick-setting mortar, aluminum anodizing sludge, by-products and waste produced in Portugal

**abstract**

The paradigm of circular economy and increasing environmental concerns has generated a growing interest in companies seeking more sustainable solutions. In this sense, Saint-Gobain Weber is particularly interested in reducing the content of Portland cement in its formulations through the use of industrial by-products. Throughout this work, the formulation of an organic binder system with a low content of Portland cement (less than 1%) was optimized through the use of granulated blast furnace slag (GGBFS) and calcined aluminum anodizing sludge, as catalyst for the hydration of said slag. At the same time, a feasibility study was carried out on the calcination process of aluminum anodizing slurry on an industrial scale. This preliminary study covered technical, legal and economic issues.

Secondly, the substitution of GGBFS for by-products and residues produced in Portugal, such as iron smelting slag, refractory used in smelting, biomass burning ash and coal burning ash was promoted. All by-products and residues were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, scanning electron microscopy coupled with X-ray spectroscopy by energy dispersion, particle size distribution and specific surface area (BET method). The validation of the binder formulations was done through compression tests. The optimized formulation has a resistance of 8.0 MPa after 48 h of hydration. It was also demonstrated the possibility of partial replacement of GGBFS (by-product produced outside Portugal) by by-products and by residues (currently landfilled) produced in Portugal. These new formulations present values of compressive strength higher than 5.0 MPa after 48 h of hydration, which meets the company's pretensions to this product typology.



# Índice

Abreviaturas e acrónimos	iv
Índice de figuras	vi
Índice de tabelas	ix
1. Enquadramento e objetivos	1
2. Introdução teórica	2
2.1 Betão e argamassas	3
2.2 Argamassas	3
2.2.1 Papel dos ligantes	4
2.2.2 Agregados	5
2.2.3 Água de amassadura	5
2.2.4 Aditivos e adjuvantes	6
2.2.5 Argamassas de presa rápida	6
2.3 Cimento Portland	8
2.3.1 Tipos de cimentos	8
2.3.2 Clinquerização	10
2.3.3 Reações de hidratação do cimento	12
2.3.4 Calor de hidratação	15
2.3.5 Resistência química	16
2.3.6 Impacte ambiental da produção de cimento	17
2.4 Uso de subprodutos e/ou resíduos industriais	18
2.4.1 Escória de alto-forno	19
2.4.2 Lamas de anodização de alumínio	23
2.4.3 Cinzas de queima de biomassa	26
2.4.4 Cinzas de queima de carvão	27
2.4.5 Escórias da fundição de ferro	29

2.4.6	Refratário usado da fundição de ferro-----	30
2.5	Parâmetros de caracterização-----	30
2.5.1	Caraterísticas no estado fresco -----	31
2.5.2	Caraterísticas após endurecimento -----	31
2.6	Análise preliminar de viabilidade do uso industrial de lama de anodização de alumínio -----	33
2.6.1	Aspetos técnicos -----	33
2.6.2	Aspetos legais -----	34
2.6.3	Aspetos económicos -----	36
3.	Procedimento experimental -----	37
3.1	Descrição do processo laboratorial e industrial de pré-tratamento da lama de anodização de alumínio-----	37
3.2	Subprodutos/Resíduos-----	39
3.2.1	Lama de anodização de alumínio (LAA)-----	39
3.2.2	Escória 1 – GGBFS -----	39
3.2.3	Cinzas de queima de biomassa (CTB) e cinzas de queima de carvão (CCS) -----	39
3.2.4	Escória de fundição de ferro (EFS) e refratário usado da fundição de ferro (RUS)-----	40
3.3	Técnicas de caracterização -----	40
3.3.1	Difração de Raios X (DRX)-----	40
3.3.2	Fluorescência de Raios X (FRX)-----	41
3.3.3	Análise microestrutural -----	41
3.3.4	Área superficial específica (método BET)-----	41
3.3.5	Análise granulométrica -----	41
3.4	Formulações e caracterização de sistemas de ligantes -----	42
3.4.1	Formulações preliminares -----	42

3.4.2	Caraterização normativa do ligante F <sub>A</sub> -----	45
3.4.3	Substituição parcial da Escória 1 – GGBFS por subprodutos ou resíduos industriais produzidos em Portugal-----	46
4.	Apresentação e discussão de resultados-----	47
4.1	Caraterização de subprodutos -----	47
4.1.1	Lama de anodização de alumínio (LAA)-----	47
4.1.2	Escória 1 – GGBFS -----	51
4.1.3	Cinza de queima de biomassa (CTB) -----	53
4.1.4	Cinza de queima de carvão (CCS)-----	56
4.1.5	Escória de fundição de ferro (EFS) -----	59
4.1.6	Refratário usado da fundição de ferro (RUS)-----	62
4.2	Formulações e caraterização de sistemas de ligantes -----	66
4.2.1	Formulações preliminares -----	66
4.2.2	Caraterização normativa do ligante F <sub>A</sub> -----	72
4.2.3	Substituição parcial da Escória 1 – GGBFS por subprodutos ou resíduos industriais produzidos em Portugal-----	74
4.2.4	Ajuste de granulometria da escória EFS-----	78
4.3	Estudo preliminar de viabilidade-----	79
5.	Conclusões-----	82
	Referências-----	84
	Anexos -----	91
	Anexos A – Ensaio de compressão das réplicas F <sub>A</sub> e B4 -----	91
	Anexos B – Ensaio de compressão normativo -----	92
	Anexos C – Substituição parcial da Escória 1 – GGBFS por subprodutos ou resíduos industriais produzidos em Portugal -----	92

## Abreviaturas e acrónimos

EN – norma europeia;

NP – norma portuguesa;

OPC – cimento Portland comum (95% clínquer + 5% gesso);

C<sub>3</sub>S – silicato tricálcico (alite);

C<sub>2</sub>S – silicato bicálcico (belite);

C<sub>3</sub>A – aluminato tricálcico;

C<sub>4</sub>AF – aluminoferrato tetracálcico (ferrite);

C<sub>6</sub>ASH<sub>32</sub> - sulfoaluminato de cálcio (etringite);

C-S-H – silicato de cálcio hidratado;

CDIAC – Carbon Dioxide Information Analysis Center (EUA)

GGBFS – escória granulada de alto-forno;

C<sub>2</sub>F – ferrato dicálcico;

LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil;

$R_c$  – resistência à compressão;

$F_c$  – carga máxima à rotura por compressão;

A – área do provete;

LER – Lista Europeia de Resíduos;

LAA – lama de anodização de alumínio;

L<sub>NC</sub> – não calcinada;

L<sub>C</sub> – calcinada e moída laboratorialmente;

I – calcinada na Leca Portugal e moída na Felmica;

CTB – cinzas de queima de biomassa;

CCS – cinzas de queima de carvão;

EFS – escória de fundição de ferro;



RUS – refratário usado;

DRX – difração de raios X;

FRX – fluorescência de raios X;

MEV – microscopia eletrônica de varrimento;

EDS – espectrômetro de energia dispersada;

M – massa dos provetes saturados;

D – massa dos provetes a seco;

CAC – cimento aluminato de cálcio;

## Índice de figuras

Figura 1- Produção global de cimento e energia fósseis para 2016 [3], [4].....	2
Figura 2- A) Mistura de cimento com areia e adição de água; B) Argamassa pronta a aplicar [10].....	4
Figura 3- Variação, com o tempo de cura, da resistência à compressão dos diferentes tipos de cimento Portland [21]. ....	9
Figura 4- Variação, com o tempo, da resistência à compressão dos componentes de um cimento Portland [13], [22].....	12
Figura 5- Cristais de etringite em forma de agulha [28].....	13
Figura 6- Desenvolvimento dos produtos de hidratação do cimento Portland ao longo do tempo, adaptado de [11]. ....	14
Figura 7- Curva típica da variação do calor de hidratação do cimento Portland ao longo do tempo [11]. ....	15
Figura 8- Emissões de CO <sub>2</sub> em Portugal [3].....	17
Figura 9- Composição química de subprodutos com características cimentíceas [34]. ....	18
Figura 10- Granulação da escória [13]. ....	20
Figura 11- Etapa de anodização na Extrusal S.A. (fotografia cedida pela Extrusal S.A) .....	24
Figura 12- Lama de anodização de alumínio com ~20% de humidade relativa, após passagem por secador (fotografia cedida pela Extrusal S.A). ....	25
Figura 13- Diagrama do funcionamento de uma central de biomassa [49]. ....	26
Figura 14- Esquema da zona de combustão de uma da central termoelétrica (adaptado de [34]). ....	28
Figura 15- Questões legais associadas às etapas de preparação das lamas de anodização de alumínio. ....	35
Figura 16- Torrões de LAA. ....	37
Figura 17- Fluxograma do processo de preparação da LAA no processo laboratorial.....	38
Figura 18- Fluxograma do processo de preparação da LAA no processo industrial. ....	38

Figura 19- A) Provetes durante o período de hidratação; B) corpo de prova para ensaios de compressão. ....	45
Figura 20- Espectro de DRX da LAA L <sub>NC</sub> . ....	47
Figura 21- Espectro de DRX da LAA L <sub>C</sub> . ....	48
Figura 22- Espectro de DRX da LAA L <sub>C</sub> 2. [50].....	48
Figura 23- Imagens de LAA L <sub>NC</sub> obtidas por: A) MEV; B) EDS. ....	50
Figura 24- Imagens de LAA L <sub>C</sub> obtidas por: A) MEV; B) EDS. ....	50
Figura 25- Distribuição granulométrica das partículas de LAA L <sub>C</sub> . ....	51
Figura 26- Espectro de DRX da Escória 1 – GGBFS.....	52
Figura 27- Distribuição granulométrica das partículas de Escória 1 – GGBFS. ....	53
Figura 28- Imagens do subproduto CTB obtidas por: A) MEV; B) EDS. ....	54
Figura 29- Espectro de DRX da cinza CTB.....	55
Figura 30- Distribuição granulométrica das partículas CTB. ....	56
Figura 31- Imagens do subproduto CCS obtidas por: A) MEV; B) EDS. ....	57
Figura 32- Espectro de DRX da cinza CCS. ....	58
Figura 33- Distribuição granulométrica das partículas de CCS.....	59
Figura 34- Imagens: A) da microestrutura do resíduo EFS por MEV; B) do espectro EDS.....	60
Figura 35- Espectro de DRX do resíduo EFS. ....	61
Figura 36- Distribuição granulométrica das partículas de EFS.....	62
Figura 37- Imagens do resíduo RUS obtidas por: A) MEV; B) EDS, com detecção de todos os elementos .....	63
Figura 38- Espectro de DRX do subproduto RUS.....	64
Figura 39- Distribuição granulométrica das partículas de RUS.....	65
Figura 40- Imagens obtidas por MEV do sistema de ligantes F <sub>A</sub> , após hidratação de 48 h. ....	68
Figura 41- Espectro de DRX do sistema de ligantes F <sub>A</sub> após hidratação de 48 h..	69
Figura 42- Imagens obtidas por MEV do sistema de ligantes B <sub>4</sub> , após hidratação de 48 h. ....	69
Figura 43- Espectro de DRX do sistema ligante B <sub>4</sub> , após hidratação de 48 h.....	70
Figura 44- Resistência à compressão das réplicas dos sistemas de ligantes F <sub>A</sub> e B <sub>4</sub> .....	71

Figura 45- Imagens obtidas por MEV do sistema ligante F <sub>A</sub> com período de hidratação de 28 dias. ....	72
Figura 46- Espectro de DRX do ligante F <sub>A</sub> , após hidratação de 28 dias. ....	73
Figura 47- Resistência à compressão, pela EN 1015-11:2001, do sistema ligante F <sub>A</sub> com diferentes períodos de hidratação.....	74
Figura 48- Coloração dos provetes do sistema ligante: A) F <sub>A</sub> _CTB; B) F <sub>A</sub> _CCS; C) F <sub>A</sub> _EFS.....	75
Figura 49- Demonstração das propriedades magnéticas da formulação: A) F <sub>A</sub> _50EFS; B) F <sub>A</sub> _75EFS . ....	76
Figura 50- Resistência à compressão das formulações testadas após 48h de hidratação.....	77
Figura 51- Distribuição granulométrica das partículas de EFS crivadas. ....	78
Figura 52- Resistência à compressão dos provetes de FA_25EFS, com diferente granulometria de EFS, após 48 h.....	79

## Índice de tabelas

Tabela 1- Especificações para cimentos-cola de presa rápida (NP EN 12004:2008) [17]. -----	7
Tabela 2- Diferentes tipos de cimentos Portland (NP EN 197-1) [19].-----	9
Tabela 3- Composições básicas dos componentes principais do cimento Portland [6], [11], [13]. -----	11
Tabela 4- Gama da composição de uma escória de alto-forno [37], [38]. -----	20
Tabela 5- Tipos de cimento com a presença de escória de alto-forno [19], [30]. -	21
Tabela 6- Impacte positivo da utilização de cimentos de escória [7]. -----	22
Tabela 7- Impacte negativo da utilização de cimentos de escória [7].-----	22
Tabela 8- Composição química típica da lama de anodização de alumínio, seca a 100 °C em 24 h, adaptada de [43].-----	25
Tabela 9- Classificação das cinzas volantes pela norma ASTM C618 [60]. -----	29
Tabela 10- Composição principal dos cinco refratários cerâmicos mais comuns (adaptado de [63]). -----	30
Tabela 11- Atividades associadas à preparação da lama de anodização de alumínio.-----	36
Tabela 12- Formulação dos sistemas de ligantes testados inicialmente.-----	42
Tabela 13- Formulações dos sistemas de ligantes produzidas com o intuito de propiciar a formação de etringite.-----	43
Tabela 14- Composição química (%) da LAA em diferentes condições, obtida por FRX. -----	49
Tabela 15- Área superficial específica da lama calcinada. -----	51
Tabela 16- Composição química (em óxidos) da Escória 1 – GGBFS, obtida por FRX (adaptado de [23]).-----	52
Tabela 17- Composição química (em óxidos) do subproduto CTB, obtida por FRX. -----	54
Tabela 18- Composição química (em óxidos) do subproduto CCS, obtida por FRX. -----	56
Tabela 19- Composição química (em óxidos) do subproduto EFS, obtida por FRX. -----	59
Tabela 20- Composição química (em óxidos) do resíduo RUS, obtida por FRX. -----	63

Tabela 21- Resumos das características dos subprodutos e resíduos utilizados em 3.4.3. -----	66
Tabela 22- Densidade geométrica e resistência à compressão das diferentes formulações (Ver Tabela 12 e Tabela 13), com cura de 48 h. -----	67
Tabela 23- Valores médios de absorção de água das várias composições. -----	75
Tabela 24- Perda de massa durante o processo de calcinação.-----	80
Tabela 25- Etapas do ensaio industrial e respetivo orçamento.-----	81

## 1. Enquadramento e objetivos

Este projeto de mestrado resultou de uma parceria entre a Saint-Gobain Weber Portugal, S.A e o Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro. A Saint-Gobain Weber é uma empresa reconhecida, pertencente ao grupo Saint-Gobain, que desenvolve argamassas industriais para a área da construção e/ou renovação.

Sendo conhecedores do impacte ambiental dos produtos que desenvolvem, a empresa pretende reduzir a quantidade de cimento Portland na formulação das argamassas, utilizando subprodutos de outros setores industriais. Neste contexto, pretende-se diminuir a quantidade de cimento Portland na formulação de uma argamassa de presa rápida, com a utilização de escórias granuladas de alto-forno e de lamas de anodização de alumínio. A utilização de subprodutos de outros setores está relacionada com uma maior consciencialização acerca do impacte ambiental associado à produção do cimento Portland, e em linha com o paradigma de economia circular. Pretende-se reutilizar subprodutos de modo a reduzir as emissões de gases de efeito de estufa, associadas à extração e processamento de matérias primas virgens, e assim promover uma maior sustentabilidade na construção.

Numa primeira parte, pretende-se desenvolver um sistema ligante de presa rápida, com elevado teor de escória granulada de alto-forno e avaliar a introdução de lamas de anodização de alumínio como catalisador/acelerador de hidratação.

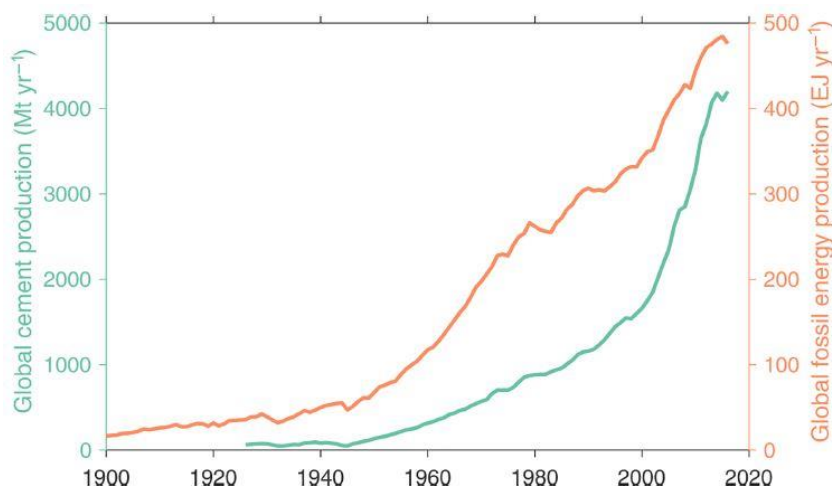
A segunda parte, após otimização do sistema ligante anterior, envolve a incorporação de subprodutos e resíduos produzidos por indústrias portuguesas na formulação anteriormente otimizada, com a substituição da escória granulada de alto-forno (GGBFS) adquirida internacionalmente.

De forma preliminar, será definido um estudo de viabilidade industrial da solução adotada, considerando todos os custos associados (matérias primas e subprodutos, transporte, etapas de processamento).

## 2. Introdução teórica

A indústria cimenteira, assim como muitas outras, tem vindo a beneficiar do aumento da população a nível mundial, cujas projeções feitas pelo Banco Mundial apontam para um crescimento de aproximadamente 12% até 2030 [1], estimulando a construção e, por consequência, o aumento da quantidade de cimento utilizado. Sendo assim, aumenta também o impacto ambiental da indústria cimenteira, resultante do maior consumo de recursos naturais, de energia, de água e emissões de CO<sub>2</sub>.

Desde 1950 a produção global de cimento aumentou mais de 30 vezes, e quase quadruplicou desde 1990, com um crescimento mais rápido do que a produção global de energia fóssil nas últimas duas décadas (Figura 1). A produção mundial de cimento em 2017 foi de cerca de 4,13 biliões de toneladas e estima-se que atingirá os 4,83 biliões de toneladas em 2030 [2], [3]. Atualmente, os níveis de produção global são equivalentes a meia tonelada por ano por pessoa [3].



**Figura 1- Produção global de cimento e energia fósseis para 2016 [3], [4].**

No que diz respeito a argamassas, estima-se que na União Europeia, por ano, se produzam mais de 40 milhões de toneladas, gerando um volume de negócios esperado de aproximadamente 6 biliões de euros [5].



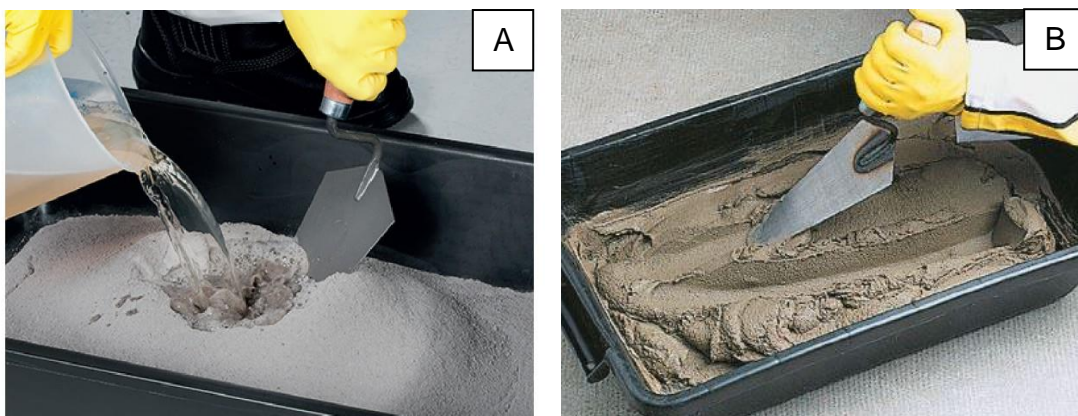
## 2.1 Betão e argamassas

As argamassas e o betão são materiais compósitos uma vez que são formados por uma “combinação de dois ou mais micro ou macro constituintes, que diferem na forma e na composição química, e que são insolúveis uns nos outros” [6]. Estes constituintes são: ligante (cimento por exemplo); agregados (mistura de um material granular, como a areia); água e, caso necessário, adjuvantes e/ou aditivos. Quando misturados, formam uma pasta que endurece, com características que permitem a sua utilização no setor da construção civil. O betão diferencia-se das argamassas pelo teor de ligante, que no caso do betão tende a ser inferior a 15%, e pela presença de agregados grosseiros [7], [8]. As argamassas podem ser utilizadas para revestimento de pisos, paredes e tetos; para refechamento de juntas; para assentamento de ladrilhos e azulejos, e em execução de remates e acabamentos [8], [9].

## 2.2 Argamassas

A definição técnica de argamassa é uma mistura de agregados finos, de tamanho de grão inferior a 4 mm, com um ou mais ligantes orgânicos ou inorgânicos, aditivos e/ou adjuvantes e água, podendo apresentar-se em pó, pasta ou na forma líquida [10]. Consoante o número de ligantes, as argamassas podem ser denominadas argamassas de um só ligante ou bastardas, quando têm dois ou mais ligantes na sua composição [9].

Na Figura 2A retrata-se a mistura dos constituintes da argamassa e a argamassa após mistura, pronta a aplicar (Figura 2B).



**Figura 2- A) Mistura de cimento com areia e adição de água; B) Argamassa pronta a aplicar [10].**

A sua resistência mecânica depende de fatores como a dureza e granulometria do agregado, da natureza do ligante e da dosagem utilizada, da quantidade de água de amassadura e do modo de fabrico [9].

### 2.2.1 Papel dos ligantes

Os ligantes, como o nome indica, têm como principal função ligar, como se de uma cola se tratasse, os diversos constituintes da argamassa, conferindo coesão e resistência [6], [9], [11], [12].

A classificação pode ser feita considerando a sua relação com a água. Os ligantes hidrófilos apresentam afinidade com a água e, quando misturados com água formam uma pasta que endurece. Há também ligantes hidrófobos, que repelem água, não tendo esta qualquer influência no endurecimento. Desta forma, o endurecimento é possível por arrefecimento, por evaporação de dissolventes ou por reações químicas. No universo dos ligantes hidrófilos podem ainda apontar-se duas subclassificações: hidrófilos aéreos (exemplo do gesso e cal aérea), em que o endurecimento se dá exclusivamente ao ar e não resistem à água; e hidrófilos hidráulicos, como o cimento ou a cal hidráulica, que quando misturados com água formam uma pasta que endurece e resiste à água [11], [13].

A escolha do ligante está relacionada com a aplicação para a qual a argamassa será utilizada. O cimento Portland é o ligante mais utilizado nas

argamassas de construção civil, uma vez que impermeabiliza a pasta e endurece rapidamente em condições de elevada humidade ou submersas [14].

### 2.2.2 Agregados

Os agregados são materiais granulares, cujo volume constitui 70 a 80% da argamassa, que não intervêm na reação de endurecimento, como se de um “esqueleto” se tratasse, contribuindo para o aumento da compactidade e resistência, bem como para a diminuição da retração da mistura. A sua classificação pode ser feita considerando diversos parâmetros: petrográfico, massa volúmica, baridade, modo de obtenção e a mais importante, a dimensão da partícula, podendo ser classificados de granulometria fina - areia (<5 mm) ou como grosseiros ( $\geq 5$  mm). Assim como os restantes constituintes de argamassas, os agregados também se encontram normalizados [6], [9], [13].

Exige-se aos agregados propriedades essenciais como [13]:

- adequada forma e dimensão;
- adequada resistência às forças mecânicas;
- adequadas propriedades térmicas;
- adequadas propriedades químicas relativamente ao ligante;
- isenção de substâncias prejudiciais.

Em Portugal os agregados mais comuns são as areias de sílica e calcários, abundantes em todo o país [14].

### 2.2.3 Água de amassadura

Outro dos constituintes fundamental no fabrico de argamassas é a água de amassadura, que influencia as propriedades da argamassa através de substâncias dissolvidas e em suspensão. Pode ser definida em duas componentes: a água de hidratação, que ao reagir com o ligante vai desencadear o processo de hidratação deste, evidenciando as propriedades aglutinantes, e a água de molhagem dos agregados, que permite uma boa ligação entre as partículas do sistema [13]. A água

de amassadura tem de ser sempre em quantidade superior à necessária para estimular a hidratação e molhar a areia para que esta se aglutine ao ligante, sendo responsável pela retração e porosidade final da argamassa endurecida. Contudo, se a quantidade utilizada for muito superior à necessária terá efeitos negativos na argamassa, afetando a resistência mecânica, a compacidade e promovendo o aumento do volume de vazios [9], [13].

O teor de água de amassadura afeta significativamente a trabalhabilidade (facilidade de manuseamento, aplicação) da argamassa no estado fresco (EN 1015-19) [15].

#### 2.2.4 Aditivos e adjuvantes

Na composição das argamassas podem ser utilizados adjuvantes e aditivos. Quando a sua percentagem na massa de ligante é inferior a 5% são considerados adjuvantes, e quando é superior a 5% passam a denominar-se de aditivos. Os aditivos são materiais inorgânicos de granulometria fina que, quando adicionados à argamassa, melhoram propriedades específicas. Já os adjuvantes são materiais orgânicos ou inorgânicos, que quando adicionados em pequenas quantidades podem modificar as propriedades da argamassa, estando esta fresca (fluída), endurecida ou num momento de transição de um estado para o outro [13], [16].

