

Hidratação na idade inicial de cimentos contendo ye'elimita (YCC) produzidos com catalisador gasto (SFCC)

Early age hydration of cements containing ye'elimita (YCC) produced with spent catalyst (SFCC)

Samile Raiza Carvalho Matos 

José da Silva Andrade Neto 

Paulo Ricardo de Matos 

Ana Paula Kirchheim 

Jardel Pereira Gonçalves 

Resumo

Diante dos impactos ambientais associados à produção do cimento Portland convencional, o estudo de cimentos especiais de reduzido impacto ambiental tem sido uma tendência. Neste contexto, os cimentos contendo ye'elimita (YCC) se destacam devido à baixa emissão de CO₂. Apesar das vantagens ambientais, a alta demanda por alumínio limita economicamente a produção destes cimentos. Uma alternativa para viabilizar a sua produção é o uso de matérias-primas residuais como fonte de Al₂O₃, a exemplo do SFCC (catalisador gasto do craqueamento catalítico de leito fluidizado). Diante disso, este trabalho tem como objetivo avaliar a hidratação na idade inicial de cimentos YCC produzidos a partir do coprocessamento do SFCC. Para isso, foram produzidos seis clínqueres com diferentes teores de ye'elimita, com e sem SFCC. Estes foram caracterizados por DRX/Rietveld. As pastas foram avaliadas por TG/DTG e DRX/Rietveld para compreender o mecanismo de hidratação em idade inicial destes cimentos. Foi possível sintetizar as principais fases dos YCC, nos clínqueres com e sem SFCC. Além disso, na idade avaliada, as pastas com e sem SFCC apresentaram composição de fases comparáveis indicando o potencial de coprocessamento do SFCC neste tipo de cimento.

Palavras-chave: Cimento cálcio sulfoaluminato. Resíduo. Catalisador gasto. Clínquer.

Abstract

Given the environmental impacts associated with the production of conventional Portland cement, the study of special cements with reduced environmental impact has been a trend. In this context, cements containing ye'elimita (YCC) stand out due to their low CO₂ emissions. Despite the environmental advantages, the high demand for aluminum economically limits the production of these cements. An alternative to making its production feasible is using residual raw materials as a source of Al₂O₃, such as SFCC (spent fluidized catalytic cracking). In view of this, this work aims to evaluate hydration at the initial age of cements. For this, six clinkers were produced with different ye'elimita contents, with and without SFCC. These were characterized by XRD/Rietveld. The pastes were evaluated by TG/DTG and XRD/Rietveld to understand the hydration mechanism on the third day of these cements. It was possible to synthesize the main phases of YCC, in clinkers with and without SFCC. In addition, at the age evaluated, the pastes with and without SFCC presented comparable phase composition, indicating the potential for co-processing this residue.

Keywords: Calcium sulfoaluminate cement. Waste. Spent catalyst cracking. Clinker.

¹Samile Raiza Carvalho Matos

¹Universidade Federal do Sul da Bahia
Teixeira de Freitas - BA - Brasil

²José da Silva Andrade Neto

²Universidade do Estado de Santa
Catarina
Laguna - SC - Brasil

³Paulo Ricardo de Matos

³Universidade do Estado de Santa
Catarina
Joinville - SC - Brasil

⁴Ana Paula Kirchheim

⁴Universidade Federal do Rio Grande do
Sul
Porto Alegre - RS - Brasil

⁵Jardel Pereira Gonçalves

⁵Universidade Federal da Bahia
Salvador - BA - Brasil

Recebido em 31/03/23

Aceito em 04/07/23

Introdução

A produção global de cimento Portland convencional (CP) é responsável pela emissão de 3,5 Gt de CO₂ anualmente (Stefanoiu, 2022). No Brasil, estima-se a emissão anual de 50 milhões de toneladas de CO₂ decorrentes da produção de 55 milhões de toneladas de cimento Portland (CIMENTO.ORG, 2020). Uma das propostas para mitigar este problema é o uso de novos aglomerantes com baixo impacto ambiental (Gartner; Sui, 2018; Scrivener; John; Gartner, 2018). Nesse sentido, os cimentos contendo ye'elimita (*Ye'elimita containing cements* – YCC) se destacam, pois, sua produção emite em média 30% menos CO₂ do que a produção do CP (Ben Haha; Winnefeld; Pisch, 2019; Hanein; Galvez-Martos; Bannerman, 2018). Isso se deve principalmente pela mineralogia destes cimentos que demandam baixa temperatura de queima, em torno de 1250 °C, e menor consumo de carbonato de cálcio para produção das fases do clínquer (Hanein; Galvez-Martos; Bannerman, 2018).