A classificação dos adjuvantes deve-se à sua principal função, contudo apresentam múltiplos efeitos na argamassa. Desta forma podem ser identificados os seguintes tipos [13]:

- Agentes introdutores de ar; (EN 13318)
- Plastificantes (ou redutores de água); (EN 13318)
- Retardadores ou aceleradores de presa. (EN 13318)

#### 2.2.5 Argamassas de presa rápida

As argamassas são classificadas segundo as suas características fundamentais. A norma EN 12004 especifica como características fundamentais a

resistência de aderência inicial, após imersão em água, após ação do calor e após ciclos de gelo – degelo e tempo de abertura. Para a realização deste trabalho, que incide nas argamassas de presa rápida, a Tabela 1 resume as especificações para este tipo de cimento-cola [17].

**Tabela 1- Especificações para cimentos-cola de presa rápida (NP EN 12004:2008)** [17].

<b>Caraterística</b>	<b>Requisito</b>
<b>Tensão de aderência rápida à tração</b>	$\geq 0,5 \text{ N/mm}^2$ após não mais de 6 h
<b>Tensão de aderência à tração após imersão em água</b>	$\geq 0,5 \text{ N/mm}^2$
<b>Tensão de aderência à tração após ação do calor</b>	$\geq 0,5 \text{ N/mm}^2$
<b>Tensão de aderência à tração após ciclos de gelo-degelo</b>	$\geq 0,5 \text{ N/mm}^2$
<b>Tempo aberto: tensão de aderência à tração</b>	$\geq 0,5 \text{ N/mm}^2$ após não mais de 6 h

O tempo aberto, segundo a norma EN 12004, é o período máximo de tempo para a fixação dos ladrilhos desde o momento de aplicação de uma cola, cumprindo a tensão de aderência especificada. Já a tensão de aderência é a força máxima de rotura por unidade de superfície, que pode ser medida com aplicação de uma força de tração ou de corte [17], [18].

Alguns autores apontam que a elevada resistência nos primeiros dias está associada à granulometria, que deve ser tal que pelo menos 50% dos grãos possuam tamanhos entre 3 a 30  $\mu\text{m}$  [11].

## 2.3 Cimento Portland

O ligante mais utilizado na construção civil é o cimento Portland, definido segundo a norma europeia NP EN 197-1:2001 como sendo *“um ligante hidráulico, isto é, um material inorgânico finamente moído que, quando misturado com água, forma uma pasta que faz presa e endurece devido a reações e processos de hidratação e que, depois do endurecimento, conserva a sua resistência e estabilidade mesmo debaixo de água”* [19].

O cimento Portland (OPC) é produzido a partir de uma mistura de calcário ( $\text{CaCO}_3$ ), argilas (silicatos de alumínio e ferro) e outros materiais ricos em sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sendo o último excluído na produção de cimento branco. São então cozidas, geralmente em fornos rotativos, a temperaturas de 1450 °C, reagindo entre si e, em virtude de fenômenos químicos e físicos, arrefecem e aglomeram-se, formando o clínquer [13], [20].

### 2.3.1 Tipos de cimentos

Uma vez que nem todo o cimento Portland usado é igual, dependendo da sua aplicação, há um ajuste da composição, e por consequência das características, possibilitando a sua classificação de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2- Diferentes tipos de cimentos Portland (NP EN 197-1) [19].

Tipo	Cimento Portland	Caraterísticas do cimento
I	Portland Normal	100 % clínquer
II	de calor de hidratação moderado	> 65% clínquer
III	de endurecimento rápido (de escória)	clínquer + 35 a 95% escória de alto forno
IV	de calor de hidratação reduzido (de cinzas)	45% clínquer + 55% sílica de fumo, pozolana ou cinzas volantes
V	resistentes a sulfatos	> 20% clínquer + > 18% escórias + pozolana e/ou cinzas siliciosas

A Figura 3 mostra a evolução da resistência à compressão dos tipos de cimento Portland apresentados na Tabela 2, com o tempo de cura.

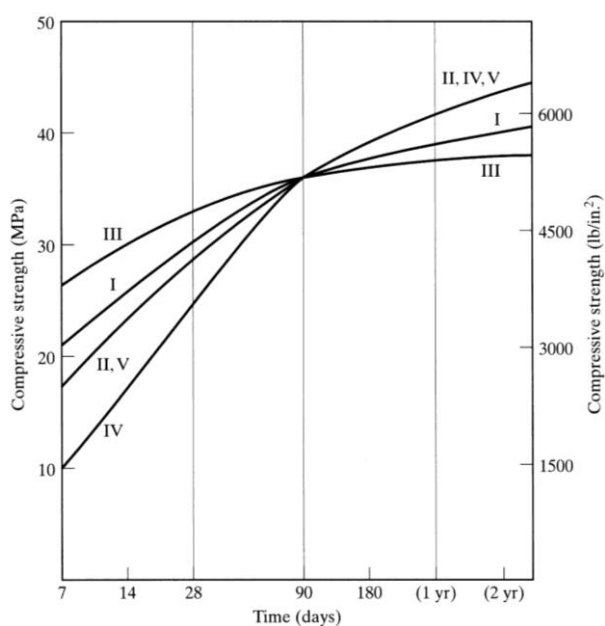


Figura 3- Variação, com o tempo de cura, da resistência à compressão dos diferentes tipos de cimento Portland [21].<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nota do autor: ensaio realizado para provetes cilíndricos (150 x 300 mm), todos com o mesmo agregado.

Como é expectável, o cimento com maior resistência à compressão nos primeiros dias é o cimento tipo III, visto ser de presa rápida. Os restantes tipos de cimento Portland apresentam menor resistência nos primeiros 90 dias, mas para tempos de hidratação mais longos a sua resistência é superior à obtida com o cimento tipo III.

### 2.3.2 Clinquerização

O fabrico envolve diversas transformações químicas durante a cozedura, que levam à formação dos principais componentes do cimento Portland, sendo também acompanhadas por transformações físicas. Até aos 100 °C há a evaporação da água livre e até aos 450 °C há a saída da água adsorvida nas argilas [11], [13].

O primeiro processo que representa um elevado consumo de energia ocorre a aproximadamente 800 °C, temperatura à qual o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) se decompõe em óxido de cálcio, vulgarmente designada por cal ( $\text{CaO}$ ), e dióxido de carbono, conforme descrito na equação 1 [12].



Simultaneamente a argila desagrega-se em sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [12], [13].

Entre 1100 °C e 1200 °C o teor de  $\text{C}_2\text{S}$  atinge o máximo, estando já constituída a maior parte de  $\text{C}_3\text{A}$  [6], [13].

A 1400 – 1650 °C ocorre a reação química do  $\text{C}_2\text{S}$  com o  $\text{CaO}$  restante, surgindo na fase líquida  $\text{C}_3\text{S}$ , havendo a conversão das matérias primas em clínquer, sendo posteriormente arrefecido bruscamente e moído. Todos os produtos deste processo estão apresentados na Tabela 3. De forma a melhorar a trabalhabilidade e controlar o tempo de presa é adicionado gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), num teor de 4 – 5% [6], [11].

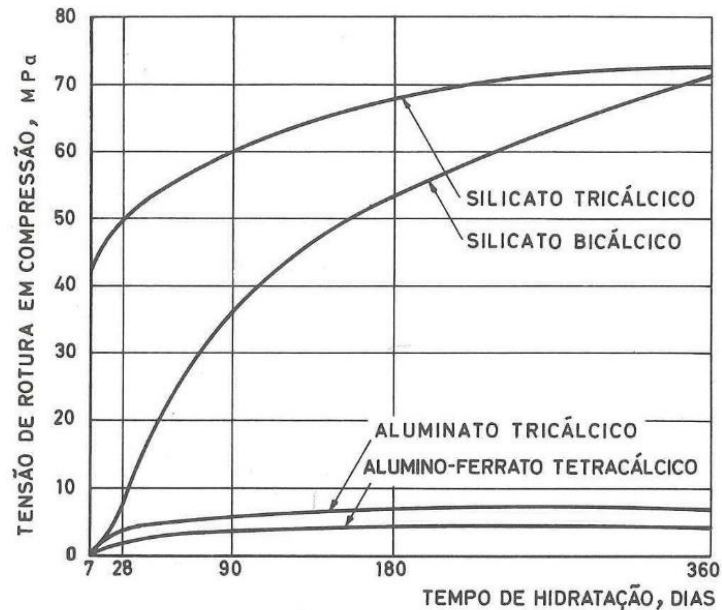


**Tabela 3- Composições básicas dos componentes principais do cimento Portland [6], [11], [13].**

<b>Componente</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Abreviatura</b>	<b>Teor (%)</b>
<b>Alite</b>	$3CaO \cdot SiO_2$	C <sub>3</sub> S	20 – 65
<b>Belite</b>	$2CaO \cdot SiO_2$	C <sub>2</sub> S	10 – 55
<b>Aluminato</b>	$2CaO \cdot Al_2O_3$	C <sub>3</sub> A	0 – 15
<b>Ferrite</b>	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C <sub>4</sub> AF	5 – 15

Todos os componentes apresentados na Tabela 3 são parte da composição do cimento e o seu teor influencia as propriedades da argamassa ou do betão. A presença de silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S) permite um endurecimento rápido, garantindo a resistência mecânica nos primeiros dias, uma vez que a maioria das reações de hidratação ocorre até 48 h após aplicação. O silicato dicálcico (C<sub>2</sub>S) apresenta uma hidratação mais lenta com a água, sendo responsável pelo aumento da resistência mecânica após a primeira semana. Ocorre também a hidratação do aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A) que é fortemente exotérmica e fugaz, e da aluminoferrite tetracálcica (C<sub>4</sub>AF), que é adicionada para reduzir a temperatura de clinquerização e aumentar a resistência química do cimento [6], [13].

A Figura 4 representa o valor da resistência à compressão em função do tempo de hidratação dos diferentes componentes do cimento Portland.



**Figura 4- Variação, com o tempo, da resistência à compressão dos componentes de um cimento Portland [13], [22].**

### 2.3.3 Reações de hidratação do cimento

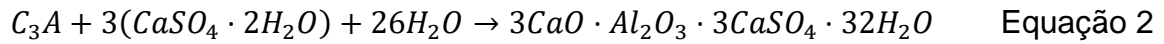
As reações de hidratação determinam a resistência mecânica e a durabilidade do cimento, sendo importante que a água retida seja mantida, evitando-se ou minimizando-se a evaporação [6].

Estas reações são exotérmicas, complexas e envolvem a formação de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados e portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), envolvendo todos os componentes do cimento Portland [23].

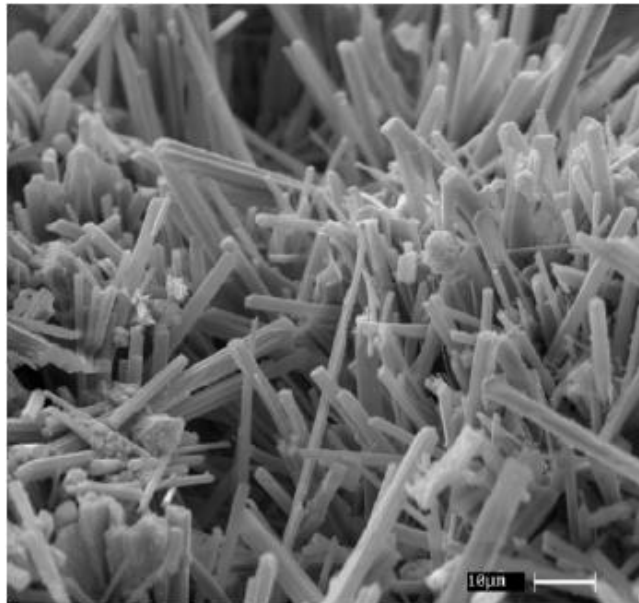
O  $\text{C}_3\text{S}$  reage com a água, libertando hidróxido de cálcio, sendo retida uma parte, que fica em solução, outra cristaliza e o silicato dá origem ao bissilicato tricálcico hidratado [13]. O  $\text{C}_2\text{S}$  reage de igual forma com a água, libertando também hidróxido de cálcio, em menor quantidade, e transforma-se num outro silicato de cálcio hidratado, mais estável do que o correspondente ao da hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  [13]. Estes silicatos têm composição química semelhante.

Da reação entre o  $\text{C}_3\text{A}$  puro com a água ocorre presa rápida, sendo por vezes indispensável a adição de sulfatos (gesso) para a retardar/regular. O gesso

reage com os aluminatos, dando origem ao sulfoaluminato de cálcio - etringite ( $C_6ASH_{32}$ ), como descrito pela equação 2 [13], [24], [25].



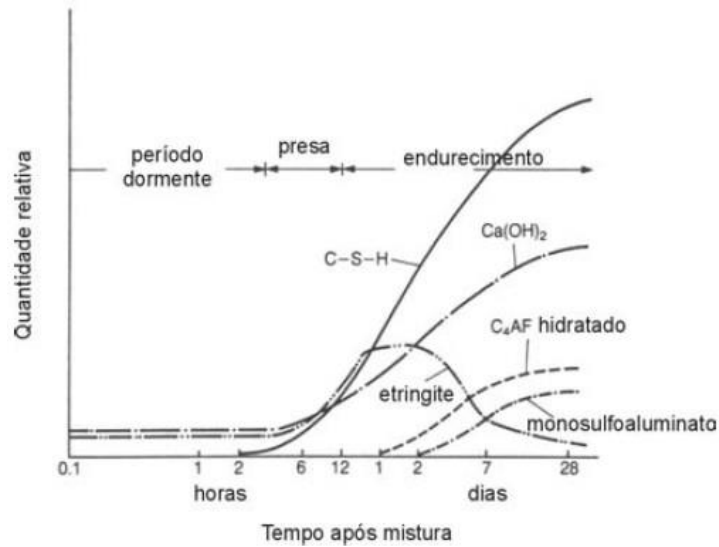
A microestrutura da etringite tende a ser na forma de agulhas (Figura 5), dependendo o seu tamanho do período de hidratação e, em determinadas situações, da técnica usada para a interrupção da hidratação e de posterior secagem. Segundo alguns autores, algumas das técnicas de secagem mais utilizadas danificam a estrutura e a morfologia da etringite, bem como temperaturas superiores a 60 °C [26], [27].



**Figura 5- Cristais de etringite em forma de agulha [28].**

A reação entre  $C_4AF$  e a água liberta aluminato tricálcico e ferrato monocálcico. Este último reage com o hidróxido de cálcio libertado nas reações anteriores, que forma soluções sólidas com o aluminato tricálcico hidratado [13].

Na Figura 6 apresenta-se a título exemplificativo o comportamento típico dos produtos de hidratação, e a sua abundância relativa, em pasta de cimento Portland ao longo do tempo. O composto C-S-H é o silicato de cálcio hidratado.



**Figura 6- Desenvolvimento dos produtos de hidratação do cimento Portland ao longo do tempo, adaptado de [11].**

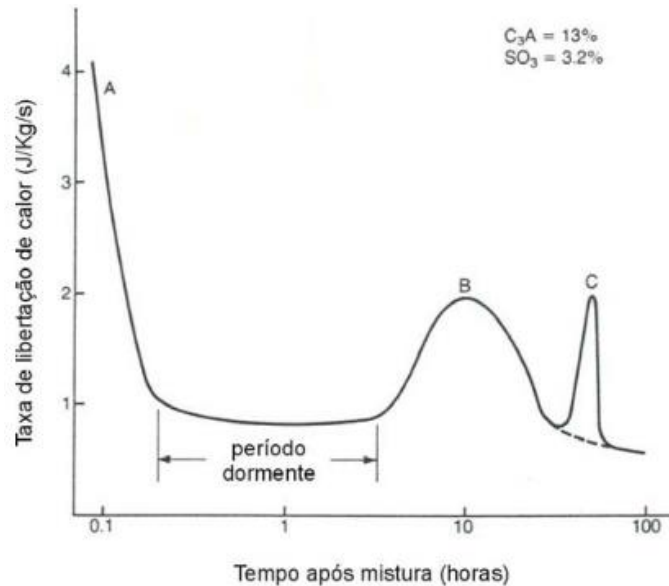
Da análise da Figura 6 verifica-se que a etringite (primária) se forma imediatamente após o período dormente, com o máximo um dia após a mistura. O C-S-H e o  $\text{Ca(OH)}_2$  são produtos de hidratação formados em maior quantidade relativa [11].

O período dormente é o intervalo de tempo após a mistura da pasta com a água, em que a consistência da pasta se mantém constante embora se verifique uma perda gradual de fluidez, possível de recuperar, reamassando a pasta. No caso de uma argamassa normal, o período dormente dura entre 2 e 3 h, antecedendo a presa [11], [13].

Na passagem para o estado sólido da pasta de cimento distinguem-se dois momentos: a presa e o endurecimento. A presa consiste na perda progressiva da consistência pastosa da mistura. O fim da presa é o momento em que a pasta deixa de ser deformável, iniciando-se o endurecimento. O endurecimento é o fenómeno que prolonga a presa, ocorrendo o desenvolvimento de todas as características da pasta [13].

### 2.3.4 Calor de hidratação

As reações de hidratação do cimento são exotérmicas, conseqüentemente há liberação de calor e aumento de temperatura [11]. A variação do calor de hidratação é possível recorrendo a análises de calorimetria. Apresenta-se na Figura 7 um gráfico típico obtido por esta técnica correspondente à hidratação do cimento Portland.



**Figura 7- Curva típica da variação do calor de hidratação do cimento Portland ao longo do tempo [11].**

A primeira liberação de calor acontece imediatamente após a mistura da pasta com a água, ocorrendo o pico exotérmico (A) associado à hidratação inicial à superfície das partículas de cimento, sobretudo do C<sub>3</sub>A e a molhagem de partículas finas. Segue-se uma diminuição da taxa de liberação de calor, associada ao período dormente, no qual ocorre hidratação a uma velocidade muito baixa [11], [13], [15], [29], [30].

Após o período dormente, regista-se um rápido desenvolvimento de calor que se inicia com o início do tempo de presa, ocorrendo um novo pico exotérmico (B) ao fim de 10 h, correspondente à hidratação do C<sub>3</sub>S. O valor máximo da taxa de liberação coincide com o final de presa. Posteriormente a curva decresce e, em algumas situações, é possível a ocorrência de um pico exotérmico (C), resultado

de uma nova hidratação do  $C_3A$ , quando o seu teor é superior a 12% [31]. Por fim, o desenvolvimento muito lento, e duradouro, que corresponde ao período de difusão controlada da hidratação [11], [13], [29].

A redução do calor de hidratação pode ser conseguida com a utilização de um cimento com menores quantidades de  $C_3A$  e  $C_3S$ , um cimento com menor moagem e ainda uma menor dosagem de cimento na composição. De realçar ainda que o calor de hidratação pode ser vantajoso quando a temperatura em que se produz a argamassa é muito baixa, impedindo a congelação da água [30].

### 2.3.5 Resistência química

A contribuição dos diferentes componentes do cimento Portland para a resistência química não é uniforme, sendo o  $C_2S$  e os componentes que contêm ferro os responsáveis pela superior resistência química [13].

A presença de  $C_3A$  no cimento é indesejável, uma vez que a sua contribuição para a tensão de rotura é diminuta, exceto nas idades jovens, mas também porque quando o cimento é atacado pelo ião sulfato há a formação de sulfoaluminato tricálcico expansivo, que pode levar à desintegração da argamassa. Contudo a sua presença, assim como do ferrato, é necessária para permitir a combinação da cal com a sílica, durante a cozedura do clínquer [11], [13].

No que diz respeito ao  $C_3S$ , a sua presença permite uma boa resistência à rotura, como abordado anteriormente, mas do ponto de vista químico pode ser apontado como o componente mais “nefasto”. A sua hidratação produz compostos estáveis em soluções sobressaturadas de  $Ca(OH)_2$ , que, quando no interior do cimento Portland hidratado, podem ser responsáveis pela sua destruição, uma vez que leva à formação de sulfoaluminato de cálcio e de silicatos alcalinos expansivos. A correção deste defeito pode ser feita com a utilização de pozolana e/ou de escória granulada de alto-forno [13].

### 2.3.6 Impacte ambiental da produção de cimento

A produção de cimento apresenta um significativo impacte ambiental, desde a extração das matérias primas (calcário, argilas, margas...), o transporte, toda a energia necessária para transformar as pedras de calcário em clínquer (pó) e as emissões de poeira e de gases potenciadores do efeito de estufa ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  e  $\text{CO}_2$ ) [32]. Estima-se que a produção de cimento Portland utilize 4 GJ por tonelada de produto obtido e gere, aproximadamente, 800 – 850 kg de  $\text{CO}_2$  por tonelada de cimento [12], [32]. Na Figura 8 apresentam-se as emissões de  $\text{CO}_2$  na produção de cimento em Portugal, dados recolhidos pelo CDIAC e constantes no relatório oficial de emissões em Portugal.

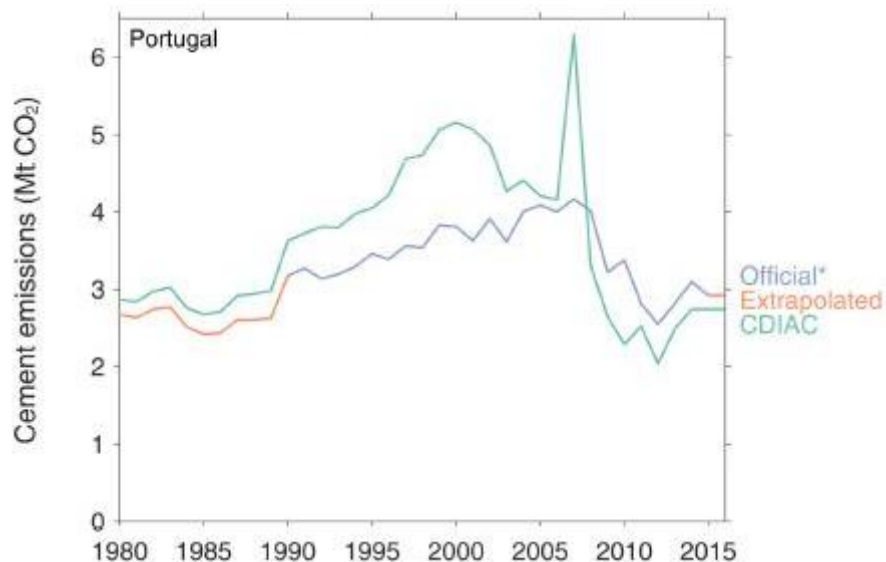


Figura 8- Emissões de  $\text{CO}_2$  em Portugal [3].

Uma vez que é cada vez mais conhecido o impacte desta indústria no meio ambiente, e com a adoção do conceito de economia circular, procuram-se implementar medidas para o reduzir e tornar esta indústria mais sustentável.

A atenuação do volume de emissões pode ser conseguida com a adoção de princípios de sustentabilidade, tentando reduzir as emissões de  $\text{CO}_2$  na fonte. A redução nas emissões pode ser conseguida através de [12], [33]:

- minimização do teor de clínquer no cimento, com introdução de materiais suplementares (ex: escórias de alto forno, cinzas, materiais vulcânicos);
- combustíveis derivados de resíduos (ex: biomassa, pneus, resíduos pré-tratados industriais e municipais, plásticos, têxteis...);
- uso de cimentos de baixa energia (ex: cimentos belíticos e sulfobelíticos);

## 2.4 Uso de subprodutos e/ou resíduos industriais

Outra abordagem utilizada para mitigar o impacto ambiental na produção de argamassas passa pela minimização do teor de ligante na mistura. Desta forma, pretende-se a substituição parcial, se possível total, de cimento Portland por escórias de alto forno ou outros subprodutos industriais.

Na Figura 9 apresentam-se subprodutos com características cimentíceas e que podem ser considerados para promover a produção de ligantes ecológicos.

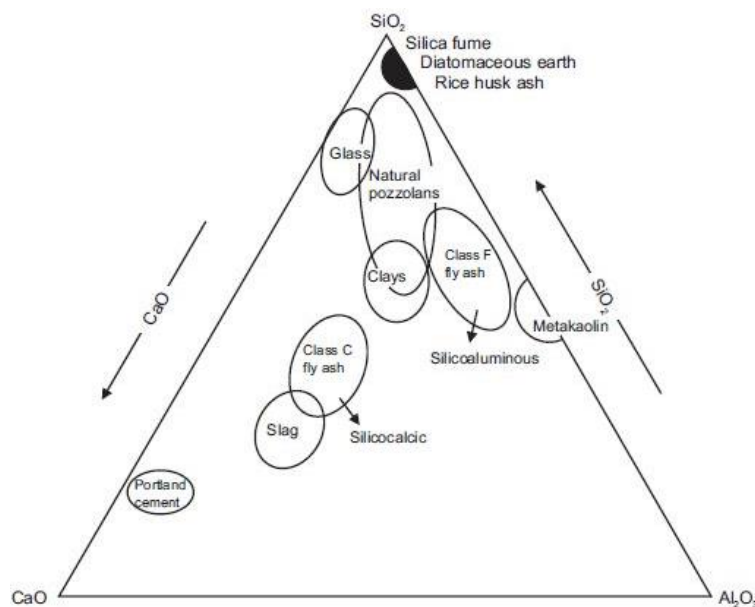


Figura 9- Composição química de subprodutos com características cimentíceas [34].



Neste sentido, e no seguimento de trabalhos anteriormente desenvolvidos (A. R. Gomes e M. J. Wolf) [23], [35], [36] neste grupo de investigação, o primeiro subproduto considerado foram escórias de alto-forno produzidas no exterior. No presente trabalho foi aprofundada a utilização de lama de anodização de alumínio, outro subproduto industrial (produzido por uma empresa local), como catalisador do processo de hidratação de argamassas de presa rápida.

Num segundo momento foi estudada a possibilidade de substituir parcialmente a escória utilizada (GGBFS) por outros subprodutos ou resíduos nacionais, apresentados nas secções 2.4.3 a 2.4.6.

#### 2.4.1 Escória de alto-forno

Um subproduto industrial que está a ser utilizado pela indústria de produção de argamassas para substituir o cimento Portland são as escórias granuladas de alto forno, GGBFS (Ground-granulated Blast-Furnace Slag), como acontece na Saint-Gobain Weber [23], [36].

*Segundo a NP EN 197-1 a “escória granulada de alto forno a utilizar nos cimentos resulta do arrefecimento rápido de uma escória fundida de composição apropriada, obtida da fusão do minério de ferro num alto forno e contém pelo menos dois terços em massa de escória vitrificada e possui propriedades hidráulicas quando ativada apropriadamente. A escória granulada de alto forno deve ser constituída por pelo menos dois terços em massa da soma de óxido de cálcio (CaO), de óxido de magnésio (MgO) e de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>). O restante contém óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), juntamente com pequenas quantidades de outros compostos. A relação em massa (CaO + MgO)/SiO<sub>2</sub> deve exceder 1,0” [19].*

A Figura 10 mostra o processo de granulação da escória, injetando-se água (10%) sobre o material em fusão que passa numa roda dentada, para sofrer fragmentação em pequenas partículas [9], [11]. As características hidráulicas são garantidas pelo carácter amorfo [29]. No entanto, não é possível substituir o cimento por completo, uma vez que as reações de hidratação são muito lentas [7], [12], [13].

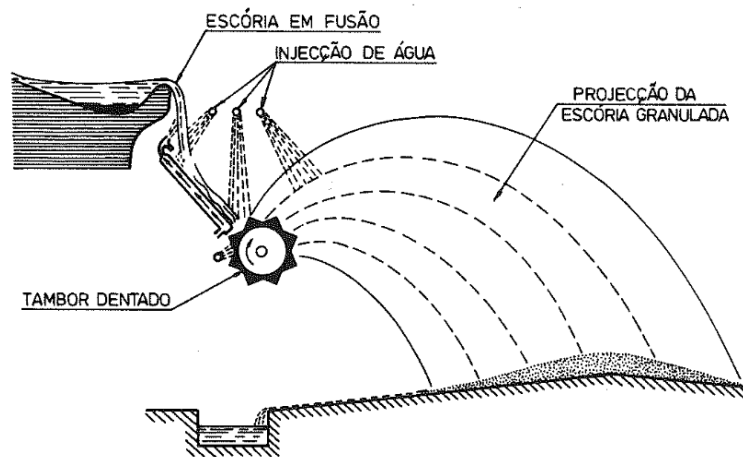


Figura 10- Granulação da escória [13].

Os constituintes das escórias de alto-forno são semelhantes aos do cimento ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), mas existem em proporções diferentes, pelo que nem todas as escórias são adequadas para substituir o cimento. É necessário que a escória esteja no limite de desvitrificação espontânea e seja tão rica em cal e em alumina quanto possível [13]. Na Tabela 4 apresenta-se a gama de composição de uma escória de alto-forno.

Tabela 4- Gama da composição de uma escória de alto-forno [37], [38].

Composição química	Teor (% massa)
<b>CaO</b>	45 – 60
<b>SiO<sub>2</sub></b>	10 – 15
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1 – 5
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3 – 9
<b>FeO</b>	7 – 20
<b>MgO</b>	3 – 13
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1 – 4

Do ponto de vista mineralógico as escórias de alto-forno têm uma composição variada, destacando-se a presença de  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_4AF$  e  $C_2F$  (ferrato dicálcico), que conferem propriedades cimentíceas [37], [39].

A hidratação da escória ocorre a uma velocidade menor comparativamente com a verificada com o cimento/clínquer. Contudo, assim que o  $Ca(OH)_2$  do clínquer se dissolve na água, a hidratação da escória é acelerada. Num cimento com elevado teor de escórias há a formação de  $C_4AF$  hidratado, conferindo boa resistência química [13], [29].

A sua introdução nas formulações de argamassa, como substituto de cimento Portland, reduz significativamente os riscos causados pelas reações álcalis-sílica, aumenta a resistência à penetração de cloretos e a ataques de sulfatos e outros químicos [12], [40]. O valor ideal de incorporação é de 50% de GGBFS, podendo em certas situações atingir 70 a 80% [41].

A classificação deste tipo de cimento (III) pode ainda ser feita consoante a percentagem de escória de alto-forno presente, conforme apresentado na Tabela 5.

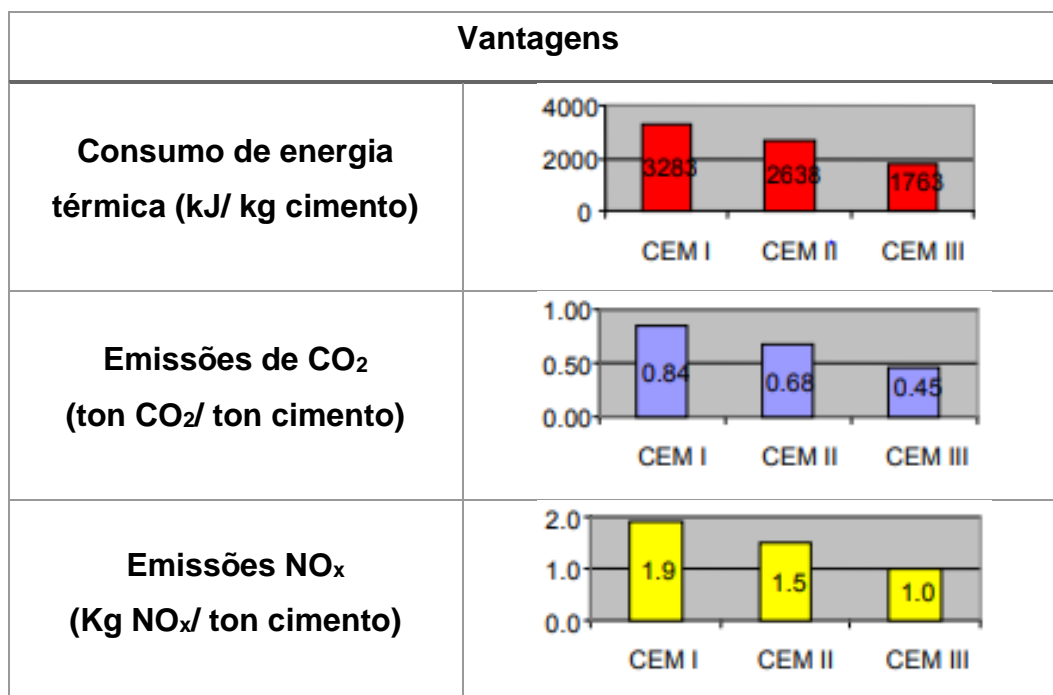
**Tabela 5- Tipos de cimento com a presença de escória de alto-forno [19], [30].**

<b>Tipo de cimento</b>	<b>Teor de escória (%)</b>
<b>III/A</b>	36 – 65
<b>III/B</b>	66 – 80
<b>III/C</b>	81 – 95

Um fator relevante é a dimensão do granulado – finura, uma vez que influencia a resistência inicial, ao 2º dia, e a resistência à compressão ao 28º dia, podendo afirmar-se que o aumento da finura da escória tem como consequência o aumento da reatividade [13].

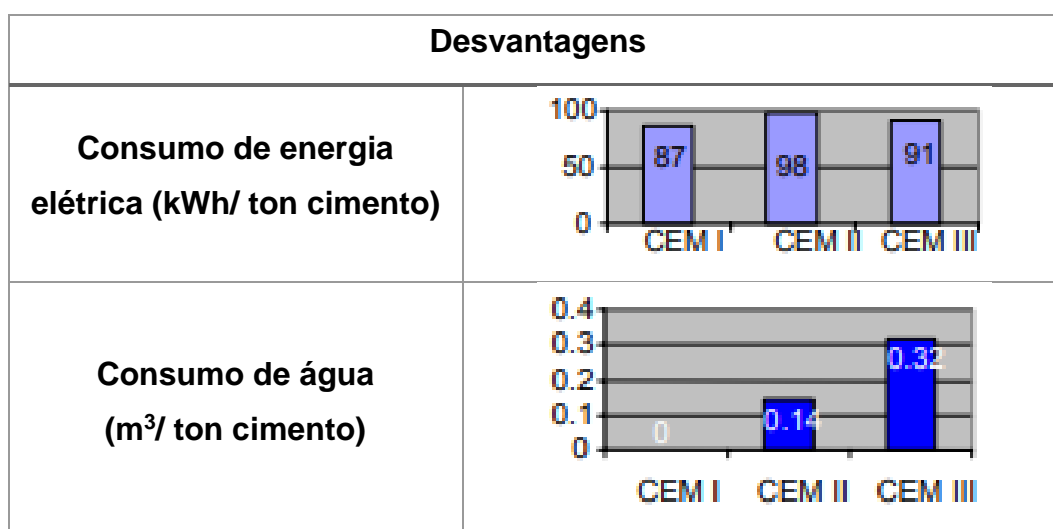
A utilização de escória de alto forno tem associadas vantagens, apresentadas na Tabela 6, e desvantagens, enumeradas na Tabela 7.

Tabela 6- Impacte positivo da utilização de cimentos de escória [7].



Destaca-se o menor consumo de energia térmica com o aumento do teor de escória. As emissões de CO<sub>2</sub> e de NO<sub>x</sub> diminuem consideravelmente com o aumento do teor de GGBFS [7]. Em contrapartida, o consumo específico de energia elétrica aumenta, por causa da granulação e moagem. Aumenta também o consumo de água por tonelada de cimento, uma vez que a granulação requer água, mesmo sendo parcialmente reutilizada [7].

Tabela 7- Impacte negativo da utilização de cimentos de escória [7].



A adição de diferentes percentagens de GGBFS em argamassas, em substituição do cimento, já foi estudada, tratando-se diferentes condições de hidratação. Foi observado que as resistências iniciais dependem essencialmente da temperatura de hidratação e do teor de GGBFS presente e, para temperaturas mais elevadas, o ganho de resistência é mais rápido quanto maior for o teor de GGBFS [42].

Como já se referiu, a reação de hidratação de GGBFS é mais lenta que a do cimento Portland. Desta forma, é necessária a adição de fontes de alumina, que irão acelerar/catalisar a hidratação da escória. Esta ativação pode ser térmica, envolvendo a realização de tratamento térmico e arrefecimento brusco em água; química, com a aceleração do processo de hidratação através do aumento da velocidade de dissolução dos seus compostos, com o aumento do pH [37]. Alguns autores apontam para a utilização de lamas de anodização de alumínio como aceleradores da hidratação da GGBFS, devido ao elevado teor em  $Al_2O_3$ , sendo este subproduto testado neste trabalho [43], [44].

#### 2.4.2 Lamas de anodização de alumínio

A anodização é um processo de oxidação forçada, aplicado em alumínio e em ligas de alumínio, com parâmetros eletroquímicos controlados e cuja finalidade é proteger o material contra a ação de agentes oxidantes externos, eliminando também irregularidades superficiais resultantes do processo de conformação. A proteção superficial é conseguida com a criação de uma camada anódica de óxido de alumínio homogénea, proporcionando alta resistência à abrasão, à corrosão e valorizando a peça do ponto de vista estético [45], [46].

A Figura 11 representa a etapa de anodização, com o mergulhar da peça nos tanques de anodização.



**Figura 11- Etapa de anodização na Extrusal S.A. (fotografia cedida pela Extrusal S.A)**

Estimativas indicam que, por ano, em países da União Europeia são produzidas aproximadamente 100 mil toneladas de lamas húmidas, e só em Portugal, a quantidade cifra-se em pelo menos 6 mil toneladas anuais [47], [48].

O processo de anodização gera diferentes resíduos que exigem tratamento adequado. No que se refere aos resíduos líquidos, o seu tratamento inicia-se com a neutralização do pH, floculação da suspensão neutralizada e separação da lama por decantação e filtroprensagem. Contudo, apesar da realização da filtroprensagem, o carácter coloidal das partículas e o seu grau de floculação impedem a remoção de quantidades expressivas de água, sendo os níveis de humidade geralmente superiores a 80% [47], [48]. No caso específico da Extrusal S.A, a lama de anodização de alumínio, após filtroprensagem, é feita passar por um secador, permitindo assim gerar um resíduo com muito menor teor de humidade relativa (~20%) como ilustrado na Figura 12.



**Figura 12- Lama de anodização de alumínio com ~20% de umidade relativa, após passagem por secador (fotografia cedida pela Extrusal S.A).**

Como ilustrado na Tabela 8, a lama possui elevado teor de alumina, e ainda compostos como  $\text{SO}_3$ , sílica e outros. Este resíduo é considerado não perigoso, mas as elevadas quantidades produzidas suscitam preocupações ambientais [43].

**Tabela 8- Composição química típica da lama de anodização de alumínio, seca a 100 °C em 24 h, adaptada de [43].**

<b>Componente</b>	<b>Teor (% massa)</b>	<b>Componente</b>	<b>Teor (% massa)</b>
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	73,6	<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	0,50
<b><math>\text{SO}_3</math></b>	20,5	<b><math>\text{P}_2\text{O}_5</math></b>	0,50
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	1,90	<b><math>\text{MgO}</math></b>	0,20
<b><math>\text{Na}_2\text{O}</math></b>	1,20	<b><math>\text{K}_2\text{O}</math></b>	0,20
<b><math>\text{CaO}</math></b>	0,60	<b><math>\text{Cl}^-</math></b>	0,10
		<b>Outros</b>	0,70

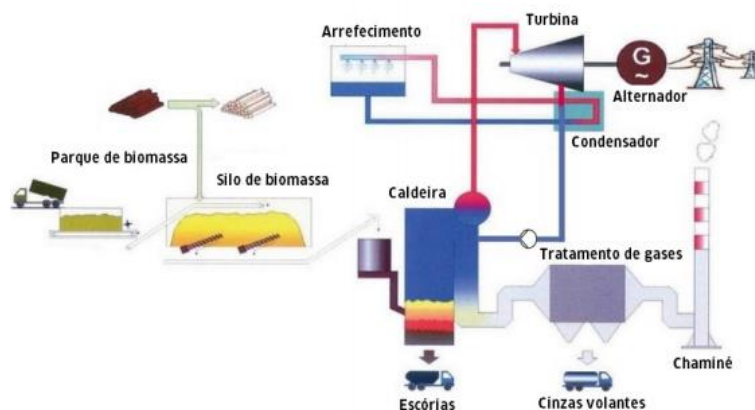
A utilização deste subproduto como fonte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no sistema de ligantes de argamassas é evidenciado após a lama ser calcinada [47]. Em escórias com reduzido teor de  $\text{CaO}$ , a adição de fontes de alumina, como as lamas de anodização de alumínio, é necessária para garantir rápida reatividade, uma vez que fornecem

o alumínio necessário para formar etringite e auxiliar no desenvolvimento inicial de resistência mecânica [4].

### 2.4.3 Cinzas de queima de biomassa

Uma das indústrias com maior relevo na economia portuguesa é a indústria da celulose e do papel. Assim, diretamente da produção de pasta são gerados resíduos de madeira, rejeitos de crivação/depuração, dregs e grits; dos tratamentos de efluentes são geradas lamas: primárias e biológicas (secundárias); e ainda resíduos sólidos da produção de energia: cinzas volantes e cinzas de fundo.

Na Figura 13 representa-se o funcionamento de uma central de biomassa, que permite compreender em que momento são produzidas as cinzas volantes.



**Figura 13- Diagrama do funcionamento de uma central de biomassa [49].**

A composição deste resíduo é difícil de clarificar, visto depender da composição química da biomassa e das condições de combustão [50]. Se do ponto de vista químico, a cinza é maioritariamente composto por sílica, alumina e cal, do ponto de vista mineralógico é essencialmente constituída por quartzo e calcite [51].

Este tipo de resíduo é utilizado como precursor de alumino-silicatos na síntese de geopolímeros (ligantes alternativos ao cimento Portland) para aplicações estruturais [51], [52]; como ligante em argamassas geopoliméricas à base de resíduos, com capacidade de tamponização da humidade em ambientes interiores

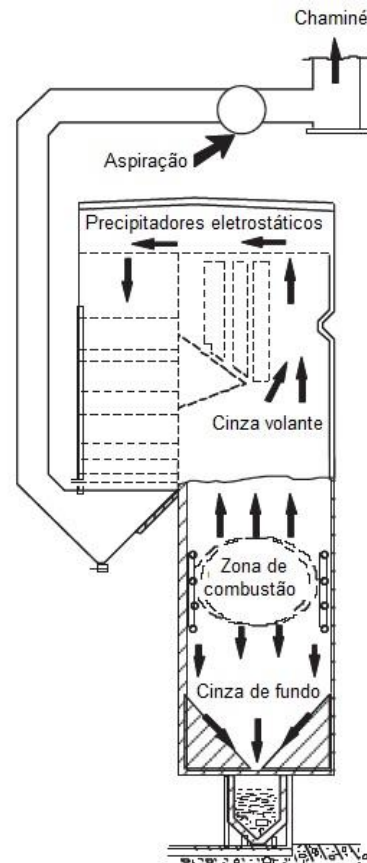


[53]; em esferas porosas de geopolímeros para remoção de compostos orgânicos de efluentes industriais [54], [55]; na síntese *in-situ* de zeólitos [56]; para mitigar as reações álcalis-sílica em cimentos [57], entre outras. Apesar destes estudos laboratoriais, o escoamento industrial deste material é até à data insipiente, devido ao significativo teor de cloretos e elementos alcalinos presentes nas cinzas e que limita o seu uso/incorporação em argamassas/betões/cimentos convencionais [50].

#### 2.4.4 Cinzas de queima de carvão

Portugal é um país com excelentes condições para a produção de energia a partir de fontes renováveis. Contudo, antes da recente preocupação com os recursos naturais e o menor desenvolvimento das tecnologias limpas, a aposta para geração de energia elétrica passou pelas centrais termoelétricas, com a combustão de carvão, fuelóleo e gásóleo [58]. Recentemente algumas das referidas centrais foram convertidas, utilizando maioritariamente gás natural, mas as centrais do Pego-Abrantes e de Sines ainda utilizam carvão como combustível.

Na Figura 14 está representado o esquema de funcionamento da zona de combustão de uma central termoelétrica.



**Figura 14- Esquema da zona de combustão de uma da central termoelétrica (adaptado de [34]).**

Da combustão do carvão é gerado carbono e impurezas. Com a adição de ar ao carbono é então gerado calor, mais tarde transformado em energia elétrica, e dióxido de carbono. As impurezas podem ser divididas em dois tipos: cinzas volantes, presentes nos gases de combustão e recolhidas através de precipitadores eletrostáticos, e cinzas de fundo, também designadas por escória, recolhidas na base dos queimadores [59].

As cinzas volantes, como descrito anteriormente, são a fração mais leve, recolhidas junto à chaminé, e podem ser de classe F, cujo teor de CaO é inferior a 10% e possuem características pozolânicas, ou de classe C, com teor de CaO superior a 10% e que apresentam características cimentíceas [34]. A Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) classifica as cinzas em classe F ou C, contudo o critério de identificação é apresentado na Tabela 9 [60].

**Tabela 9- Classificação das cinzas volantes pela norma ASTM C618 [60].**

<b>Tipo</b>	<b>SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>
<b>C</b>	> 50
<b>F</b>	> 70

No ano de 2017, a central termoelétrica de Sines produziu um total de 10117 GWh, consumindo um total de 3,6 megatoneladas de carvão, gerando 269 mil toneladas de cinzas volantes [59].

Existem diversos estudos com o objetivo de validar a utilização deste subproduto, nomeadamente como substituto do cimento Portland, em adsorventes, catalisadores, na indústria cerâmica ou vidreira, e para uso em aplicações agrícolas, em zeólitos ou em materiais mesoporosos [61].

Todas as aplicações acima apresentadas são validadas à escala laboratorial, contudo este subproduto já é largamente incorporado nos cimentos do tipo IV, como o próprio nome indica: cimentos de cinzas (Tabela 2)

#### 2.4.5 Escórias da fundição de ferro

Outra indústria com papel significativo no nosso país é a indústria da fundição. Segundo a Associação Portuguesa de Fundição (APF), que diz representar as fundições portuguesas responsáveis por 90% da totalidade de fundidos produzidos em Portugal, em 2017 esta indústria faturou 602 milhões de euros, entre fundidos ferrosos e não ferrosos, apresentando como principal destino dos fundidos a indústria automóvel, com aproximadamente 77% [62].

Até ao presente momento, este resíduo tem como único destino a deposição em aterro, tendo um impacte económico e ambiental insustentável. De forma a diminuir este impacte, e inserido no paradigma de economia circular, neste trabalho será avaliada a sua utilização na produção de argamassas.

#### 2.4.6 Refratário usado da fundição de ferro

Além da escória, as fundições de ferro geram desperdícios como refratários que fazem parte do forno e que são periodicamente trocados.

Um refratário é um material utilizado como revestimento do forno, colocado com o intuito de proteger as paredes. O seu desempenho depende essencialmente da sua composição. A temperatura de serviço deste produto é sempre inferior à temperatura a que foi cozido [63].

A sua classificação é feita consoante a sua composição, como apresentado na Tabela 10.

**Tabela 10- Composição principal dos cinco refratários cerâmicos mais comuns (adaptado de [63]).**

Tipo de refratário	Composição (em massa %)			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Aluminosos	25 – 45	50 – 70	0 – 1	–
Elevado teor de alumina	90 – 50	10 – 45	0 – 1	–
Sílica	0,2	96,3	0,6	–
Magnesíticos	1,0	3,0	90,0	0,3
Cromo-magnesíticos	9,0	5,0	73,0	8,2

#### 2.5 Parâmetros de caracterização

Associado à realização deste projeto de mestrado está a formulação de uma argamassa de presa rápida, com a incorporação de escória de alto forno e a utilização de lama de anodização de alumínio como catalisador da hidratação da escória. Desta forma, é necessário avaliar as características da argamassa, tanto no estado fresco (trabalhabilidade) como endurecido (resistência à compressão e porosidade).

### 2.5.1 Caraterísticas no estado fresco

- Trabalhabilidade

A trabalhabilidade pode ser definida como a propriedade de uma argamassa acabada de misturar, que descreve a homogeneidade e a facilidade com que esta pode ser misturada, bombeada, aplicada, consolidada e acabada [7]. Considera os meios disponíveis, uma vez que uma argamassa pode ser trabalhável com determinado equipamento e não o ser com outro, podendo ainda ser trabalhável apenas em determinadas situações [13].

Para determinados autores, uma boa argamassa é aquela que, na prática, terá uma boa trabalhabilidade se, embora não sendo fluida, apresentar as seguintes caraterísticas [9]:

- i) permitir a penetração de uma colher de pedreiro;
- ii) não aderir à colher;
- iii) tiver uma boa coesão;
- iv) permanecer húmida o tempo suficiente para ser transportada, espalhada e sarrafada;
- v) manter consistência adequada até receber o tratamento superficial previsto.

A medição da trabalhabilidade por métodos tecnológicos pode ser feita por diversos ensaios, nomeadamente ensaios de penetração, de queda, escoamento, amassadura, de abaixamento, de compactação, de deformação ou pelo ensaio de combinação de alguns dos referidos anteriormente [64].

### 2.5.2 Caraterísticas após endurecimento

- Resistência à compressão

A resistência de um ligante à compressão é-lhe conferida essencialmente pelos compostos  $C_3S$  e  $C_2S$ , como observado na Figura 4, introduzida aquando da abordagem do processo da clinquerização (secção 2.3.2).

Usualmente a medição da resistência mecânica das pastas é estimada por ensaios de compressão e de flexão. Ao determinar a tensão de rotura de um cimento pretende-se adquirir dados para prever o seu comportamento quando incorporado em argamassas [11], [13].

De modo a garantir uniformidade em todos os ensaios efetuados para registo destas resistências, é necessário padronizar as condições em que são efetuados os testes, bem como os provetes usados [11], [13].

Os ensaios de compressão consistem na aplicação de uma carga gradualmente crescente, de modo contínuo e até à rotura. Os provetes são ensaiados após 3, 7 e 28 dias após a preparação [11], [13]. Tratando-se neste trabalho de uma argamassa de presa rápida, estes ensaios, em especial o de compressão, pode vir a ter de ser realizado considerando menores tempos de hidratação, eventualmente 24 e 48 h, dependendo da duração do período dormente.

A resistência à compressão ( $R_c$ ) pode ser descrita matematicamente, através da equação 3 [11].

$$R_c [MPa] = \frac{F_c}{A} \quad \text{Equação 3}$$

Em que  $F_c$  é a carga máxima de rotura por compressão (N) e  $A$  corresponde à área da superfície sobre a qual é aplicada a carga ( $\text{mm}^2$ ) [65].

- Porosidade

Um aspeto importante nas características da pasta endurecida é a porosidade, volume e distribuição de tamanho de poros. Dependendo do momento em que se formam, pode ser diferenciados dois tipos de poros: poros de gel, resultantes do crescimento dos cristais de C-S-H, de aspeto lamelar, fibrosos e dimensões entre 1 a 3 nm [29], [66]; poros capilares entre as regiões preenchidas com gel e as fases cristalinas, contendo poros de maior dimensão, derivados principalmente do espaço ocupado por ar ou água não utilizada na hidratação, dependendo portanto da relação inicial água/cimento. Numa pasta de cimento bem

hidratada, com baixa proporção água/cimento, os poros capilares têm dimensões entre 10 a 50 nm, enquanto que para maiores proporções água/cimento, os poros atingem dimensões na ordem de 3 a 5 µm. Quando as dimensões são menores que 50 nm, os poros capilares influenciam significativamente a resistência mecânica e a permeabilidade da pasta [29], [66].

Determinados autores apontam ainda para a existência de um terceiro tipo de porosidade, designados por vazios de ar, de forma esférica e dimensão muito superior aos poros capilares, que resultam do aprisionamento de ar durante o processo de mistura [28], [29].

De salientar que a fratura da pasta de cimento resulta, essencialmente, da concentração de tensões que se estabelecem na vizinhança dos poros capilares e de microfendas existentes [29].