As fases mais comuns dos YCC são sulfoaluminato tetracálcico (C₄A₃S¹), também chamada de “ye'elimita”, silicato dicálcico (C₂S), ferroaluminato tetracálcico (C₄AF) e sulfato de cálcio (C³S). Também podem estar presentes fases minoritárias, dependendo da composição química das matérias-primas. Nestes cimentos, a fase protagonista é a ye'elimita por ser responsável pela resistência e alto grau de hidratação nas primeiras idades (Ben Haha; Winnefeld; Pisch, 2019; Bullerjahn *et al.*, 2019; Zajac *et al.*, 2019).

Apesar das vantagens ambientais, a alta demanda por alumínio ainda restringe economicamente a produção destes cimentos (Tao *et al.*, 2023). Isto se deve ao alto custo da bauxita, fonte suplementar deste elemento. Uma estratégia para viabilizar esta produção é o uso de resíduos industriais ricos em alumínio como matéria-prima na síntese dos clínqueres (Chen; Juenger, 2012). Alguns exemplos de resíduos que já foram avaliados para este fim são cinzas volantes (Koga; Albert; Nogueira, 2020), lodos ricos em Al (Costa *et al.*, 2016; Luz *et al.*, 2009) e lama de vermelha (Nabila Bouha; Kacimi; De La Torre, 2022). Como o uso de resíduos depende da disponibilidade regional, quanto mais resíduos avaliados maior a possibilidade de a indústria avaliar seu uso.

Neste sentido, o catalizador gasto do craqueamento catalítico de leito fluidizado (*spent fluidized catalytic cracking* – SFCC), resíduo das refinarias de petróleo, se destaca pelo alto teor de alumínio. Estima-se que anualmente 700 a 900 mil toneladas de SFCC sejam descartadas em todo o mundo (Maidel; Ponte; Ponte, 2019). Devido ao grande volume gerado e ao alto custo de disposição em aterros industriais, a gestão do SFCC tem sido um grande desafio para as refinarias (Oliveira *et al.*, 2022).

Diante dos problemas ambientais do descarte do SFCC e da demanda por cimento ecoeficiente, este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento nas primeiras idades de cimentos contendo ye'elimita sintetizados com SFCC. Para isso, foram produzidos 6 cimentos com diferentes composições para variar os teores das principais fases (ye'elimita e belita). Esses cimentos foram caracterizados e o processo de hidratação foi acompanhado por DRX e testes TG/DTG no terceiro dia de hidratação.

Metódo

Materiais

Para a síntese dos clínqueres foi utilizado o resíduo do craqueamento catalítico de leito fluidizado (SFCC), coletado em uma refinaria brasileira, e reagentes de pureza analítica (P.A.): óxido de silício (SiO₂), óxido de ferro (Fe₂O₃), óxido de alumínio (Al₂O₃), carbonato de cálcio, e sulfato de cálcio (CaSO₄·2H₂O). A composição química em óxidos dessas matérias-primas é apresentada na Tabela 1.

Estes valores foram obtidos através do método de fluorescência de raios-X (FRX) utilizando o equipamento Modelo S8 Tiger da Bruker. Para este ensaio, foram moldadas pastilhas de 34 mm de diâmetro com as amostras em pó prensado a 150 N com auxílio de prensa mecânica. Os teores obtidos por FRX foram corrigidos pelo índice de perda ao fogo (PF), para considerar os teores de carbono, oxigênio e hidrogênio que não são detectados pelo equipamento. Para a determinação da PF, as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 1000 °C, em atmosfera oxidante, conforme D7348 (ASTM, 2013).