## 2.6 Análise preliminar de viabilidade do uso industrial de lama de anodização de alumínio

O segundo objetivo deste trabalho foi realizar o estudo preliminar do tratamento da lama de anodização de alumínio para incorporação em argamassas. O estudo de viabilidade deve englobar aspetos legais, económicos e técnicos. A vertente legal assenta sob todos os requisitos legais que são necessários ao longo de todo o processo, desde o licenciamento, o transporte e tratamento da lama. A vertente técnica incide na preparação das lamas de anodização de alumínio para a incorporação na formulação da argamassa.

### 2.6.1 Aspetos técnicos

Esta vertente passa essencialmente pela análise técnica das etapas de preparação da lama de anodização de alumínio. Desta forma, é necessário estudar a viabilidade da utilização do forno da Leca Portugal S.A, no que concerne à quantidade máxima que pode ser calcinada no forno e a perda de massa durante o processo. Numa segunda fase é também necessário analisar o processo de

moagem, realizado na Felmica, quanto à distribuição granulométrica e à área superficial específica.

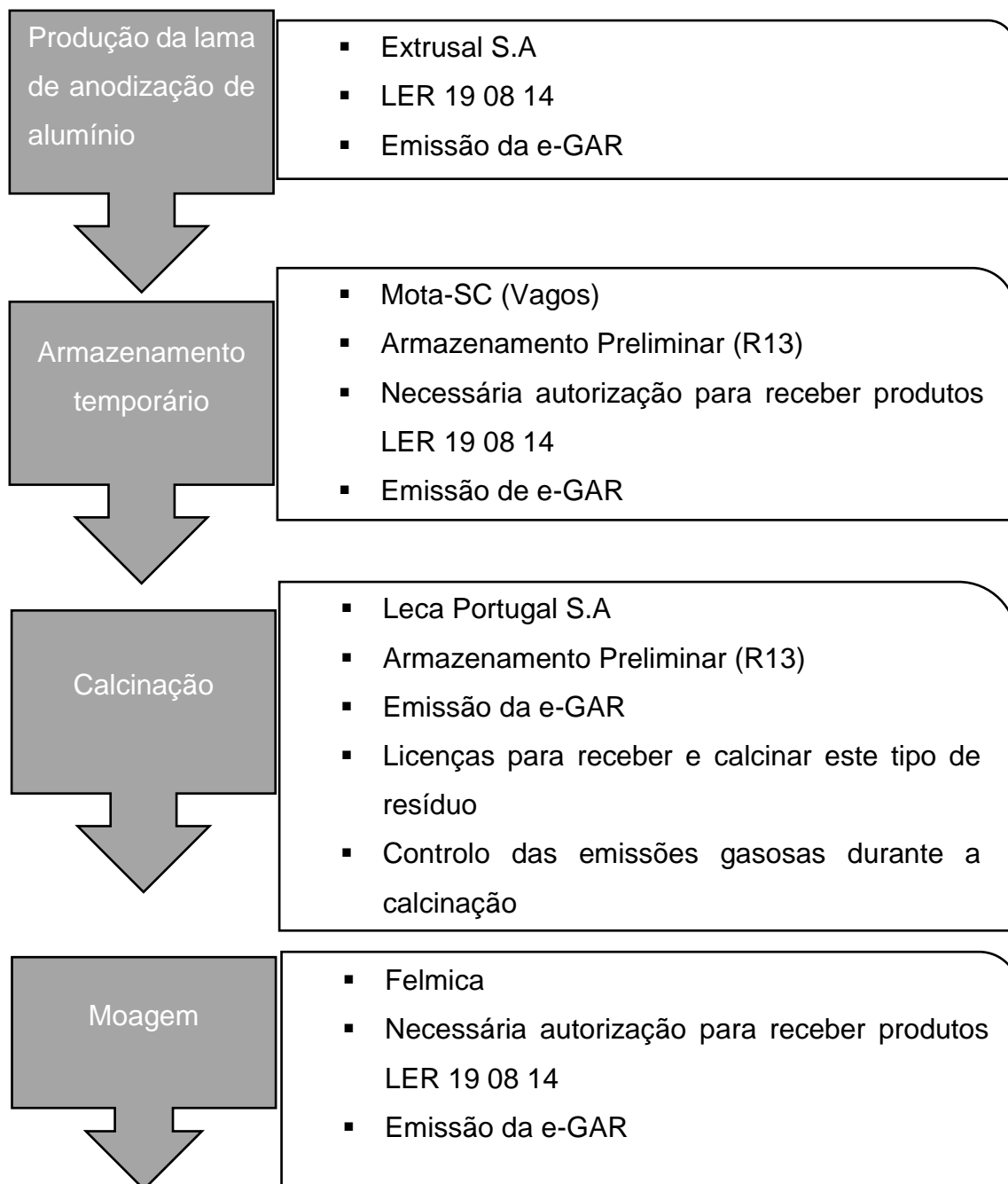
### 2.6.2 Aspectos legais

Do ponto de vista legal é necessário a atribuição de um código através da Lista Europeia de Resíduos - LER, constituído por 6 dígitos, que caracteriza os resíduos em relação à origem e composição. A LER é composta por 20 capítulos (dois primeiros dígitos do código LER), numerados de 01 a 20, que dizem respeito à geração do resíduo. Os dois dígitos intermédios do código designam o subcapítulo e os últimos dois, a entrada, dizem respeito a um resíduo específico [67].

É ainda necessário enquadrar em parâmetros legais todas as operações de gestão de resíduos, discriminadas em função do destino, podendo dividir-se em Operações de Eliminação de resíduos (código D) ou Operações de Valorização de resíduos (código R), enquadrando-se a preparação de lama de anodização de alumínio no último tipo de operação mencionado [68].

As lamas de anodização de alumínio têm o código 19 08 14, sendo ainda necessário que todas as empresas participantes no teste industrial tenham autorização para a receção (R13).





**Figura 15- Questões legais associadas às etapas de preparação das lamas de anodização de alumínio.**

Como apresentado na Figura 15 são várias as questões legais a considerar. Com exceção da Extrusal, os restantes parceiros não possuem licenças para tratar/usar este tipo de resíduo, estando o processo industrial dependente da obtenção das licenças necessárias.

### 2.6.3 Aspetos económicos

A parte mais importante do estudo preliminar de viabilidade envolve a análise de custos. No entender da Weber, o custo de aquisição e de preparação da lama de anodização de alumínio, bem como de transporte, é aceitável até um valor de 150,00 €/ton.

A Tabela 11 compila as atividades necessárias para a preparação da lama de anodização de alumínio.

**Tabela 11- Atividades associadas à preparação da lama de anodização de alumínio.**

<b>Descrição de custos</b>
Lama de anodização de Alumínio e transporte (Extrusal → armazém Vagos)
Transporte (armazém Vagos → Leca Portugal)
Calcinação (e licenças)
Transporte (Leca Portugal → Felmica)
Moagem
Transporte (Felmica → Weber)

### 3. Procedimento experimental

Neste t3pico descrevem-se os processos laboratorial e industrial associados ao pr3-tratamento da lama de anodiza33o de alum3nio antes da sua utiliza33o como catalisador em argamassas de presa r3pida (sec33o 3.1), os subprodutos e res3duos (sec33o 3.2) e todas as t3cnicas utilizadas para a sua carateriza33o (sec33o 3.3), e todas as formula33es e testes aos sistemas de ligantes (sec33o 3.4). A partir deste ponto adota-se a abreviatura LAA para as lamas de anodiza33o de alum3nio.

#### 3.1 Descri33o do processo laboratorial e industrial de pr3-tratamento da lama de anodiza33o de alum3nio

De forma a utilizar as LAA na formula33o da argamassa 3 necess3rio efetuar um pr3-tratamento 3s mesmas. A Figura 16 apresenta uma fotografia t3pica das LAA cedidas pela Extrusal, com aproximadamente 20% de humidade relativa.

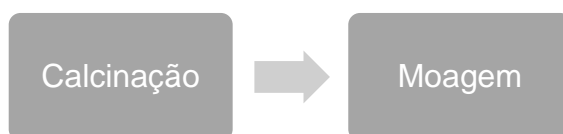


**Figura 16- Torr3es de LAA.**

A Figura 17 e a Figura 18 representam os fluxogramas dos processos de pré-tratamento das LAA de modo a permitir a sua introdução na formulação de referência indicada pela Weber.



**Figura 17- Fluxograma do processo de preparação da LAA no processo laboratorial.**



**Figura 18- Fluxograma do processo de preparação da LAA no processo industrial.**

O processo laboratorial é mais longo, em parte, devido à necessidade de moer, de forma manual, os torrões para depois calcinar a LAA. O processo à escala industrial será simplificado, sendo utilizado um forno rotativo para a realização da calcinação, evitando moagem prévia.

O ciclo térmico utilizado para a calcinação das LAA implementado em estudos laboratoriais foi baseado em trabalhos prévios realizados no grupo de investigação (M. J. Wolf (2018)) [35]. As LAA foram calcinadas a 800 °C, sendo o tempo de residência a esta temperatura de 4 h. A massa de LAA antes e após calcinação foi registada de modo a determinar a variação de massa induzida pelo ciclo térmico implementado.

## 3.2 Subprodutos/Resíduos

### 3.2.1 Lama de anodização de alumínio (LAA)

A LAA provém da Extrusal S.A., e procedeu-se à sua caracterização não calcinada (tal como produzida; L<sub>NC</sub>) e após calcinação em laboratório (L<sub>C</sub>).

Laboratorialmente, o trabalho iniciou-se com desagregação das LAA de forma a facilitar a sua caracterização e calcinação. O lote L<sub>NC</sub> foi moído manualmente. Após calcinação as LAA foram colocadas em moinho de anéis (*Retsch RS100*), a 700 rpm durante 90 min para obter uma dimensão adequada para a sua posterior incorporação em argamassas. A temperatura máxima atingida durante a calcinação foi aferida com anéis de Buller.

### 3.2.2 Escória 1 – GGBFS

Este subproduto, importado de França, já foi caracterizado quimicamente, por FRX, em trabalhos prévios [23]. Neste trabalho, este subproduto foi caracterizado quanto à composição mineralógica, distribuição granulométrica e área superficial específica (via método BET).

### 3.2.3 Cinzas de queima de biomassa (CTB) e cinzas de queima de carvão (CCS)

As CTB são cinzas de queima de biomassa florestal, geradas pela The Navigator Company, e as CCS, cinzas volantes de queima de carvão, da central termoelétrica de Sines. A sua preparação para posterior caracterização envolveu unicamente secagem em estufa (80 °C durante 12 h).

### 3.2.4 Escória de fundição de ferro (EFS) e refratário usado da fundição de ferro (RUS)

A escória (código LER 10 09 03) é proveniente da fundição de ferro nodular de uma empresa localizada em Portugal, tendo sido produzidas 3032 toneladas em 2018, todas elas depositadas em aterro, segundo informação disponibilizadas pela Associação Portuguesa de Fundição. O refratário usado (código LER 16 11 04) ao longo deste trabalho resulta do desmantelamento do revestimento dos fornos de fundição, e no ano de 2018 foram depositadas em aterro 702 toneladas.

Estes subprodutos foram recebidos na forma de agregados grosseiros (na ordem das dezenas de centímetros). Assim, sofreram moagem, em moinho de mandíbulas *Retsch Typ BB1 A* do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro. De seguida foram moídos num moinho com bolas de alumina, até à obtenção de um tamanho de partícula passível de análise por DRX e FRX. No caso particular de EFS, devido às partículas de ferro contidas no material, este sofreu peneiração (1,70 mm) e a fração passante foi seca em estufa (80 °C).

## 3.3 Técnicas de caracterização

### 3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Tem como objetivo a identificação de fases cristalinas existentes nos materiais, através da determinação da composição mineralógica. As amostras para esta técnica estão na forma de pó, sendo ensaiadas no equipamento *Rigaku Geigerflex D/MaxSeries*, com varrimento de 10 a 80 ° numa gama de  $2\theta$ , tempo de análise de 197 s e passo de 0,02 °, do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

### 3.3.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química das amostras foi determinada com recurso à técnica de fluorescência de raios X, sendo desta forma possível identificar e quantificar os elementos presentes (maioritários e minoritários) na forma de óxidos. As amostras foram ensaiadas no equipamento *OMNIAN Pro-Trace 2018* do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

### 3.3.3 Análise microestrutural

A observação da superfície das matérias-primas foi feita através de microscopia eletrónica de varrimento (MEV) acoplada com espectroscopia de raios X por dispersão de energia, para uma análise qualitativa dos elementos presentes. As matérias-primas foram avaliadas utilizando o equipamento *Hitachi SU-70*, com exceção das escórias de fundição de ferro, caracterizadas utilizando o equipamento *Hitachi S4100*, ambos pertencentes ao Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro. As argamassas produzidas com 2 e 28 dias de hidratação foram também caracterizadas, usando o referido *Hitachi S4100*.

### 3.3.4 Área superficial específica (método BET)

A área superficial específica das partículas foi determinada pelo método BET. Os materiais foram ensaiados no equipamento *Gemini 2380*, no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

### 3.3.5 Análise granulométrica

A distribuição granulométrica dos materiais foi obtida através de difração laser, no equipamento *Coulter LS230*, modelo ótico Fraunhofer, do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

### 3.4 Formulações e caracterização de sistemas de ligantes

A preparação de ligantes iniciou-se com o desenvolvimento de diversas formulações, de forma a apurar quais as que apresentam melhores propriedades, utilizando essencialmente os valores da resistência à compressão como base de seleção.

#### 3.4.1 Formulações preliminares

Neste trabalho pretendeu-se validar o trabalho anteriormente desenvolvido [35], [36]. A Tabela 12 mostra as formulações testadas, sendo a única diferença entre elas o lote utilizado de LAA (em  $F_M$  o lote 2 de M. J. Wolf (2018) [35], [36], e em  $F_A$  o material agora calcinado). A razão água/sólidos foi constante (0,45).

A Escória 2 – GGBFS é quimicamente idêntica à Escória 1 – GGBFS, sendo a única diferença o seu menor tamanho de partícula, com conseqüente aumento da reatividade.

Tabela 12- Formulação dos sistemas de ligantes testados inicialmente.

<b>Sistema</b> <b>Composição</b>	<b><math>F_M</math></b>	<b><math>F_A</math></b>
<b>Escória 1 – GGBFS (g)</b>	80,81	80,81
<b>Escória 2 – GGBFS (g)</b>	8,38	8,38
<b>Ca(OH)<sub>2</sub> (g)</b>	0,90	0,90
<b>OPC (Br, I, 52,5) (g)</b>	0,90	0,90
<b>Gesso hemi-hidratado (g)</b>	4,50	4,50
<b>Lc 2 (g)</b>	4,50	-
<b>Lc (g)</b>	-	4,50



Em simultâneo foram preparadas outras composições (Tabela 13), sugeridas pela Weber. As formulações do sistema B são baseadas no sistema ternário  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , variando entre si a fonte de alumina (CAC vs  $\text{L}_c$ ) e/ou de óxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vs OPC). Em B1 e B2 a fonte de alumina é CAC enquanto em B3 e B4 é a LAA calcinada neste trabalho. Em B1 e B3 a fonte de óxido de cálcio é  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  enquanto que em B2 e B4 é OPC. Assim, foi combinada a ação de diferentes fontes para avaliação da resistência mecânica.

As formulações  $A_A$  e  $A_M$  proporcionam a formação de etringite, respeitando a estequiometria indicada na equação 2, com ajuste para base 100. Aqui, como nas formulações da Tabela 12, foram ainda testados diferentes lotes de LAA (em  $A_M$  o lote 2 de M. J. Wolf (2018) [35], [36], e em  $A_A$  o material agora calcinado).

A mistura de todas as formulações (Tabela 12 e Tabela 13) foi feita de forma manual, posteriormente vertida para um molde polimérico, sendo que a cura dos provetes foi efetuada à temperatura ambiente (laboratório da Saint-Gobain Weber).

**Tabela 13- Formulações dos sistemas de ligantes produzidas com o intuito de propiciar a formação de etringite.**

<b>Sistema</b> <b>Composição</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>B4</b>	<b><math>A_A</math></b>	<b><math>A_M</math></b>
<b>CAC (g)</b>	60,24	60,24	-	-	-	-
<b><math>\text{Ca}(\text{OH})_2</math> (g)</b>	19,88	-	19,88	-	55,00	55,00
<b>OPC (Br, I, 52,5) (g)</b>	-	19,88	-	19,88	-	-
<b>Gesso hemi-hidratado (g)</b>	19,88	19,88	19,88	19,88	27,00	27,00
<b><math>\text{L}_c</math> (g)</b>	-	-	60,24	60,24	18,00	-
<b><math>\text{L}_c 2</math> (g)</b>	-	-	-	-	-	18,00

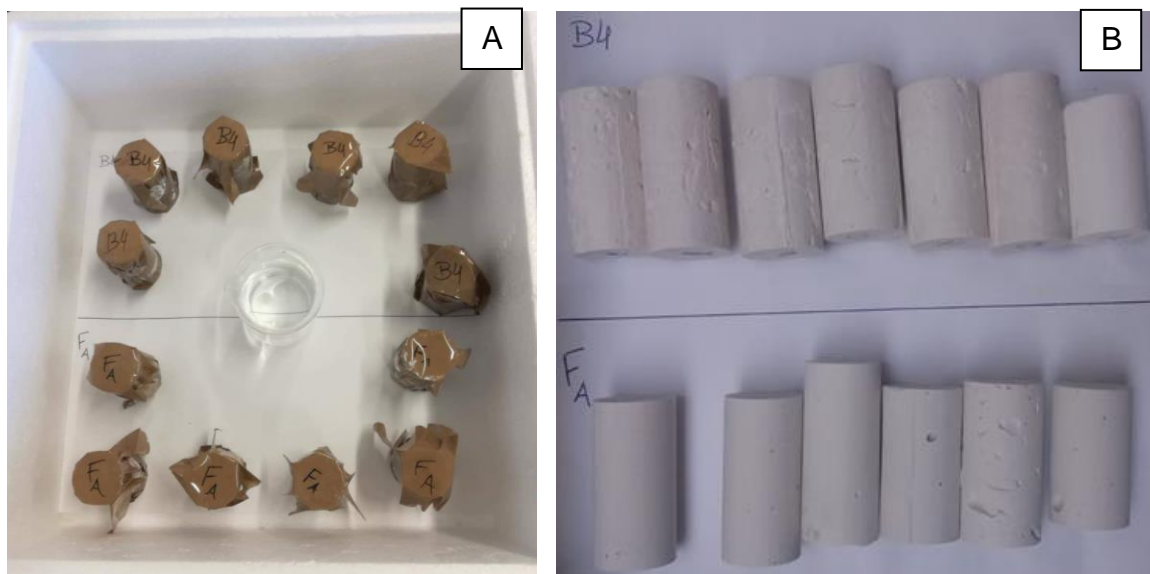
A todos os provetes (2 de cada sistema ligante) das formulações da Tabela 12 e Tabela 13 foi registada a sua massa, altura e diâmetro para determinação da densidade geométrica, sendo posteriormente ensaiados à compressão, no

equipamento “*Controls*”, modelo “65-L1142”, com uma célula de carga de 200 kN, na Saint-Gobain Weber Portugal.

A eventual formação de etringite nos sistemas ligantes F<sub>A</sub> e B4, foi avaliada após um tempo de hidratação de 48 h. A caracterização foi feita por DRX e por MEV (*Hitachi S4100*, do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro), realizando-se também ensaios de compressão, com um maior número de amostras (6 de cada formulação).

Os 14 provetes (7 de cada formulação) foram produzidos após verter a mistura fresca para moldes de PVC, previamente limpos e com um dos orifícios já tapado. Após vertida a mistura, foi tapado o outro orifício com fita cola. Foram armazenados numa caixa de esferovite (Figura 19A) e, após desmoldagem, preparados para DRX, MEV e ensaios de compressão.

Para a preparação das amostras para MEV e DRX, é necessário a interrupção da hidratação dos provetes. Neste trabalho, a hidratação foi interrompida fazendo-se submergir os provetes em acetona durante 1 h, e posterior secagem a 40 °C durante 16 h [69]. Para a análise de DRX as amostras foram moídas, enquanto que para MEV foram fragmentadas, e coladas em porta-amostras com cola condutora, deixada a secar à temperatura ambiente, com posterior deposição de filme condutor.



**Figura 19- A) Provetes durante o período de hidratação; B) corpo de prova para ensaios de compressão.**

No caso dos provetes utilizados para ensaios de compressão (Figura 19B), as extremidades foram cortadas para garantir regularidade dimensional dos provetes. O ensaio foi realizado com uma célula de carga de 250 kN, a uma velocidade de 0,5 mm/min, no equipamento *Shimadzu*, modelo *AG-X 25T* do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

### 3.4.2 Caracterização normativa do ligante $F_A$

Uma vez que a formulação  $F_A$  foi a que apresentou melhor desempenho, procurou-se caracterizar com maior detalhe este sistema ligante, procedendo-se à preparação de provetes com diferentes períodos de hidratação (1, 2, 3, 7 e 28 dias).

O ensaio de compressão foi realizado sob condições normativas (EN 1015-11:2001), com a aplicação de carga entre 50 N/s e 500 N/s, tendo a fratura de ocorrer entre 30 s a 90 s, registando-se a força máxima. A aplicação da equação 3 permite determinar a carga máxima (MPa). O equipamento utilizado para o ensaio de compressão foi o modelo *AG-X 25T* da *Shimadzu*, do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

### 3.4.3 Substituição parcial da Escória 1 – GGBFS por subprodutos ou resíduos industriais produzidos em Portugal

Procurou-se substituir a Escória 1 – GGBFS (25, 50 e 75%), proveniente de França, por subprodutos/resíduos portugueses, identificados nas secções 3.2.3 e 3.2.4. Desta forma, foram preparados 3 provetes por cada derivação da formulação  $F_A$ , com a substituição parcial da Escória 1 – GGBFS e mantendo-se inalterados todos os restantes constituintes. O período de hidratação das amostras foi de 48 h, considerando o objetivo da empresa, após o qual a resistência à compressão dos provetes foi avaliada. Após os resultados iniciais (ver secção 4.2.3) e, uma vez que o tamanho médio de partícula do resíduo EFS era superior à da Escória 1 – GGBFS (23,88  $\mu\text{m}$  vs 12,62  $\mu\text{m}$ ) foram efetuados novos ensaios após crivagem deste resíduo para dimensões < 45  $\mu\text{m}$ . Foram preparados 6 provetes com período de hidratação de 48 h, sendo posteriormente testadas as propriedades mecânicas.

A identificação destas formulações é feita de acordo com o seguinte código:  $F_{A\_xyyy}$ , sendo  $xx$  a percentagem de Escória 1 – GGBFS substituída e  $yyy$  o subproduto utilizado em detrimento da referida escória. A razão água/sólidos foi de 0,45.

Foi determinada a absorção de água, pela equação 4, do ligante otimizado ( $F_A$ ) e dos ligantes com 25% de subprodutos pelo princípio de Arquimedes, com a imersão dos provetes (3 de cada formulação) em água destilada por 24 h [70], [71].

$$\text{Absorção de água [\%]} = \frac{M - D}{D} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $M$  é a massa dos provetes saturados (em g) e  $D$  a massa a seco (em g).

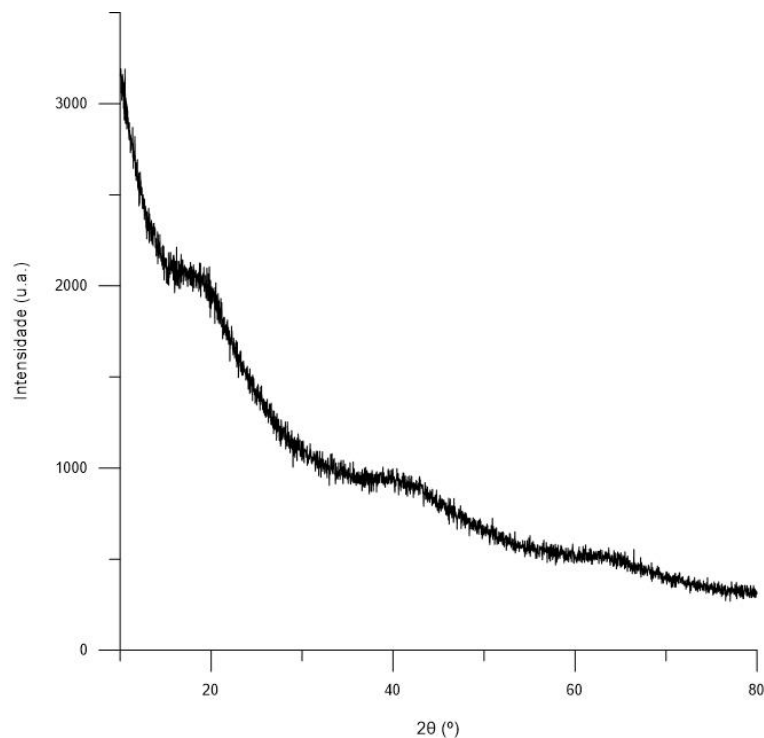
## 4. Apresentação e discussão de resultados

### 4.1 Caracterização de subprodutos

#### 4.1.1 Lama de anodização de alumínio (LAA)

Para este tópico de discussão são considerados como referências os resultados obtidos por M. J. Wolf (2018) [35], [36]. Esta comparação é feita uma vez que, a nível laboratorial, foi possível a introdução destas LAA na produção de argamassas de presa rápida que cumprem os requisitos normativos e da empresa.

As Figura 20 e Figura 21 mostram os espectros de raios X da lama não calcinada e calcinada, respetivamente.



**Figura 20- Espectro de DRX da LAA L<sub>NC</sub>.**

Como se pode verificar pela análise da Figura 20 a LAA não calcinada é amorfa, sendo que a calcinação efetuada a 800 °C provoca a formação de alumina  $\alpha$  (JCPDS: 01-074-1081) e  $\gamma$  (JCPDS: 00-010-0425).

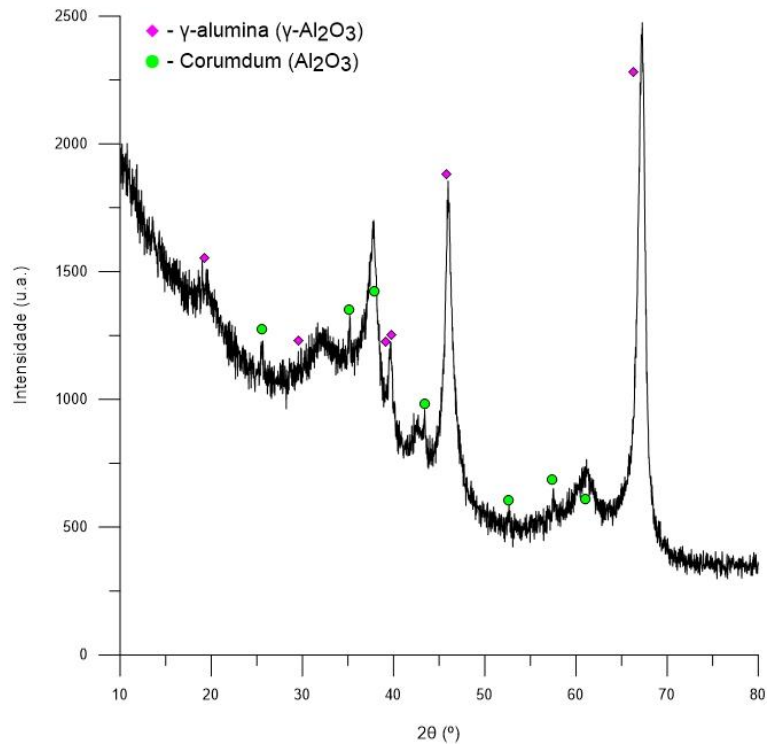


Figura 21- Espectro de DRX da LAA Lc.

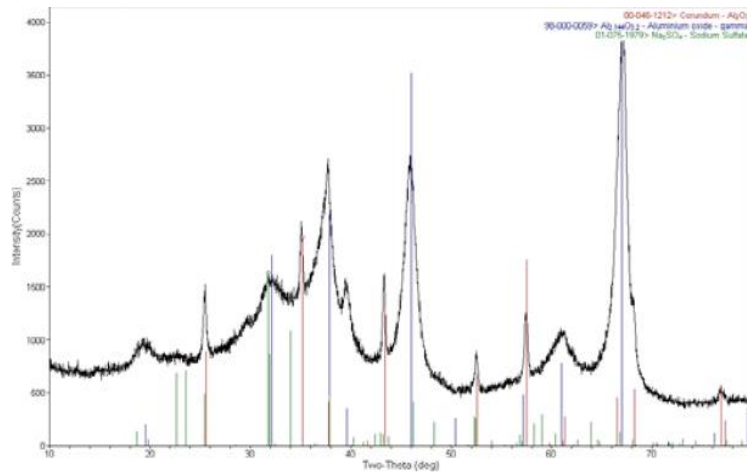


Figura 22- Espectro de DRX da LAA Lc 2. [50]

Um lote anterior das LAA (Figura 22), preparado por M. J. Wolf (2018) [35], [36], foi também detetada a presença de sulfato de sódio após a calcinação.

A composição química (obtida via FRX) apresentada na Tabela 14 mostra a consistência composicional do material após calcinação, sendo de salientar o elevado teor de alumina. As principais diferenças observam-se nos teores relativos

de sódio e cálcio, resultantes da utilização de agentes de neutralização básicos distintos (soda cáustica ou cal).

**Tabela 14- Composição química (%) da LAA em diferentes condições, obtida por FRX.**

<b>Compostos (%)</b>	<b>L<sub>NC</sub></b>	<b>L<sub>C</sub></b>	<b>L<sub>C</sub> 2 [35], [36]</b>
F	1,319	1,506	0,559
Na <sub>2</sub> O	0,560	1,097	1,907
MgO	0,275	0,507	0,507
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,801	89,215	84,198
SiO <sub>2</sub>	0,546	1,410	1,814
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,247	0,513	0,441
SO <sub>3</sub>	7,844	2,804	5,366
K <sub>2</sub> O	0,019	0,052	0,006
CaO	0,283	0,672	1,228
TiO <sub>2</sub>	0,012	0,024	0,015
MnO	Q <sub>menores</sub>	0,019	0,016
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,137	0,287	0,373
Sn	0,075	0,192	0,468
Perda ao rubro	41,800	1,630	3,050

Após calcinação, o lote agora ensaiado é mais pobre em sódio (rico em cálcio), pelo que a calcinação é mais efetiva (menor perda ao rubro do material obtido).

Nas Figura 23 e Figura 24 apresentam-se micrografias de MEV e mapas de EDS das LAA antes e após calcinação. Partindo das micrografias, é possível afirmar que após calcinação e moagem (Figura 24A) a microestrutura apresenta partículas de dimensão inferior às da LAA L<sub>NC</sub> (Figura 23A). Através dos mapas

EDS são perceptíveis o aumento do teor de alumínio após calcinação, e a diminuição do teor de enxofre.

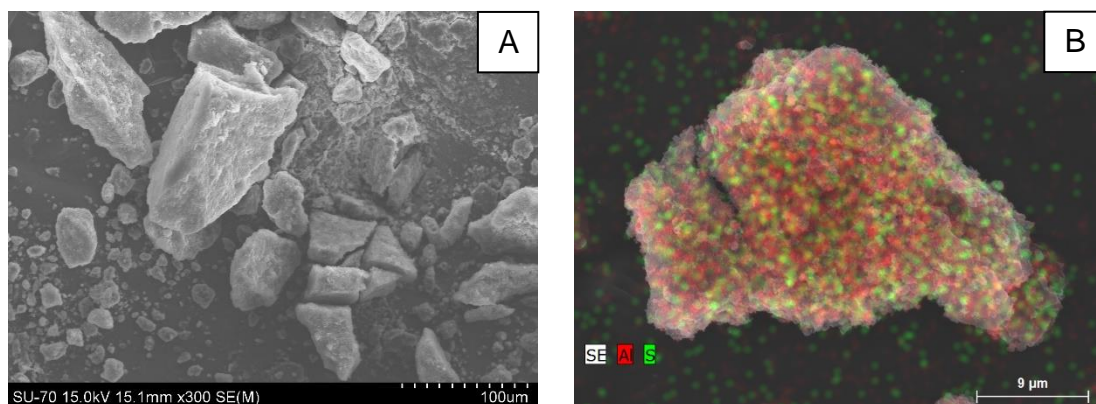


Figura 23- Imagens de LAA L<sub>NC</sub> obtidas por: A) MEV; B) EDS.

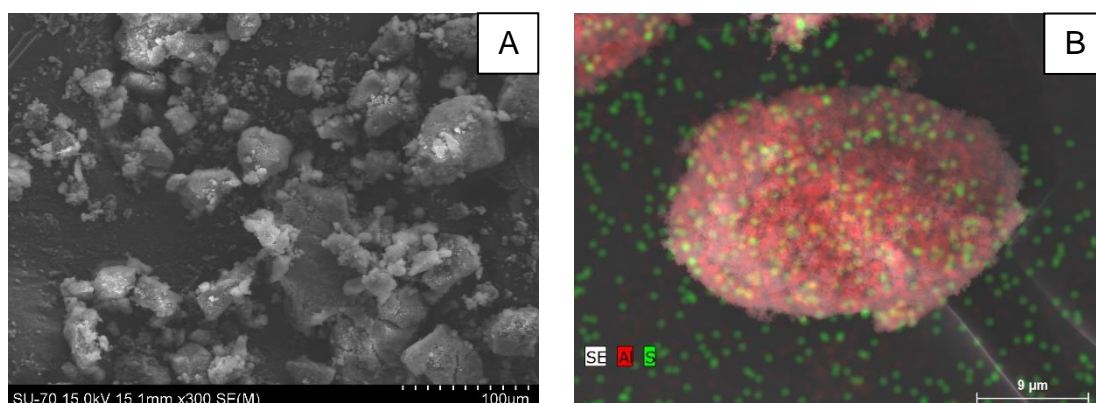
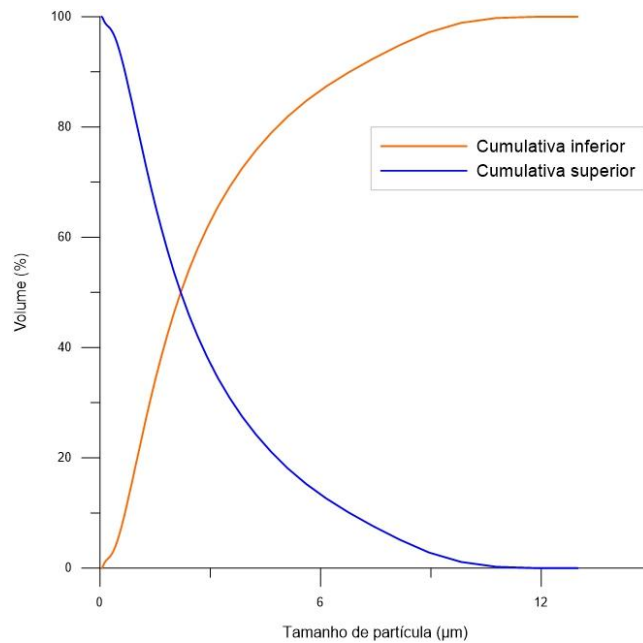


Figura 24- Imagens de LAA L<sub>C</sub> obtidas por: A) MEV; B) EDS.

A Tabela 15 apresenta a área superficial específica da LAA calcinada neste trabalho, apresentando-se também o valor reportado em trabalhos anteriores [35], [36]. O material agora preparado (L<sub>C</sub>) tem inferior área superficial específica comparativamente com os trabalhos anteriores [35], [36], o que poderá ser justificado pelo maior tamanho médio de partícula ( $3,06 \pm 1,22 \mu\text{m}$ ), como mostra a Figura 25, em comparação com o valor referido por M. J. Wolf (2018) ( $2,54 \pm 0,20 \mu\text{m}$ ) [35], [36].





**Figura 25- Distribuição granulométrica das partículas de LAA L<sub>c</sub>.**

**Tabela 15- Área superficial específica da lama calcinada.**

	<b>L<sub>c</sub></b>	<b>L<sub>c</sub> 2 [35], [36]</b>
<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	41,96 ± 3,36	64,81 ± 1,19

Pelos resultados acima apresentados, a LAA L<sub>c</sub> apresenta menor área superficial específica, o que pode sugerir menor reatividade comparativamente ao L<sub>c</sub> 2. Contudo, ressalva-se o maior teor de alumina na LAA L<sub>c</sub> o que, combinado com aditivos e/ou adjuvantes pode contribuir para uma melhoria das propriedades finais das argamassas.

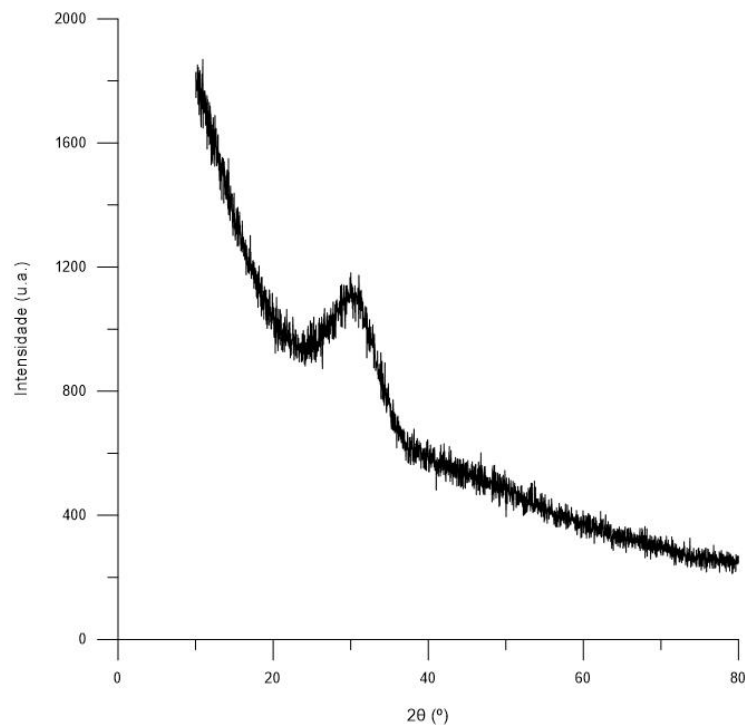
#### 4.1.2 Escória 1 – GGBFS

A caracterização química deste subproduto, utilizado em elevada quantidade na formulação F<sub>A</sub> é apresentada na Tabela 16 , destacando-se o elevado teor de cal (CaO) e de sílica (SiO<sub>2</sub>) e o baixo teor de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Na Figura 26 observa-

se que, como era expectável, a Escória 1 – GGBFS é amorfa. Isto deve-se ao arrefecimento com água efetuado em simultâneo com a granulação, como ilustrado na Figura 10.

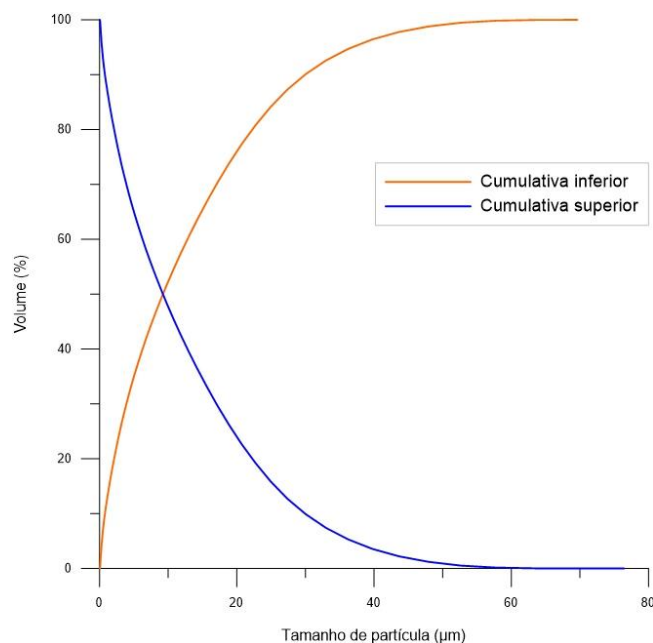
**Tabela 16- Composição química (em óxidos) da Escória 1 – GGBFS, obtida por FRX (adaptado de [23]).**

Óxidos	Teor (%)	Óxidos	Teor (%)
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,22	<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,35
<b>MgO</b>	6,56	<b>CaO</b>	44,50
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9,85	<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,72
<b>SiO<sub>2</sub></b>	35,00	<b>MnO</b>	0,25
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,01	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,44
<b>SO<sub>3</sub></b>	1,44	<b>Perda ao rubro</b>	0,53



**Figura 26- Espectro de DRX da Escória 1 – GGBFS.**

Foi determinado o tamanho médio de partícula desta escória ( $12,62 \pm 0,15 \mu\text{m}$ ), cuja distribuição é apresentada na Figura 27. A área superficial específica é  $1,39 \pm 1,07 \text{ m}^2/\text{g}$ .



**Figura 27- Distribuição granulométrica das partículas de Escória 1 – GGBFS.**

#### 4.1.3 Cinza de queima de biomassa (CTB)

A Tabela 17 apresenta a composição química (em óxidos) das cinzas CTB. A concentração de elementos alcalinos (potássio) exige controle nos produtos finais para evitar possíveis reações expansivas com agregados (reações alcali-sílica) e limita o teor de incorporação/substituição nas misturas. O teor de cloretos neste tipo de cinzas também deve ser alvo de atenção.

Tabela 17- Composição química (em óxidos) do subproduto CTB, obtida por FRX.

Óxidos	Teor (%)	Óxidos	Teor (%)
Na <sub>2</sub> O	1,28	K <sub>2</sub> O	6,40
MgO	2,98	CaO	23,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,38	TiO <sub>2</sub>	0,75
SiO <sub>2</sub>	39,65	Cl	1,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,21	MnO	0,47
SO <sub>3</sub>	1,92	FE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,18
		<b>Perda ao rubro</b>	<b>3,99</b>

Na Figura 28A apresenta-se a micrografia das cinzas CTB e na Figura 28B o mapa de EDS. Pela micrografia é possível identificar partículas com diferente morfologia e dimensões, sendo visíveis partículas mais alongadas e, como na Figura 28B, partículas esféricas. O mapa de EDS mostra a distribuição do silício, alumínio e cálcio nestas cinzas.

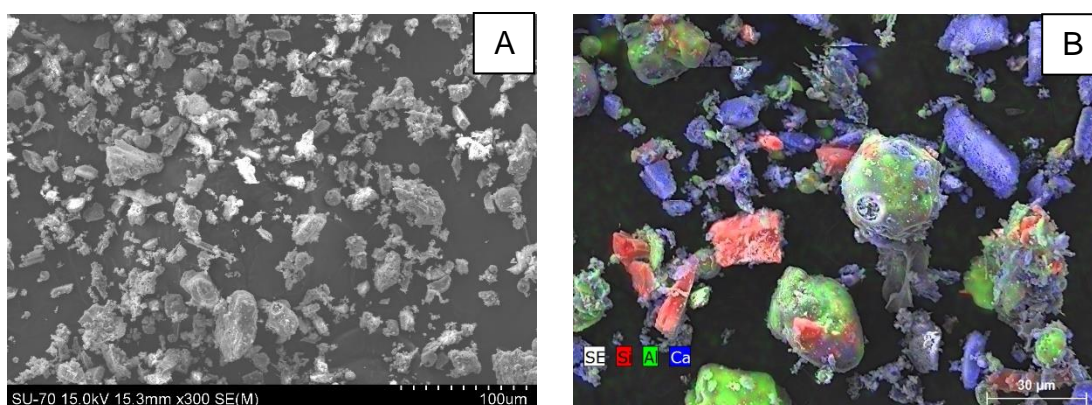
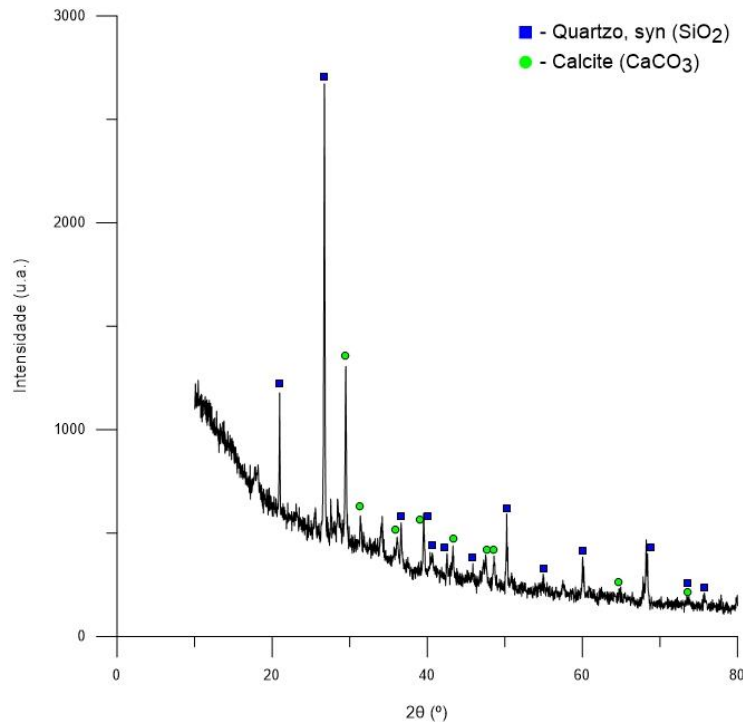


Figura 28- Imagens do subproduto CTB obtidas por: A) MEV; B) EDS.

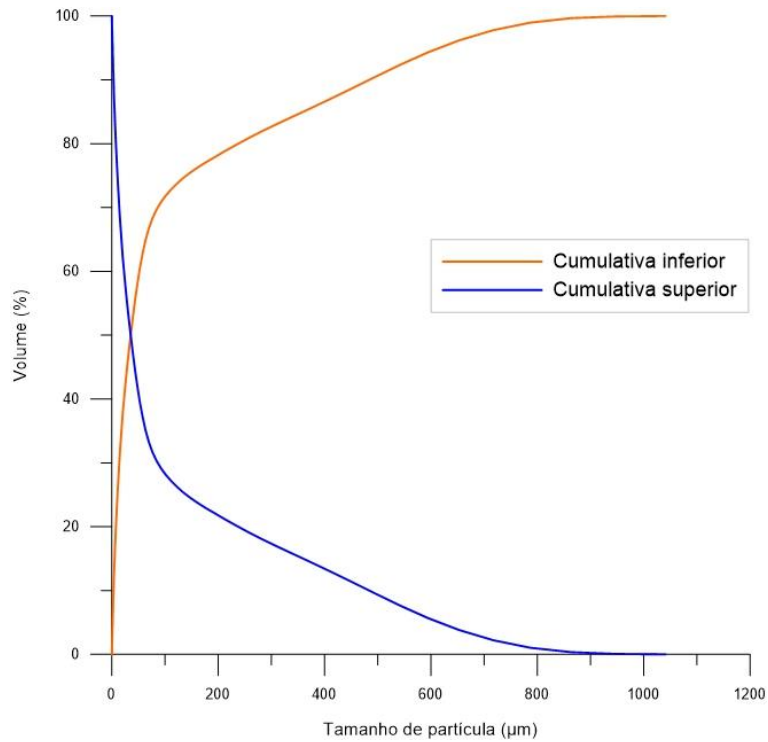
De um ponto de vista mineralógico, a cinza é maioritariamente constituída por quartzo (JCPDS: 01-077-8621) e calcite (JCPDS: 01-072-4582), como se observa na Figura 29.



**Figura 29- Espectro de DRX da cinza CTB.**

A caracterização compreendeu também a distribuição granulométrica (Figura 30), cujo tamanho médio de partícula é de  $105,80 \pm 36,35 \mu\text{m}$ . Salienta-se que este valor pode estar sobreavaliado devido à previsível aglomeração de partículas quando em suspensão aquosa. A área superficial específica deste resíduo é de  $5,04 \pm 0,34 \text{ m}^2/\text{g}$ , superior ao da escória a substituir.

Em comparação com a Figura 27, a distribuição apresentada na Figura 30 apresenta maior tamanho médio de partícula bem como partículas com dimensão muito superior às presentes na Escória 1 – GGBFS (tamanho de partícula não ultrapassa os  $80 \mu\text{m}$ , contrariamente às CTB que contêm partículas com tamanho superior a  $1000 \mu\text{m}$ ).



**Figura 30- Distribuição granulométrica das partículas CTB.**

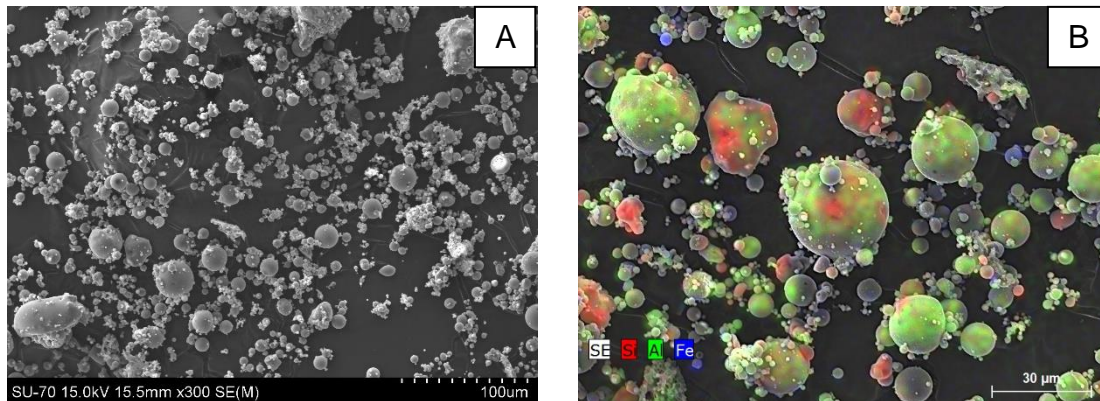
#### 4.1.4 Cinza de queima de carvão (CCS)

A proveniência das cinzas altera, obviamente, a sua composição. Na Tabela 18 mostra-se a composição química (em óxidos), obtida por FRX, deste subproduto. Em comparação com as CTBs, têm maior quantidade de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), e teor muito inferior de cal ( $\text{CaO}$ ), sendo classificadas como tipo F de acordo com a Tabela 9 [60].

**Tabela 18- Composição química (em óxidos) do subproduto CCS, obtida por FRX.**

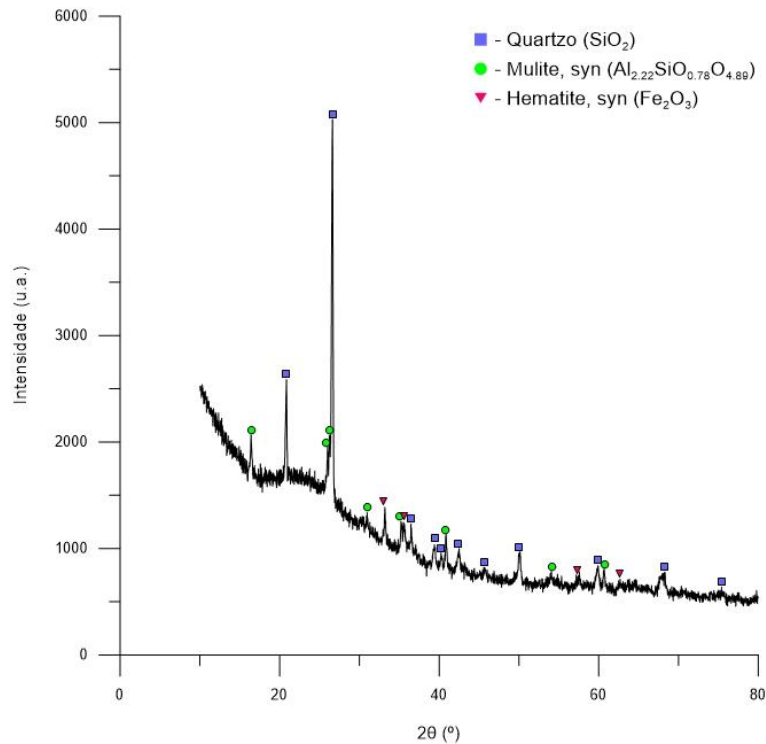
<b>Óxidos</b>	<b>Teor (%)</b>	<b>Óxidos</b>	<b>Teor (%)</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,56	<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,69
<b>MgO</b>	1,62	<b>CaO</b>	3,61
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	22,37	<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,36
<b>SiO<sub>2</sub></b>	52,08	<b>MnO</b>	0,06
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,36	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9,87
<b>SO<sub>3</sub></b>	1,37	<b>Perda ao rubro</b>	2,49

A Figura 31 apresenta a microestrutura de MEV e o mapa de EDS deste subproduto, em que são visíveis inúmeras partículas esféricas, com tamanho de partícula mais alargado, contrariamente às cinzas de queima de biomassa (Figura 28), cujas partículas assumem formas mais alongadas, apresentando também algumas partículas esféricas de dimensão superior às de CCS.