A análise mineralógica do SFCC apresentada na Figura 1, revela que este resíduo possui baixa cristalinidade, confirmando o que observado por outros autores como (Santos *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2014, 2016). Foram identificados picos referentes às fases zeólita Y e zeólita ZSM-5 e um halo que indica a presença de alumina (Al₂O₃).

¹S=(SO₄)²⁻

Formulação dos clínqueres e cimentos

A formulação dos clínqueres foi realizada a partir do método de Bogue modificado para cimentos YCC, utilizando as Equações 1 a 5, propostas por Majling *et al.* (1993) e adotadas por Chen e Juenger (2012), Costa *et al.* (2016) e Rungchet *et al.* (2017).

$$C_4AF = 3.043(Fe_2O_3) \quad \text{Eq. 1}$$

$$C_4A_3\bar{S} = 1.995(Al_2O_3) - 1.273(Fe_2O_3) \quad \text{Eq. 2}$$

$$C_2S = 2.867(SiO_2) \quad \text{Eq. 3}$$

$$C\bar{S} = 1.700(SO_3) - 0.445(Al_2O_3) + 0.284(Fe_2O_3) \quad \text{Eq. 4}$$

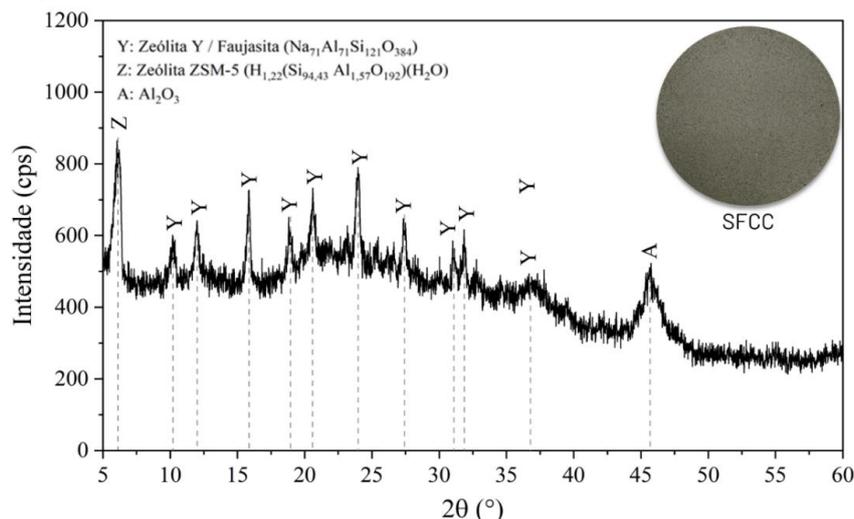
$$C = 1.000(CaO) - 1.867(SiO_2) - 1.045(Fe_2O_3) - 0.550(Al_2O_3) - 0.700(SO_3) \quad \text{Eq. 5}$$

Tabela 1 - Composição química dos materiais utilizados (% massa, Fluorescência de Raio-X)

Composição (%)	Matérias-primas					
	CaSO ₄ (PA)	SiO ₂ (PA)	Fe ₂ O ₃ (PA)	Al ₂ O ₃ (PA)	CaCO ₃ (PA)	SFCC
SiO ₂	1,45	92,91	0,19	0,14	0,18	46,91
Al ₂ O ₃	0,48	1,54	0,10	97,94	0,02	44,00
Fe ₂ O ₃	0,28	0,05	96,10	0,03	0,02	1,29
SO ₃	40,59	0,00	0,72	0,07	0,05	0,13
CaO	35,38	0,00	0,02	0,18	57,38	0,16
MgO	0,23	0,00	0,00	0,00	0,30	0,05
TiO ₂	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46
P ₂ O ₅	0,02	0,00	0,02	0,00	0,07	0,30
Na ₂ O	0,00	0,00	0,11	0,45	0,03	0,58
K ₂ O	0,12	0,00	0,00	0,00	0,01	0,11
La ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,95
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,76
NiO	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,88
MnO	0,02	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00
Outros	0,16	0,18	0,22	0,05	0,33	0,23
PF*	21,24	5,32	2,35	1,14	41,61	0,19

Nota: *perda ao fogo (1000 °C).