**Figura 31- Imagens do subproduto CCS obtidas por: A) MEV; B) EDS.**

A cinza CCS apresenta quartzo (JCPDS: 01-089-1961), mulite (JCPDS: 04-016-1586) e hematite (JCPDS: 01-076-4579) como fases cristalinas, sendo também visível uma parte amorfa para  $2\theta$  inferiores a  $15^\circ$ , comprovado pelo declive acentuado no referido intervalo, conforme apresentado na Figura 32.

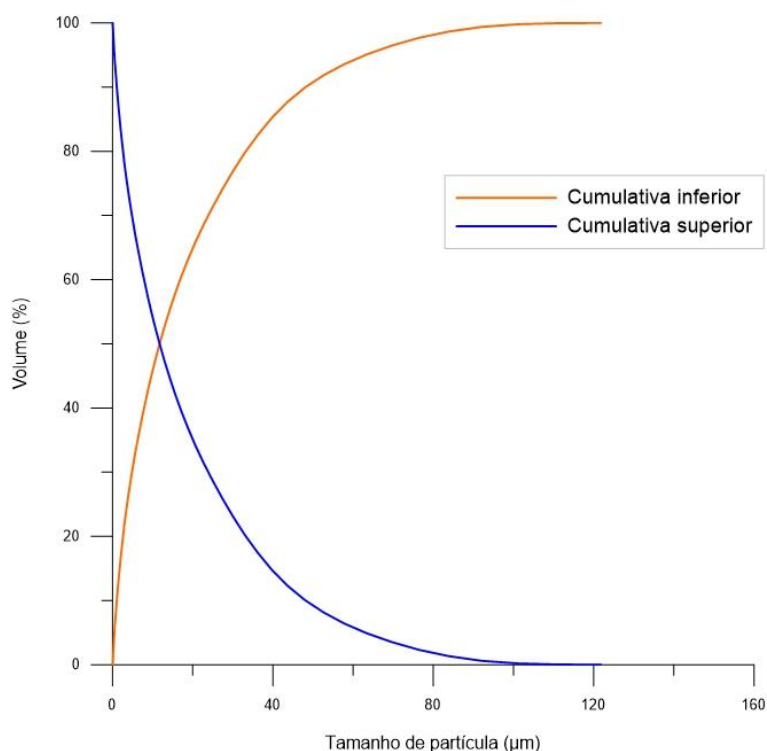


**Figura 32- Espectro de DRX da cinza CCS.**

O tamanho médio de partícula deste subproduto é de  $19,76 \pm 0,95 \mu\text{m}$ , apresentando-se na Figura 33 a distribuição cumulativa (inferior e superior) da distribuição granulométrica. Visto considerar-se este subproduto para substituir a Escória 1 – GGBFS, a sua distribuição granulométrica é ligeiramente superior apresentando partículas com tamanho até  $120 \mu\text{m}$ , enquanto que na escória esse valor não ultrapassa os  $80 \mu\text{m}$ .

A área superficial específica é de  $1,95 \pm 0,24 \text{ m}^2/\text{g}$ , ligeiramente superior à da Escória 1 – GGBFS, o que pode sugerir maior reatividade.





**Figura 33- Distribuição granulométrica das partículas de CCS**

#### 4.1.5 Escória de fundição de ferro (EFS)

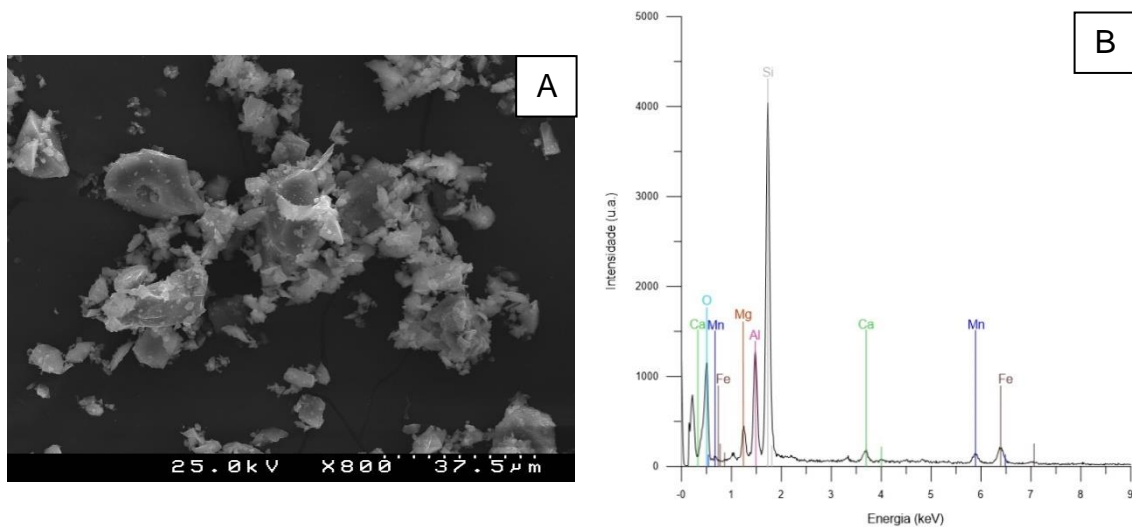
A Tabela 19 mostra a composição química do material. Em comparação com a Escória 1 – GGBFS, que se pretende substituir, possui composição química muito distinta: teor muito reduzido de cal e quantidade muito superior de sílica e alumina.

**Tabela 19- Composição química (em óxidos) do subproduto EFS, obtida por FRX.**

<b>Óxidos</b>	<b>Teor (%)</b>	<b>Óxidos</b>	<b>Teor (%)</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,85	<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,72
<b>MgO</b>	5,01	<b>CaO</b>	1,98
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15,75	<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,63
<b>SiO<sub>2</sub></b>	64,72	<b>MnO</b>	2,78
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,01	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,79
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,24	<b>Perda ao rubro</b>	0,12

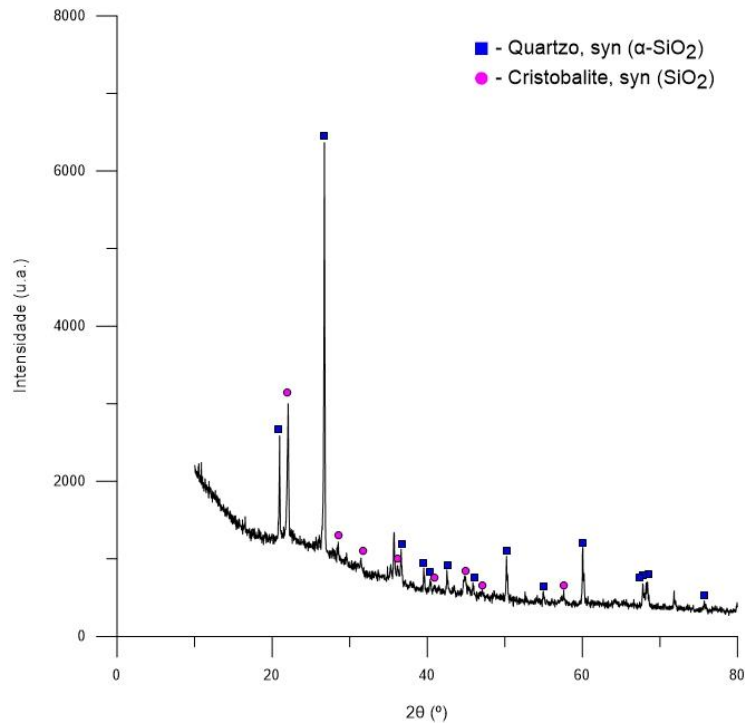
A observação microestrutural deste resíduo é apresentada na Figura 34A. Em comparação com os restantes precursores, a micrografia mostra um conjunto de partículas de forma irregular, contrariamente às CCS em que as partículas são maioritariamente esféricas (Figura 31).

A análise de EDS, apresentada na Figura 34B, é representada na forma de espectro devido às propriedades magnéticas deste resíduo, o que implicou a observação utilizando o *Hitachi S4100*, que não permite a produção de mapas de EDS. O espectro de EDS mostra que os elementos mais abundantes são o silício e o alumínio, em linha com a composição química determinada via FRX.



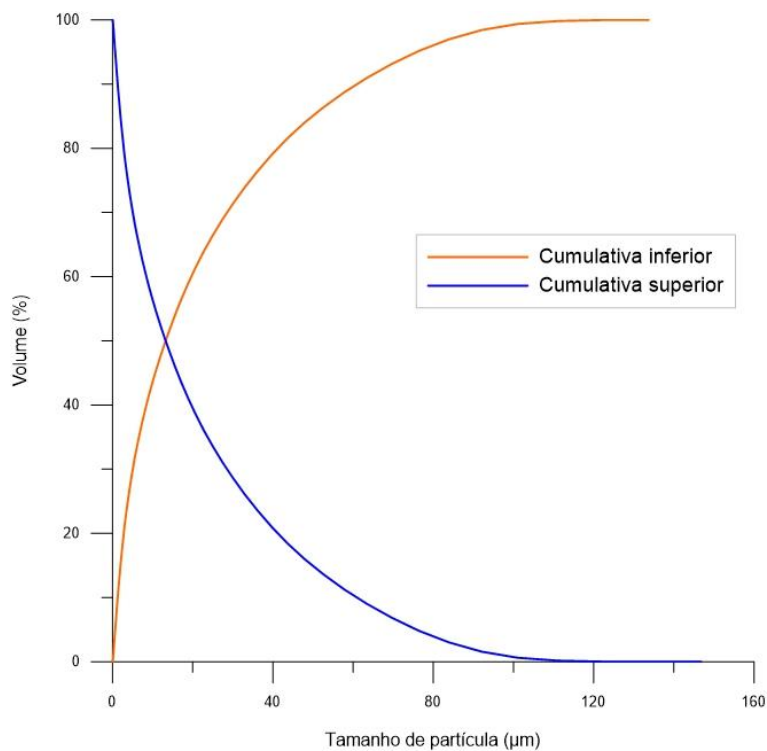
**Figura 34- Imagens: A) da microestrutura do resíduo EFS por MEV; B) do espectro EDS.**

A análise de DRX (Figura 35) revela a presença de quartzo (JCPDS: 01-085-0865) e cristobalite (JCPDS: 04-006-0514). Este resíduo aparenta menor caráter amorfo que a Escória 1 – GGBFS, dada a ausência de arrefecimento brusco e granulação.



**Figura 35- Espectro de DRX do resíduo EFS.**

Com a peneiração efetuada após moagem foi possível remover, de forma parcial, partículas de ferro, sendo o tamanho médio de partícula desta fração de  $23,88 \pm 1,67 \mu\text{m}$ , superior ao da Escória 1 – GGBFS. Na Figura 36 é possível observar a distribuição granulométrica deste resíduo. Comparativamente aos restantes subprodutos/resíduos, as EFS apresentam algumas partículas com dimensão superior a  $140 \mu\text{m}$ , o que não acontece na Escória 1 – GGBFS nem nas CCS.



**Figura 36- Distribuição granulométrica das partículas de EFS.**

A área superficial deste resíduo, após moagem em moinho de bolas e peneiração (1,70 mm) é de  $1,07 \pm 0,28 \text{ m}^2/\text{g}$ , valor ligeiramente inferior ao da escória a substituir.

#### 4.1.6 Refratário usado da fundição de ferro (RUS)

O resíduo RUS é essencialmente constituído por sílica, como comprovado na Tabela 20 e perceptível pela análise da Figura 37B. Assim, pode ser identificado como pertencente à classe dos refratários cerâmicos de sílica, como apresentado na Tabela 10.

Tabela 20- Composição química (em óxidos) do resíduo RUS, obtida por FRX.

Óxidos	Teor (%)	Óxidos	Teor (%)
Na <sub>2</sub> O	nd	K <sub>2</sub> O	nd
MgO	0,09	CaO	0,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,38	TiO <sub>2</sub>	0,08
SiO <sub>2</sub>	97,60	MnO	Qmenores
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20
SO <sub>3</sub>	0,01	Perda ao rubro	0,18

A Figura 37A representa a análise microestrutural deste resíduo, enquanto a Figura 37B mostra o mapa de EDS, com a distribuição dos elementos de silício e alumínio pela amostra. Da micrografia apresentada (Figura 37A) é possível assinalar a presença de partículas de dimensão inferior comparativamente com os demais subprodutos e resíduos aqui considerados, com a presença de algumas partículas quase esféricas de maior dimensão. A microestrutura de RUS é diferente da microestrutura das CCS, em que as partículas são quase na totalidade esféricas, sendo também distinta das CTB, cujas partículas apresentam maior dimensão.

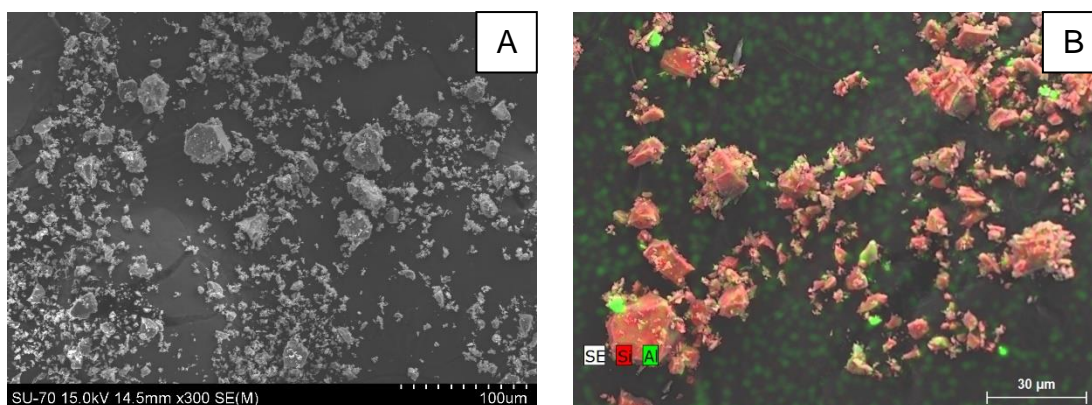
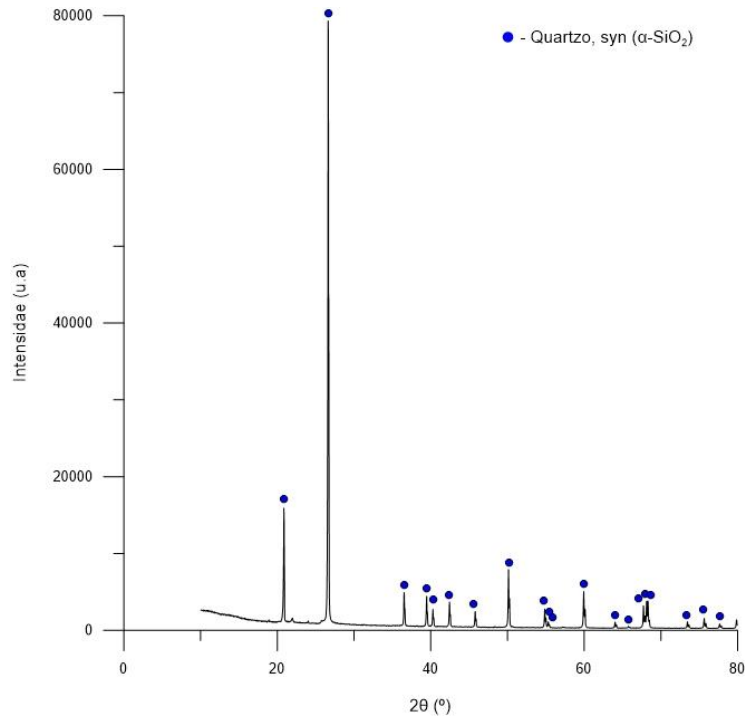


Figura 37- Imagens do resíduo RUS obtidas por: A) MEV; B) EDS, com detecção de todos os elementos

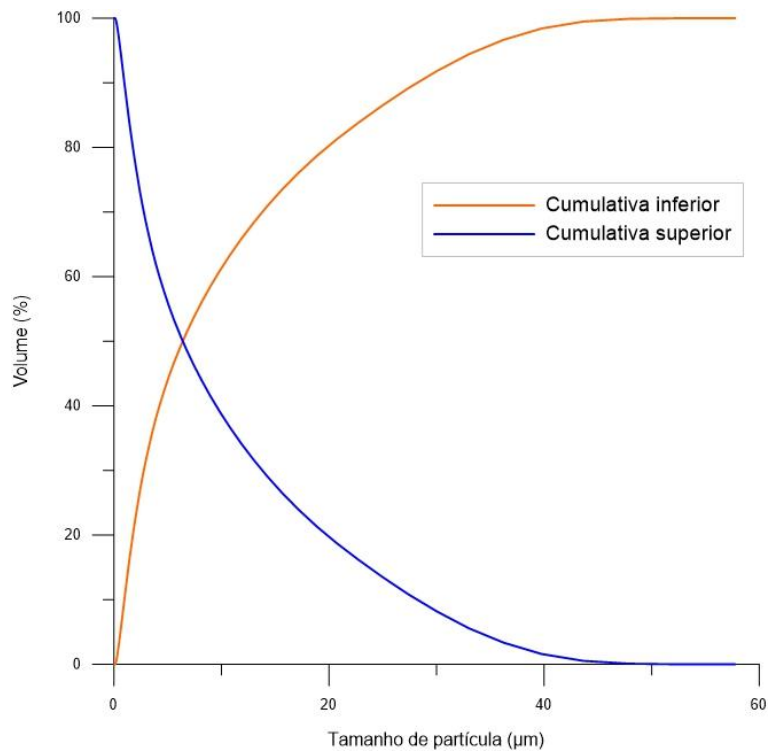
A composição mineralógica, apresentada na Figura 38, revela a presença exclusiva de quartzo ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) (JCPDS: 04-008-7651) de elevada cristalinidade.



**Figura 38- Espectro de DRX do subproduto RUS.**

O tamanho médio de partícula deste resíduo é de  $10,86 \pm 0,16 \mu\text{m}$ , sendo o único subproduto/resíduo com menor tamanho de partícula comparativamente com a Escória 1 – GGBFS. A Figura 39 mostra as curvas cumulativas (superior e inferior) de distribuição granulométrica das partículas deste resíduo. O tamanho máximo de partícula deste resíduo não ultrapassa os  $60 \mu\text{m}$ , apresentando também a distribuição mais curta de todos os resíduos/subprodutos.

A área superficial específica é de  $2,31 \pm 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ , superior à da escória a substituir, fazendo antever reatividade superior.



**Figura 39- Distribuição granulométrica das partículas de RUS.**

A Tabela 21 apresenta, de forma resumida, a caracterização dos subprodutos e resíduos testados, bem como da escória a substituir – Escória 1 – GGBFS.

Tabela 21- Resumos das características dos subprodutos e resíduos utilizados em 3.4.3.

Subprodutos e/ou resíduos	Composição química (%)	Composição mineralógica	Tamanho médio de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
<b>Escória 1 – GGBFS</b>	SiO <sub>2</sub> – 35,00 CaO – 44,50 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,44	Amorfa	12,62 ± 0,15	1,39 ± 1,07
<b>CTB</b>	SiO <sub>2</sub> – 39,65 CaO – 23,37 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5,18	Quartzo Calcite	105,80 ± 63,35	5,04 ± 0,34
<b>CCS</b>	SiO <sub>2</sub> – 52,08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 22,37 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 9,87	Quartzo Mulite Hematite	19,76 ± 0,95	1,95 ± 0,24
<b>EFS</b>	SiO <sub>2</sub> – 64,72 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15,75 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5,79	Quartzo Cristobalite	23,88 ± 1,67	1,07 ± 0,28
<b>RUS</b>	SiO <sub>2</sub> – 97,60 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,20	Quartzo	10,86 ± 0,16	2,31 ± 0,01

## 4.2 Formulações e caracterização de sistemas de ligantes

A primeira etapa passou por caracterizar os sistemas de ligantes à escala laboratorial para permitir uma posterior transição para uma escala semi-industrial, a realizar pela Saint-Gobain Weber.

### 4.2.1 Formulações preliminares

Este trabalho incidiu nas formulações dos sistemas ligantes apresentadas na Tabela 12, e em formulações sugeridas pela Saint-Gobain Weber (Tabela 13),



permitindo compreender o efeito da mistura de diversos constituintes na resistência à compressão (ver Tabela 22), tendo em mente o valor mínimo exigido para a aplicação pretendida – 5 MPa ao fim de 48 h de hidratação.

**Tabela 22- Densidade geométrica e resistência à compressão das diferentes formulações (Ver Tabela 12 e Tabela 13), com cura de 48 h.**

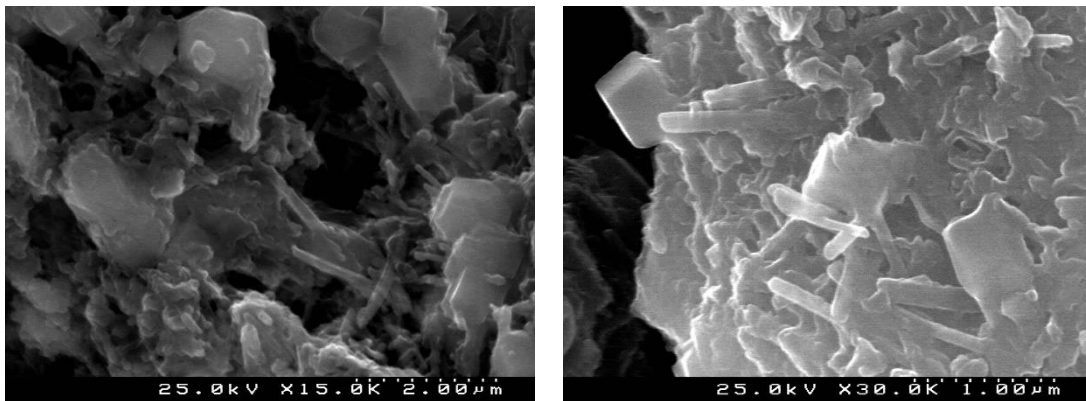
<b>Formulação</b>	<b>Densidade geométrica (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Rc média (MPa)</b>
<b>F<sub>M</sub></b>	1711 ± 24	4,85 ± 0,34
<b>F<sub>A</sub></b>	1731 ± 24	6,27 ± 0,11
<b>B1</b>	1673 ± 9	19,64 ± 2,45
<b>B2</b>	1566 ± 3	24,53 ± 4,93
<b>B3</b>	1565 ± 30	0,36 ± 0,01
<b>B4</b>	1516 ± 24	2,21 ± 0,18
<b>A<sub>A</sub></b>	1291 ± 18	0,50 ± 0,01
<b>A<sub>M</sub></b>	1378 ± 13	0,53 ± 0,01

Como referido anteriormente as composições F<sub>A</sub> e F<sub>M</sub> e A<sub>A</sub> e A<sub>M</sub> são diretamente comparáveis, a única diferença foi o lote de LAA utilizadas para avaliar a eventual alteração composicional das LAA fornecidas pela Extrusal. De uma forma geral podemos dizer que há reprodutibilidade nos resultados obtidos com a utilização de lotes distintos de LAA. Ainda assim, a formulação F<sub>A</sub> desenvolve resistência mecânica superior comparativamente com a F<sub>M</sub>, podendo o ganho ser resultado da superior compactação. Os resultados obtidos para as composições A<sub>A</sub> e A<sub>M</sub> são muito semelhantes.

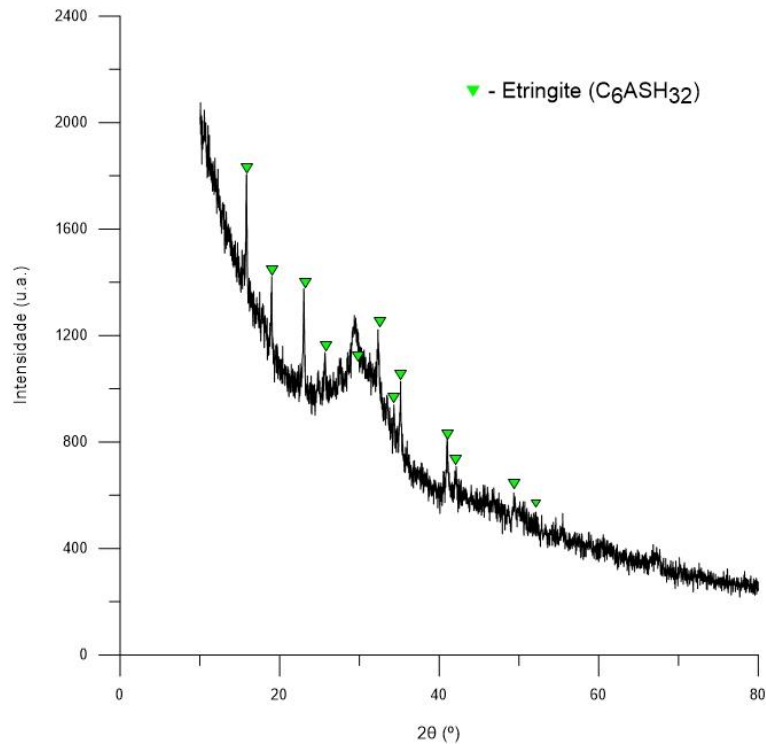
A resistência à compressão da formulação B1 e B2 é bastante superior às demais. A formulação B2 apresenta maior resistência à compressão comparativamente à B1 devido à presença de OPC, material com características cimentícias, em vez de Ca(OH)<sub>2</sub>.

A comparação entre as formulações B2 (com CAC) e B4 (com LAA Lc), onde se variou a fonte de alumina, permitiu verificar que a resistência mecânica é significativamente inferior quando são utilizadas LAA, devido às superiores propriedades cimentícias do CAC. A comparação entre B3 e B4 mostra a superior resistência mecânica quando na presença de um ligante forte (OPC). Adicionalmente, a resistência de B3 e B4 é fortemente condicionada pelo uso de elevadas quantidades de LAA, que diminui expressivamente a trabalhabilidade das misturas, dado o seu caráter higroscópico. A sua correta manipulação exige a utilização de plastificantes, o que não foi avaliado neste trabalho.

Assim, seguindo o critério de seleção (valor da resistência à compressão exigido – 5 MPa), foi identificado o ligante FA. A formulação B4 aparenta ter potencial, considerando o valor da resistência mecânica para um ligante com ~60% de LAA. Por ser admissível que a formação de etringite seja a principal responsável pelo desenvolvimento de resistência nas idades iniciais, procurou-se avaliar a sua presença/formação nas formulações indicadas via MEV (como Figura 40) e DRX (Figura 41). Como se pode verificar nas micrografias de MEV, é visível a presença de agulhas identificadas como etringite, sendo que o DRX desta composição permitiu identificar esta fase cristalina.

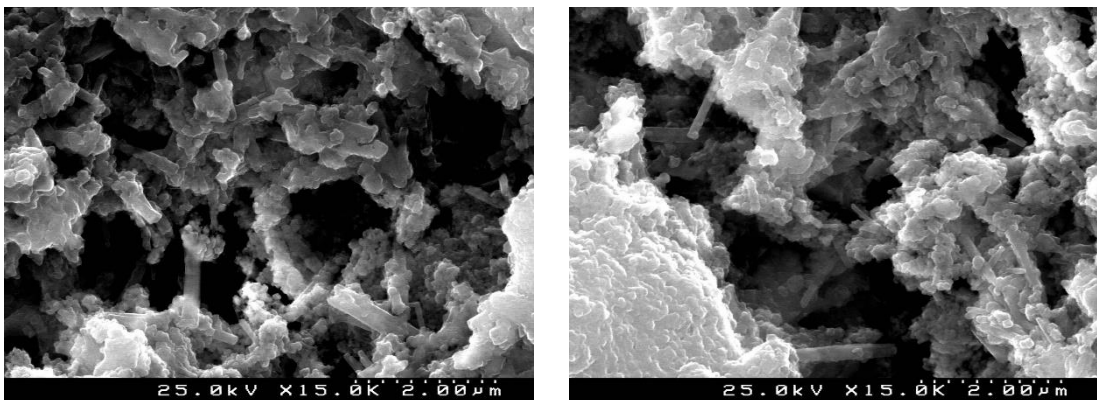


**Figura 40- Imagens obtidas por MEV do sistema de ligantes FA, após hidratação de 48 h.**

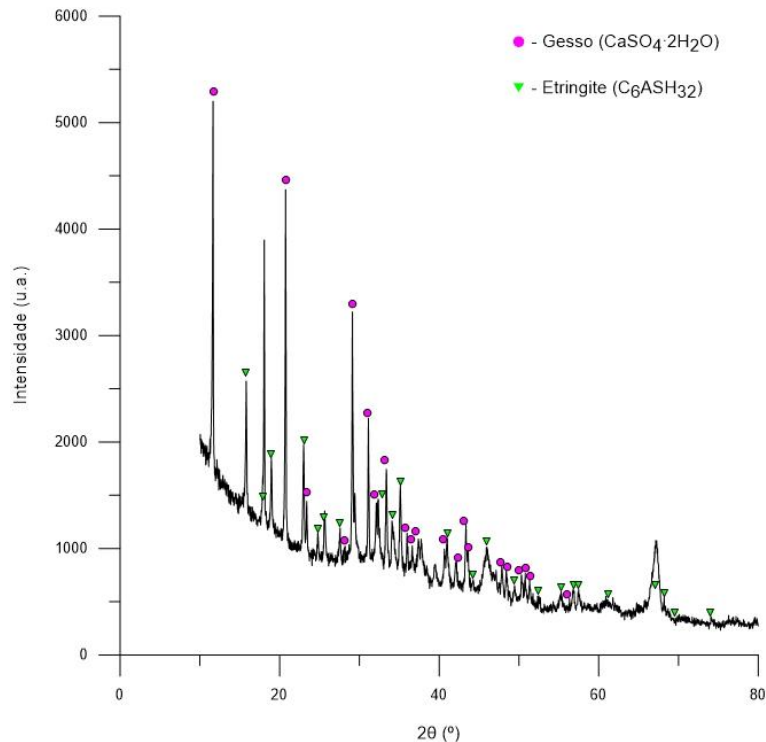


**Figura 41- Espectro de DRX do sistema de ligantes F<sub>A</sub> após hidratação de 48 h.**

A Figura 42 e Figura 43 correspondem ao sistema ligante B4, sendo também observável a presença de etringite (JCPDS: 01-073-6239). O espectro de DRX revela a presença de gesso (JCPDS: 00-021-0816) (Figura 43), utilizado em proporção significativa na mistura, relativamente ao OPC, e previsivelmente por reagir. Os picos de DRX são mais intensos que no caso anterior, sinal da reduzida reatividade dos componentes desta mistura.



**Figura 42- Imagens obtidas por MEV do sistema de ligantes B4, após hidratação de 48 h.**



**Figura 43- Espectro de DRX do sistema ligante B4, após hidratação de 48 h.**

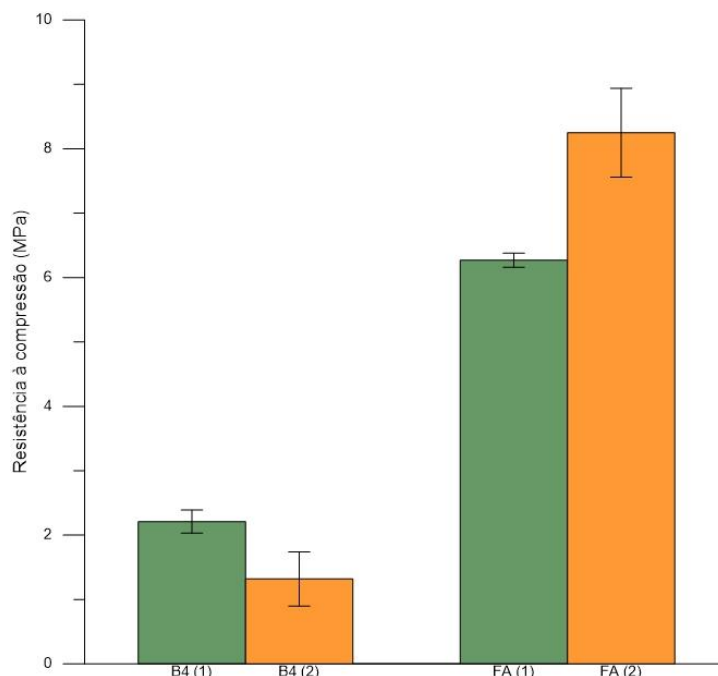
De forma a avaliar a reprodutibilidade dos resultados dos ligantes F<sub>A</sub> e B4 (Tabela 22), foi repetida a preparação de provetes.

Na Figura 44 apresentam-se os valores da resistência das misturas F<sub>A</sub> e B4 preparadas em momentos distintos, com o intuito de testar a reprodutibilidade do processo de preparação e possíveis variações decorrentes da variabilidade composicional da LAA usada (para o mesmo lote em análise). Para as misturas identificadas como F<sub>A</sub> a resistência mecânica varia entre 6,27 e 8,25 MPa, respetivamente para as formulações F<sub>A</sub> (1) e F<sub>A</sub> (2). A diferença entre os valores é atribuída às condições de cura das amostras. Como referido na parte experimental, a cura das amostras foi à temperatura e humidade ambiente. A formulação F<sub>A</sub> (1) foi preparada dia 04/03/19, com ~80% de humidade relativa, enquanto que F<sub>A</sub> (2) foi produzida dia 20/03/19, com ~40% de humidade relativa [72] (consultar em Anexos A – Ensaios de compressão das réplicas F<sub>A</sub> e B4). Assim, as diferenças nos valores de resistência mecânica entre as duas composições são atribuídas à diferença significativa entre os valores de humidade relativa usados para a cura das composições, e não à falta de reprodutibilidade dos resultados. Estes resultados

vão ao encontro de outros estudos que mostram a forte influência da humidade relativa nas propriedades mecânicas das argamassas [73]. De qualquer das formas ambas as composições vão ao encontro das pretensões industriais, uma vez que a resistência à compressão é sempre superior a 5 MPa.

Quanto às composições B4 salienta-se que a B4 (1) foi preparada e curada na Weber, enquanto que a B4 (2) foi preparada e curada no laboratório da Universidade de Aveiro. Como se pode verificar a composição B4 (2) apresenta menor resistência à compressão, o que se explica pela necessidade de adição de maior teor de água (14 mL) comparativamente com a formulação B4 (1) para permitir a moldagem das amostras (os moldes utilizados nos dois casos divergem, e como tal a fluidez da pasta teve de ser adaptada para permitir o enchimento e compactação dos moldes). Estes resultados carecem de validação, ainda assim o valor da resistência à compressão foi sempre superior a 1,3 MPa após 48 h de hidratação, isto apesar da utilização de 60 % LAA.

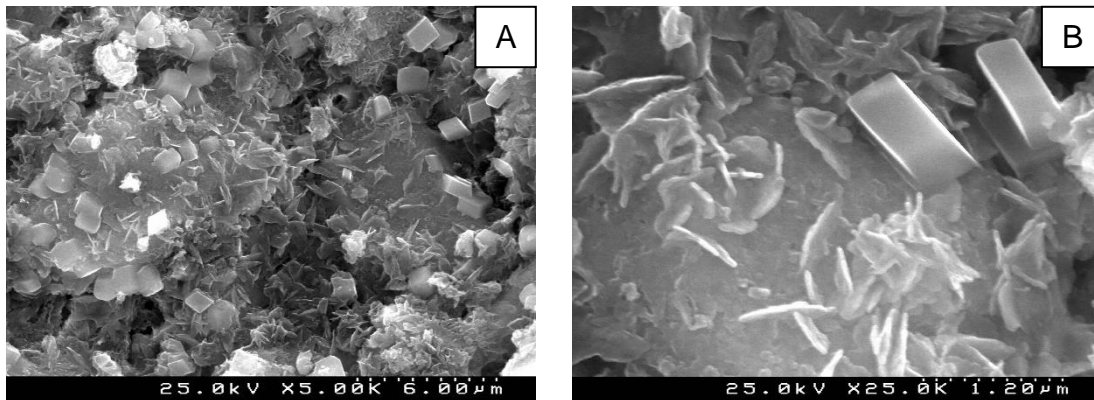
Os valores apresentados na Figura 44 encontram-se compilados na Tabela A1, em Anexos A – Ensaio de compressão das réplicas F<sub>A</sub> e B4.



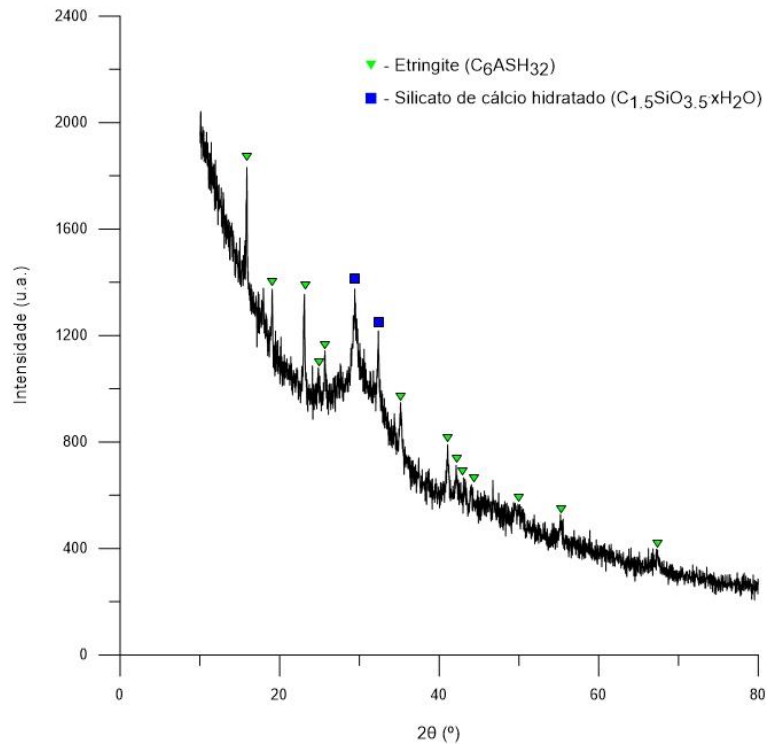
**Figura 44- Resistência à compressão das réplicas dos sistemas de ligantes F<sub>A</sub> e B4.**

#### 4.2.2 Caracterização normativa do ligante F<sub>A</sub>

Na Figura 45 é possível observar o sistema ligante F<sub>A</sub> com 28 dias de período de hidratação, sendo identificáveis partículas de Portlandite, de aspeto retangular, ainda que não tenha sido identificada no espetro de DRX (Figura 46) [74]. Para comparar, relembra-se a Figura 40, correspondente a um período de 48 h de hidratação. Para um período de 28 dias é possível identificar etringite na micrografia de MEV, na forma de agulhas, confirmado pela identificação de etringite (JCPDS: 01-073-6239) e ainda silicato de cálcio hidratado (JCPDS: 00-033-0306) no difratograma de DRX apresentado na Figura 46.



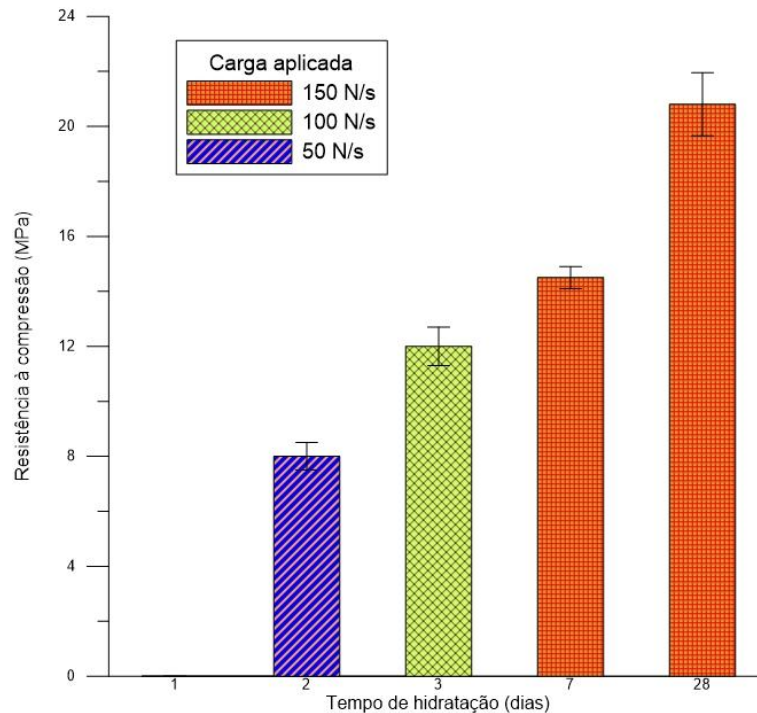
**Figura 45- Imagens obtidas por MEV do sistema ligante F<sub>A</sub> com período de hidratação de 28 dias.**



**Figura 46- Espectro de DRX do ligante F<sub>A</sub>, após hidratação de 28 dias.**

O aumento da resistência mecânica com o decorrer do período de hidratação pode, em parte, ser atribuído à presença de etringite e de C-S-H, como apresentado no espectro da Figura 46.

Os resultados apresentados na Figura 47 permitem afirmar que o sistema ligante preparado corresponde aos requisitos pretendidos pela Weber. Ainda assim, amostras curadas durante 24 h, não respeitaram a norma do ensaio, ocorrendo a sua rutura em menos de 30 segundos. Em Anexos B – Ensaio de compressão normativo apresentam-se os valores do ensaio normativo.



**Figura 47- Resistência à compressão, pela EN 1015-11:2001, do sistema ligante  $F_A$  com diferentes períodos de hidratação.**

#### 4.2.3 Substituição parcial da Escória 1 – GGBFS por subprodutos ou resíduos industriais produzidos em Portugal

Assumindo como termo de comparação a formulação  $F_A$ , as formulações com incorporação de CCS, EFS e RUS são igualmente trabalháveis, verificando-se apenas maior dificuldade com o uso de CTB, em especial quando se usam teores superiores a 25%.

A formulação  $F_A$ , e todas as formulações com 25% de escória substituída, foram sujeitas a ensaios para determinação da absorção de água (Tabela 23), após um período de hidratação de 48 h.

Em comparação com a formulação otimizada, a introdução de cinzas de queima de biomassa provoca o ligeiro aumento dos valores de absorção de água, enquanto que o uso de resíduos de fundição (escórias e refratário) promovem a diminuição deste parâmetro. Já as cinzas de queima de carvão não provocam alteração significativa dos valores de absorção de água.



Tabela 23- Valores médios de absorção de água das várias composições.

Identificação	Absorção de água (%)
F <sub>A</sub>	1,18 ± 0,06
F <sub>A_25CTB</sub>	1,57 ± 0,07
F <sub>A_25CCS</sub>	1,21 ± 0,05
F <sub>A_25EFS</sub>	0,71 ± 0,05
F <sub>A_25RUS</sub>	0,81 ± 0,10

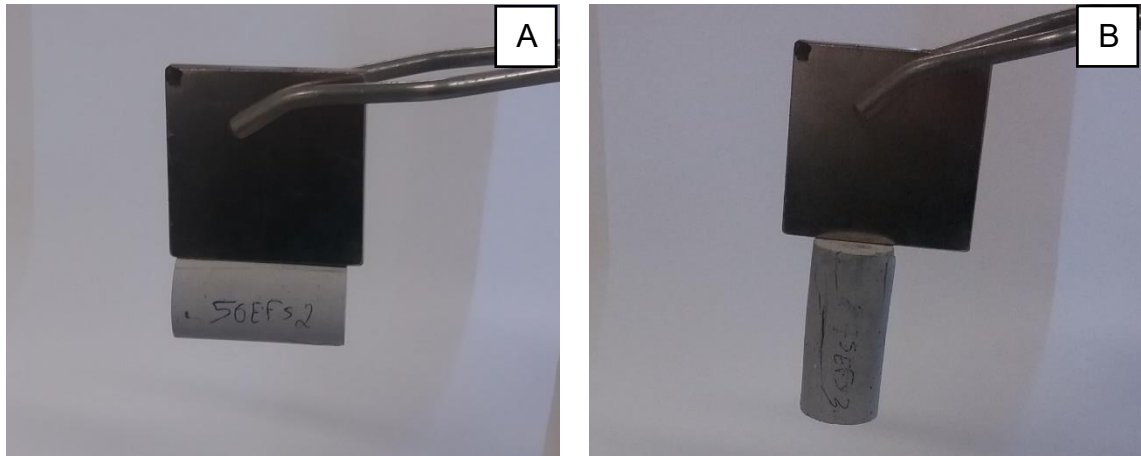
Com exceção do RUS, os restantes subprodutos apresentam um teor de óxido de ferro superior à Escória 1 – GGBFS, o que interfere na coloração do sistema ligante. Assim, quanto maior o grau de substituição da Escória 1 – GGBFS mais escura será a mistura obtida, como se ilustra na Figura 48.



Figura 48- Coloração dos provetes do sistema ligante: A) F<sub>A\_CTB</sub>; B) F<sub>A\_CCS</sub>; C) F<sub>A\_EFS</sub>.

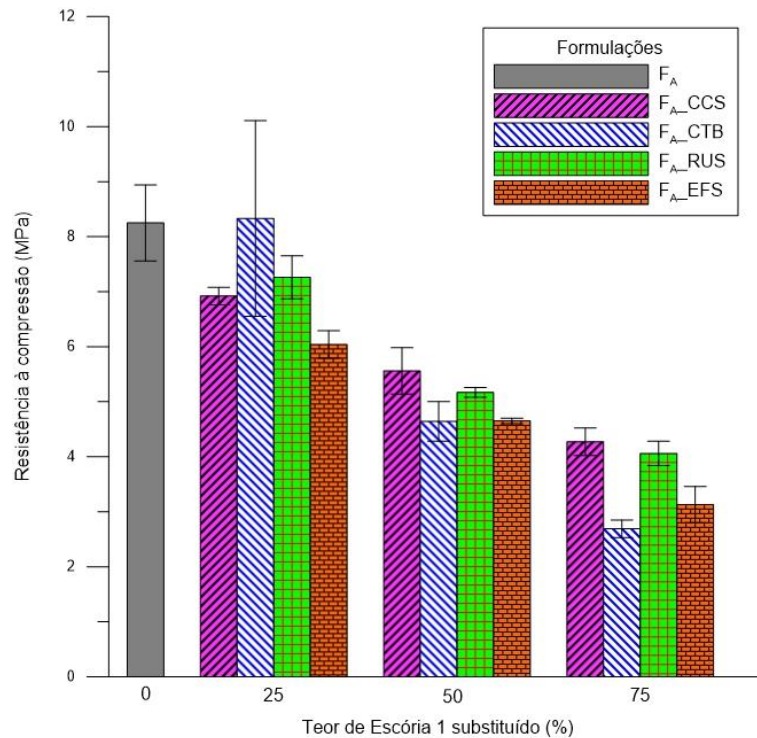
Curiosamente, verificou-se que as formulações preparadas utilizando o resíduo EFS apresentam propriedades magnéticas, como se demonstra na Figura 49. Verificou-se também, que o poder magnético das composições é tanto maior quanto maior o teor de EFS no sistema ligante.

A presença de partículas de ferro explica este comportamento, que pode eventualmente ser explorado em futuros desenvolvimentos de argamassas técnicas, com propriedades magnéticas.



**Figura 49- Demonstração das propriedades magnéticas da formulação: A) F<sub>A</sub>\_50EFS; B) F<sub>A</sub>\_75EFS .**

Na Figura 50 apresentam-se os valores de resistência à compressão das formulações contendo os diferentes subprodutos e resíduos, após um período de hidratação de 48 h. Este período de tempo foi selecionado considerando o objetivo principal deste projeto, ou seja, o desenvolvimento de uma argamassa de presa rápida.



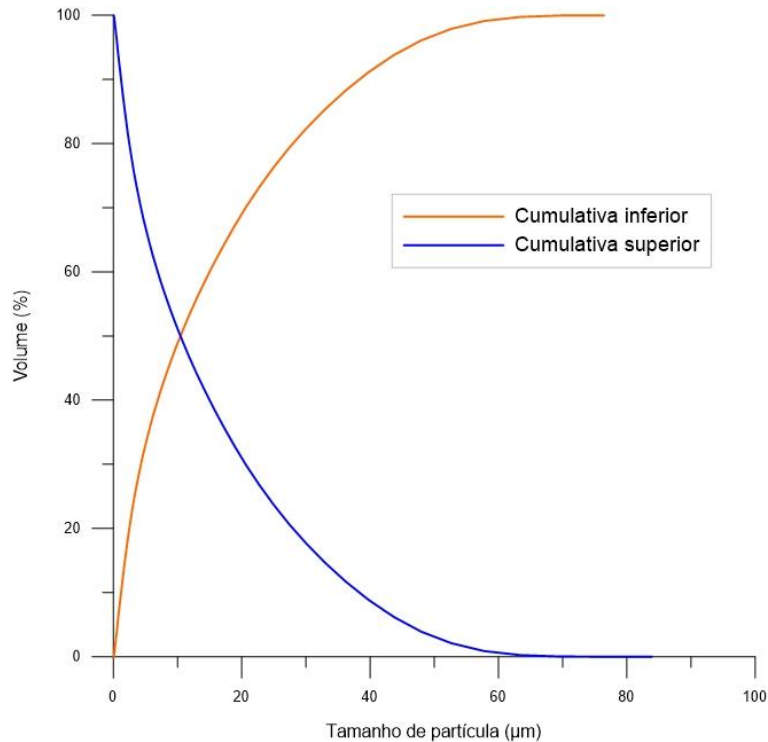
**Figura 50- Resistência à compressão das formulações testadas após 48h de hidratação.**

De uma forma geral observa-se a diminuição da resistência com a substituição de Escória 1 – GGBFS pelos diferentes subprodutos, previsivelmente menos reativos do que a Escória 1 – GGBFS, especialmente preparada para esta tipologia de produto. Ainda assim, os resultados mostram a possibilidade de substituição de 25% deste subproduto importando de França por subprodutos (por exemplo: CCS e CTB) e mesmo por resíduos (EFS e RUS) sem perda significativa da resistência mecânica, que se mantém acima dos 5 MPa, valor considerado aceitável pela Weber. Verifica-se também um decréscimo mais acentuado com EFS, apesar de se tratar de uma escória, contudo salienta-se que a granulometria da EFS não é idêntica à da Escória 1 – GGBFS, o que pode influenciar os resultados.

A utilização de 25% de cinza CTB permite obter resistências semelhantes às obtidas utilizando apenas Escória 1 – GGBFS, contudo incorporações superiores levam a um decréscimo significativo da resistência à compressão.

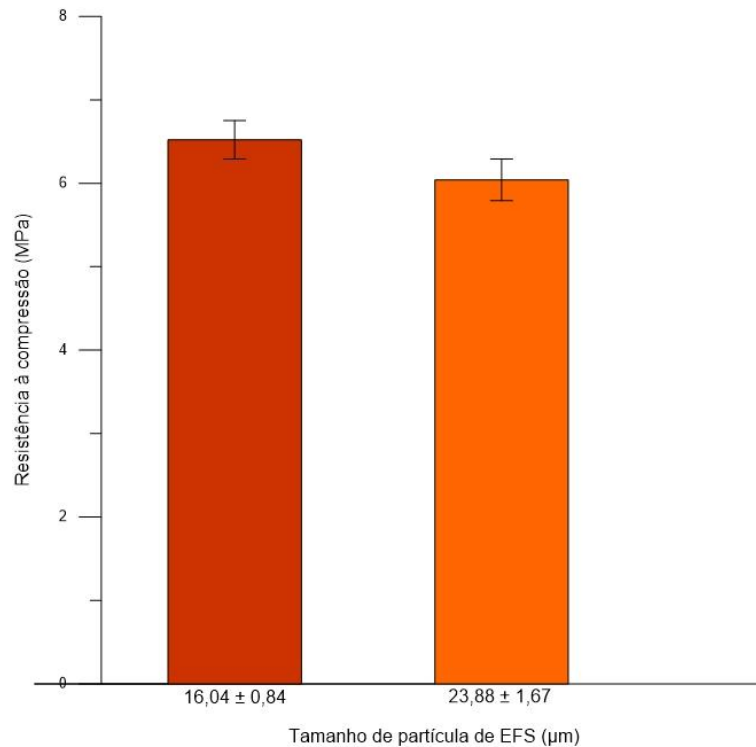
#### 4.2.4 Ajuste de granulometria da escória EFS

Apesar de ter composição química muito diferente da Escória 1 – GGBFS, era expectável que o uso de outra escória pudesse gerar amostras com resistência comparável. Por isso, a escória EFS foi crivada a 45  $\mu\text{m}$  e utilizada apenas a fração inferior (tamanho médio de partícula =  $16,04 \pm 0,84 \mu\text{m}$ ), cuja distribuição é apresentada na Figura 51.



**Figura 51- Distribuição granulométrica das partículas de EFS crivadas.**

A Figura 52 mostra os valores da resistência à compressão destas amostras, conjuntamente com o valor obtido anteriormente (sem crivagem). Os valores graficamente representados estão compilados na Tabela A4.



**Figura 52- Resistência à compressão dos provetes de FA\_25EFS, com diferente granulometria de EFS, após 48 h.**

Comprova-se o efeito positivo da utilização de uma fração mais fina de escória. A escória EFS é sobretudo rica em sílica e possui reduzida quantidade de cal. Além disso, o seu caráter amorfo é muito menos acentuado comparativamente com a Escória 1 – GGBFS, o que pode explicar os menores valores de resistência à compressão atingidos (6,5 MPa vs 8,3 MPa). De qualquer das formas e apesar das limitações identificadas, esta composição apresenta potencial porque supera a resistência mínima necessária para este tipo de produto, e permite a incorporação de 25% de um resíduo atualmente depositado em aterro.

### 4.3 Estudo preliminar de viabilidade

Do ponto de vista técnico, os resultados laboratoriais sugerem a possibilidade de transposição deste processo para um contexto industrial, contudo os desafios associados a esta transição precisam de ser validados. Está prevista a realização de ensaios à escala industrial que prevê a calcinação de 120 toneladas

de LAA que serão posteriormente usadas pela Weber para a preparação de argamassas em contexto real.

As questões legais foram sendo regularizadas em paralelo com a realização deste trabalho, ficando cada empresa responsável por garantir o seu enquadramento legal.

A perda de massa resultante das calcinações é essencial para o estudo de viabilidade económica do processo. A Tabela 24 mostra que durante a calcinação realizada em forno laboratorial existe uma perda de 52% de massa das LAA. Contudo, salienta-se que este valor pode divergir do valor obtido em condições industriais, visto que a nível industrial se utilizará um forno rotativo que irá permitir uma maior homogeneidade da temperatura durante a calcinação, o que poderá permitir a redução do ciclo térmico.

**Tabela 24- Perda de massa durante o processo de calcinação.**

<b>Escala da calcinação</b>	<b>Perda de massa (%) <sup>2</sup></b>
<b>Laboratorial</b>	52

A determinação da perda de massa durante a calcinação, juntamente com a quantidade de material calcinado introduzido na formulação do ligante, são fatores a ter em consideração. Só assim é possível determinar a quantidade de LAA a inserir, para que a massa pós-calcinação seja suficiente para a Weber garantir um stock capaz de suprir todas as necessidades do mercado durante um determinado período de tempo.

Desta forma, todas as atividades necessárias para a realização do ensaio industrial foram orçamentadas, tendo sido feita a divisão de todas as etapas em três grupos principais, apresentados na Tabela 25.

---

<sup>2</sup> O valor apresentado para a escala laboratorial é a média da perda de massa das várias calcinações realizadas para obter 1 kg de LAA calcinada.

**Tabela 25- Etapas do ensaio industrial e respetivo orçamento.**

<b>Etapa</b>	<b>Descrição</b>	<b>Orçamento (€/ton)</b>
<b>Transporte (e armazenamento)</b>	Da Extrusal para Vagos	7,33
	De Vagos para a Leca	12,50
	Da Leca para a Felmica	15,00
	Da Felmica para a Weber	8,00
<b>Calcinação</b>	Calcinação (e licenças) na Leca	25,00
<b>Moagem</b>	Serviço de micronização e embalagem em Big Bag	75,00

É assumida uma perda de 30% no transporte e armazenamento no segmento Extrusal – Vagos – Leca, o que elevará o custo desta etapa de 19,83 €/ton para 25,78 €/ton, perfazendo um custo total de 48,78 €/ton com transportes. O mesmo pensamento é aplicado à moagem, admitindo-se uma perda de 10%, assumindo-se um custo final de 82,50 €/ton para esta etapa. O custo total previsto para o ensaio industrial é de 156,28 €/ton.

Assim, do ponto de vista económico, a realização deste processo apresenta um custo ligeiramente superior ao pretendido. Ainda assim, a Weber assume a diferença face ao potencial da LAA como catalisadora da hidratação da Escória 1 – GGBFS. Nota referir que ainda há alguma margem negocial, podendo os custos serem inferiores aos valores agora orçamentados, e as perdas verificadas no Transporte e armazenamento serem inferiores àquelas agora estimadas.

## 5. Conclusões

Da realização deste trabalho foi possível otimizar a formulação de um ligante ecológico ( $F_A$ ) que apresenta potencial para utilização como cimento-cola ou para rebocos. Num segundo momento, foi possível utilizar quatro subprodutos/resíduos portugueses em substituição parcial da Escória 1 – GGBFS, com potenciais vantagens económicas e ambientais.

A otimização do ligante  $F_A$ , envolve a utilização de lama de anodização de alumínio calcinada como acelerador/catalisador do processo de hidratação. Quando sujeito a ensaios de compressão, este ligante apresenta uma resistência de 8,0 MPa após 48 h e 20,8 MPa após 28 dias. A formação de etringite parece ser responsável pelo endurecimento das amostras.

Uma segunda fase do trabalho envolveu a utilização de subprodutos/resíduos nacionais, nomeadamente cinzas de queima de carvão (CCS), cinzas de queima de biomassa (CTB), escória de fundição de ferro (EFS) e refratário usado na fundição de ferro (RUS), em substituição da Escória 1 – GGBFS na formulação anterior (otimizada).

Até 25% de substituição, todos os subprodutos geram ligantes com resistência aceitável ( $> 5$  MPa). As cinzas CTB foram o resíduo utilizado que permitiu obter maior resistência mecânica, e por isso sugere-se como trabalho futuro a realização de estudos mais aprofundados. Globalmente, o uso de CCS parece garantir um comportamento mais consistente, com menor decréscimo da resistência quando se utilizam maiores percentagens de subprodutos ou resíduos nas formulações.

Em suma, com este trabalho foi otimizada a formulação de um ligante ecológico de presa rápida para argamassas, cimentos-cola e para rebocos, e feito um estudo preliminar de viabilidade técnica, legal e económica da calcinação e moagem à dimensão industrial. Foi ainda possível demonstrar a possibilidade de substituição parcial de um dos constituintes do ligante ecológico (escórias importadas) por subprodutos/resíduos gerados em Portugal, conseguindo-se assim



valorizar um subproduto português e, muito possivelmente diminuir os custos das matérias-primas necessárias para a produção do ligante.

O estudo de viabilidade preliminar realizado ao longo deste trabalho sugere que o processo industrial de preparação da lama de anodização de alumínio é exequível.

O ligante ecológico F<sub>A</sub> está otimizado e aguarda o ensaio industrial antes de se iniciar a sua produção. Assim, como trabalho futuro, sugere-se o aprofundar do estudo da substituição parcial de Escória 1 – GGBFS por um dos subprodutos/resíduos testados neste trabalho, com a realização de testes adicionais, bem como a utilização de diferentes subprodutos e resíduos em simultâneo. Sugere-se também o estudo das propriedades magnéticas conferidas ao ligante pela introdução de escórias de fundição de ferro, procurado potenciar essas mesmas propriedades de forma a introduzir um novo e diferenciado produto no mercado.

## Referências

- [1] The World Bank, “Population estimates and projections,” *DataBank/ Population estimates and projections*, 2018. [Online]. Available: [https://databank.worldbank.org/data/reports.aspx?source=Health Nutrition and Population Statistics: Population estimates and projections#](https://databank.worldbank.org/data/reports.aspx?source=Health+Nutrition+and+Population+Statistics:Population+estimates+and+projections#). [Accessed: 27-Dec-2018].
- [2] U.S. Geological Survey, “MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2018,” Virginia, 2018.
- [3] R. M. Andrew, “Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production,” *Earth Syst. Sci. Data*, pp. 1–52, 2017.
- [4] A. Gruskovnjak *et al.*, “Hydration mechanisms of super sulphated slag cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, pp. 983–992, 2008.
- [5] EMO - European Mortar Industry Organisation, “EMO | Did you know...,” 2013. [Online]. Available: <http://www.euromortar.com/product-range/did-you-know/>. [Accessed: 27-Nov-2018].
- [6] W. F. Smith, *Principles of Materials Science and Engineering*, 3rd ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1996.
- [7] B. Vigon, T. Brunetti, V. Gadkari, S. Butner, and J. Engel-Cox, “Substudy 9: Industrial Ecology in the Cement Industry,” 2002.
- [8] J. de S. Coutinho, “Materiais de Construção 2: Apoio às aulas práticas,” Porto, 2002.
- [9] A. P. F. Pinto, A. Gomes, and J. B. Pinto, “Argamassas,” 2006.
- [10] EMO - European Mortar Industry Organisation, “What is mortar?,” 2013. [Online]. Available: <http://www.euromortar.com/product-range/mortar/>. [Accessed: 27-Nov-2018].
- [11] J. de S. Coutinho, “Materiais de Construção 2: 1ª PARTE – LIGANTES E CALDAS,” 2006.
- [12] T. C. Liu and J. Chuan Chern, “Sustainable concrete technology for the 21 th

- century,” *3rd ACF Int. Conf. ACF/VCA 2008*, pp. 1168–1174, 2008.
- [13] A. de S. Coutinho, *Fabrico e propriedades do betão - volume I*, 3rd ed. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1997.
- [14] P. F. Linhares, “Avaliação de ligantes minerais em argamassas-cola,” Universidade de Aveiro. Relatório de estágio, 2011.
- [15] H. M. da C. Paiva, L. M. Silva, J. A. Labrincha, and V. M. Ferreira, “Caracterização Reológica de Argamassas,” 2005.
- [16] Weber, “Materiais - Conceitos e Definições Gerais,” 2018. [Online]. Available: <https://www.weber.com.pt/argamassas-tecnicas/import/apoio-ao-projecto/conceitos-e-definicoes-gerais/materiais.html>. [Accessed: 29-Nov-2018].
- [17] C. E. de Normalization, “NP EN 12004:2008 - Adhesives for tiles – Requirements, evaluation of conformity, classification and designation.” 2008.
- [18] A. C. M. Lourenço, “Desenvolvimento de argamassas de colagem com teor de cimento reduzido,” Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado, 2014.
- [19] I. P. da Qualidade, “NP EN 197-1:2001 – Cimento – Parte 1: Composição, especificação e critérios de conformidade para cimentos correntes.” .
- [20] S. C. G. de Oliveira, “Desenvolvimento de métodos expeditos de caracterização de argamassas de construção de um fabricante do mercado português,” Universidade de Aveiro. Relatório de estágio, 2008.
- [21] U. B. of Reclamation, *Concrete Manual*, 8th ed. Denver, 1975.
- [22] R. H. Bogue, *The chemistry of Portland cement*. Nova Iorque, 1947.
- [23] A. R. L. Gomes, “Ativação de escória metalúrgica pela adição de fontes secundárias de alumina,” Universidade de Aveiro. Projeto de Mestrado, 2018.
- [24] M. Collepardi, “A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete.”

- [25] P. M. Carmona-Quiroga and M. T. Blanco-Varela, "Ettringite decomposition in the presence of barium carbonate," *Cem. Concr. Res.*, vol. 52, pp. 140–148, 2013.
- [26] S. Luo, M. Liu, L. Yang, and J. Chang, "Effects of drying techniques on the crystal structure and morphology of ettringite," *Constr. Build. Mater.*, vol. 195, pp. 305–311, 2019.
- [27] H. Nguyen *et al.*, "Byproduct-based ettringite binder – A synergy between ladle slag and gypsum," *Constr. Build. Mater.*, vol. 197, pp. 143–151, 2019.
- [28] P. K. Mehta and P. J. M. Monteiro, *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*, 3rd ed. McGraw-Hill, 1996.
- [29] A. Gomes, A. P. F. Pinto, and J. B. Pinto, "Materiais de Construção: Cimento Portland e Adições," Lisboa, 2013.
- [30] A. M. Neville, *Properties of Concrete*, 5th ed. Londres, 2011.
- [31] P. L. Domone, "Concrete - Constituent materials of concrete," in *Construction Materials; Their Nature and behaviour*, J. M. Illston, Ed. E&FN Spon, 1994.
- [32] F. Puertas *et al.*, "Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 30, no. 9, pp. 798–805, 2008.
- [33] G. Haubert, "Eco-efficiency of Portland cement concrete," in *Eco-efficient concrete*, Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [34] P. C. Aïtcin, "Supplementary cementitious materials and blended cements," in *Science and Technology of Concrete Admixtures*, Woodhead Publishing, 2016, pp. 53–73.
- [35] M. J. Wolf, "Relatório de Estágio curricular III," Aveiro, 2018.
- [36] M. J. Wolf, "Relatório de Estágio curricular IV," Aveiro, 2018.
- [37] Q. Wang, P. Yan, and G. Mi, "Effect of blended steel slag-GBFS mineral admixture on hydration and strength of cement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 35, pp. 8–14, 2012.

- [38] W. Xuequan, Z. Hong, H. Xinkai, and L. Husen, "Study on steel slag and fly ash composite Portland cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 1103–1106, 1999.
- [39] Y. Jiang, T.-C. Ling, C. Shi, and S.-Y. Pan, "Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete—A review," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 136, pp. 187–197, Sep. 2018.
- [40] B. Das, S. Prakash, P. S. R. Reddy, and V. N. Misra, "An overview of utilization of slag and sludge from steel industries," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 50, pp. 40–57, 2007.
- [41] C. Meyer, "The greening of the concrete industry," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 31, pp. 601–605, 2009.
- [42] S. J. Barnett, M. N. Soutsos, S. G. Millard, and J. H. Bungey, "Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies," *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 3, pp. 434–440, Mar. 2006.
- [43] E. B. da Costa, E. D. Rodríguez, S. A. Bernal, J. L. Provis, L. A. Gobbo, and A. P. Kirchheim, "Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge," *Constr. Build. Mater.*, vol. 122, pp. 373–383, 2016.
- [44] F. R. Pereira, A. F. Nunes, A. M. Segadães, and J. A. Labrincha, "Refractory Formulations Made of Different Wastes and Natural Sub-Products," *Key Eng. Mater. Vols*, vol. 264–268, pp. 1743–1746, 2004.
- [45] E. B. da Costa, "Aproveitamento do resíduo de anodização de alumínio na produção de cimento sulfoaluminato de cálcio belítico," Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado, 2013.
- [46] M. N. Sartor, "Utilização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos," Universidade Federal de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado, 2006.
- [47] F. R. Pereira, "Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa

mineral composições cerâmicas e cimentíceas,” Universidade de Aveiro. Tese de Doutoramento, 2006.

- [48] J. Ferreira and S. Olhero, “Al-rich sludge treatments towards recycling,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, no. 13, pp. 2243–2249, Dec. 2002.
- [49] Júlio de Jesus consultores, “Projeto da central, a biomassa de 10 MW, em Corga de Fradelos, Vila Nova de Famalicão - Estudo de impacte ambiental,” 2016.
- [50] R. Rajamma, R. J. Ball, L. A. C. Tarelho, G. C. Allen, J. A. Labrincha, and V. M. Ferreira, “Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 2–3, pp. 1049–1060, Dec. 2009.
- [51] R. M. Novais, J. Carvalheiras, L. Senff, and J. A. Labrincha, “Upcycling unexplored dregs and biomass fly ash from the paper and pulp industry in the production of eco-friendly geopolymer mortars: A preliminary assessment,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 184, pp. 464–472, 2018.
- [52] M. Saeli, R. M. Novais, M. P. Seabra, and J. A. Labrincha, “Green geopolymeric concrete using grits for applications in construction,” *Mater. Lett.*, vol. 233, pp. 94–97, 2018.
- [53] A. De Rossi *et al.*, “Waste-based geopolymeric mortars with very high moisture buffering capacity,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 191, pp. 39–46, 2018.
- [54] R. M. Novais, J. Carvalheiras, D. M. Tobaldi, M. P. Seabra, R. C. Pullar, and J. A. Labrincha, “Synthesis of porous biomass fly ash-based geopolymer spheres for efficient removal of methylene blue from wastewaters,” *J. Clean. Prod.*, vol. 207, pp. 350–362, 2019.
- [55] R. M. Novais, G. Ascensão, D. M. Tobaldi, M. P. Seabra, and J. A. Labrincha, “Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters,” *J. Clean. Prod.*, vol. 171, pp. 783–794, 2018.
- [56] A. De Rossi *et al.*, “In-situ synthesis of zeolites by geopolymerization of biomass fly ash and metakaolin,” *Mater. Lett.*, vol. 236, pp. 644–648, 2019.

- [57] T. C. Esteves, R. Rajamma, D. Soares, A. S. Silva, V. M. Ferreira, and J. A. Labrincha, "Use of biomass fly ash for mitigation of alkali-silica reaction of cement mortars," *Constr. Build. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 687–693, 2012.
- [58] REN - Redes Energéticas Nacionais, "Centrais Termoeléctricas," *Informação Sobre a Rede Nacional de Transporte*, 2012. [Online]. Available: <http://www.centrodeinformacao.ren.pt/PT/InformacaoTecnica/Paginas/CentraisTermoelectricas.aspx>. [Accessed: 28-May-2019].
- [59] EDP, "Declaração Ambiental Central Termoelétrica de Sines," 2017.
- [60] ASTM, *ASTM C618-12, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*. 2012.
- [61] R. S. Blissett and N. A. Rowson, "A review of the multi-component utilisation of coal fly ash," *Fuel*, vol. 97, pp. 1–23, Jul. 2012.
- [62] Associação Portuguesa de Fundição, "Números do Setor - Associação Portuguesa de Fundição," 2018. [Online]. Available: <https://apf.com.pt/numeros-do-setor/>. [Accessed: 28-May-2019].
- [63] W. D. Callister Jr, *Materials science and engineering: an introduction*, 4th ed. John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [64] A. de S. Coutinho, *Fabrico e propriedades do betão - volume II*, 3rd ed. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1997.
- [65] J. Vieira, "Funcionalização de argamassas para controlo das condições ambiente," Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado, 2012.
- [66] G. C. Bye, *Portland Cement: Composition, Production and Properties*. Oxford: Pergamon, 1983.
- [67] Agência Portuguesa do Ambiente, *Guia de Classificação de Resíduos*. 2017.
- [68] Agência Portuguesa do Ambiente, "Operações de eliminação / valorização de resíduos," [www.apambiente.pt](http://www.apambiente.pt), 2019. [Online]. Available: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=254&sub3ref=1389>. [Accessed: 20-May-2019].

- [69] E. Sakai, Y. Nikaido, T. Itoh, and M. Daimon, "Ettringite formation and microstructure of rapid hardening cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1669–1673, Sep. 2004.
- [70] R. M. Novais, L. H. Buruberry, M. P. Seabra, and J. A. Labrincha, "Novel porous fly-ash containing geopolymer monoliths for lead adsorption from wastewaters," *J. Hazard. Mater.*, vol. 318, pp. 631–640, Nov. 2016.
- [71] J. M. Pérez, J. M. Rincón, and M. Romero, "Effect of moulding pressure on microstructure and technological properties of porcelain stoneware," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 317–325, 2012.
- [72] meteoblue, "Arquivo meteorológico Aveiro - Maio," 2019. [Online]. Available: [https://www.meteoblue.com/pt/tempo/historyclimate/weatherarchive/aveiro\\_portugal\\_2742611](https://www.meteoblue.com/pt/tempo/historyclimate/weatherarchive/aveiro_portugal_2742611). [Accessed: 03-Jul-2019].
- [73] Nações Unidas, "Relatório das Nações Unidas estima que a população mundial alcance os 9,6 mil milhões em 2050," 2018. [Online]. Available: <https://www.unric.org/pt/actualidade/31160-relatorio-das-nacoes-unidas-estima-que-a-populacao-mundial-alcance-os-96-mil-milhoes-em-2050->. [Accessed: 15-Nov-2018].
- [74] P. C. Aïtcin, "Portland cement," in *Science and Technology of Concrete Admixtures*, Elsevier Ltd, 2015, pp. 27–51.



## Anexos

### Anexos A – Ensaio de compressão das réplicas $F_A$ e B4

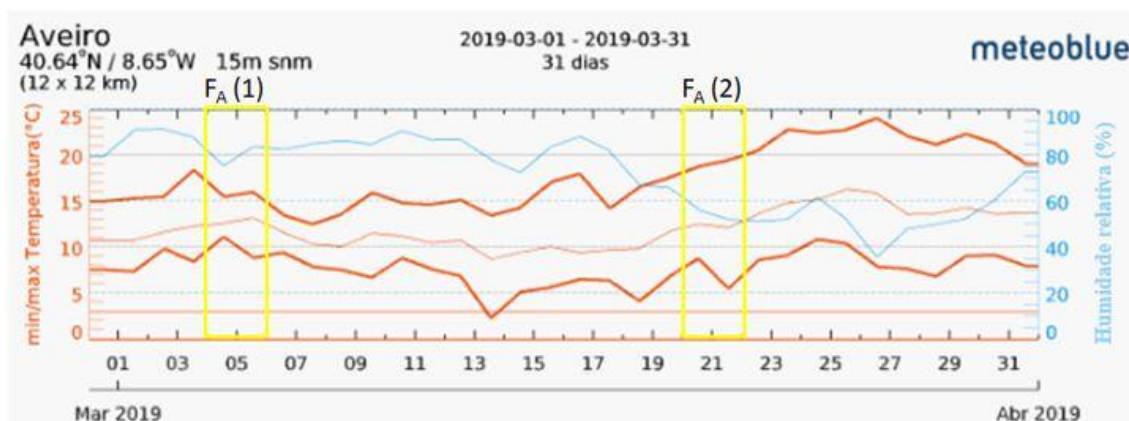


Figura A1- Dados meteorológicos do mês de março de 2019, em Aveiro (adaptado de [72]).

Tabela A1- Valores médios de resistência à compressão das réplicas de FA e B4, utilizadas na Figura 44.

Identificação	$R_c$ média (MPa)	Desvio-padrão (MPa)
B4 (1)	2,21	0,18
B4 (2)	1,32	0,42
FA (1)	6,27	0,11
FA (2)	8,25	0,69

## Anexos B – Ensaio de compressão normativo

Tabela A2- Valores médios obtidos do ensaio de compressão normativo, e representados na Figura 47.

Identificação	R <sub>c</sub> média (MPa)	Desvio-padrão (MPa)	Tempo médio para a rutura (s)
<b>1 dia</b>	2,08	0,19	< 30
<b>2 dias</b>	7,95	0,54	68
<b>3 dias</b>	12,01	0,66	57
<b>7 dias</b>	14,47	0,44	45
<b>28 dias</b>	20,75	1,15	60

## Anexos C – Substituição parcial da Escória 1 – GGBFS por subprodutos ou resíduos industriais produzidos em Portugal

Tabela A3- Valores médios dos resultados obtidos no ensaio de compressão às formulações com subprodutos, representados na Figura 50.

Identificação		R <sub>c</sub> média (MPa)	Desvio-padrão (MPa)
<b>FA</b>		8,25	0,69
<b>25 %</b>	CCS	6,92	0,16
	CTB	8,33	1,78
	EFS	6,04	0,25
	RUS	7,26	0,39
<b>50%</b>	CCS	5,56	0,42
	CTB	4,64	0,36
	EFS	4,65	0,05
	RUS	5,17	0,09
<b>75%</b>	CCS	4,27	0,25
	CTB	2,69	0,16
	EFS	3,13	0,33
	RUS	4,06	0,22

**Tabela A4- Valores médios da resistência mecânica da formulação com EFS crivadas (45 µm) (Figura 52).**

<b>Identificação</b>	<b>Tamanho média de partícula (µm)</b>	<b>R<sub>c</sub> média (MPa)</b>	<b>Desvio-padrão (MPa)</b>
<b>FA_25EFS</b>	16,04 ± 0,84	6,52	0,23
	23,88 ± 1,67	6,04	0,25