Figura 1 - Difratoograma de raios X do SFCC



Para isso, assumiu-se a existência das fases ye'elimita ($C_4A_3\bar{S}$), belita (C_2S), anidrita ($C\bar{S}$), ferroaluminato tetracálcio (C_4AF) e cal livre (C), ao fim do processo de clinquerização e foram fixadas as quantidades desejadas para cada uma dessas fases. Foram definidas três formulações de clínqueres fixando os teores de ye'elimita em 20%, 40% e 60%, identificadas com a nomenclatura Y20, Y40 e Y60, respectivamente, conforme Figura 2. Com esses teores, as equações de Bogue modificadas e a composição em óxidos das matérias primas, foi calculada a proporção das matérias-primas que deveria ser utilizada para sintetizar os clínqueres YCC.

Estas formulações foram escolhidas com o objetivo de avaliar o comportamento do SFCC como matéria-prima na síntese de diferentes configurações de fases. Sendo assim, para cada formulação, foram avaliadas misturas com e sem SFCC, totalizando 6 misturas. As formulações de referência (R) foram produzidas apenas com materiais de pureza analítica para minimizar a ação de elementos contaminantes no processo de clinquerização. A Tabela 2 mostra a composição em óxidos das farinhas, a perda ao fogo calculada e a dosagem das farinhas, calculadas com base na composição de fases definida para os clínqueres (Figura 2), na composição química das matérias primas, e nas equações estequiométricas de Bogue.

O teor de sulfato de cálcio complementar que foi adicionado ao clínquer para a produção do cimento foi determinado por estequiometria com base na composição de fases estabelecida para cada clínquer, utilizando a Equação 6 (Chen; Juenger, 2011, 2012).

$$C\bar{S}_{\text{ótimo}} = \frac{126,45x[0,4461(C_4A_3\bar{S}) + 1,1205(C_4AF) - 1,000(C\bar{S})]}{((100 + 1,2645x[0,4461(C_4A_3\bar{S}) + 1,1205(C_4AF) - 1,000(C\bar{S})])} \quad \text{Eq. 6}$$

Figura 2 - Composição mineralógica teórica formulada para os clínqueres (% massa)

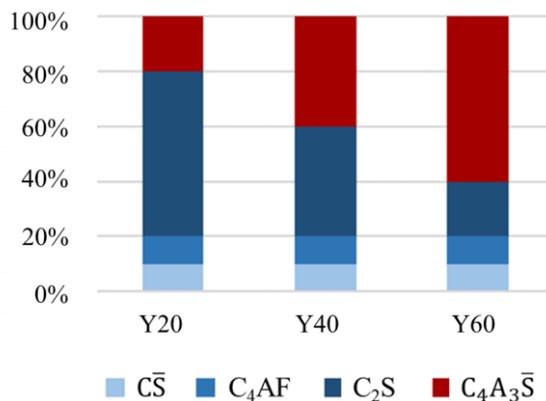


Tabela 2 - Formulação de seis farinhas para a produção dos cimentos YCC

Composição química (%)*	Y20		Y40		Y60	
	R	SFCC	R	SFCC	R	SFCC
SiO ₂	20,94	20,94	13,96	13,96	6,98	6,98
Al ₂ O ₃	12,46	12,12	22,37	22,15	32,17	32,17
Fe ₂ O ₃	3,27	3,26	3,27	3,27	3,27	3,27
SO ₃	8,51	8,50	11,14	11,13	13,77	13,77
CaO	55,18	55,16	49,53	49,50	43,87	43,86
Outros	0,83	2,70	0,80	2,82	0,77	1,78
PF	40,25	39,40	35,49	34,60	30,74	30,31
Matéria-prima	Composição das farinhas (g)					
Sulfato de Cálcio	14,57	14,42	19,78	19,57	25,36	25,24
Óxido de silício	15,60	5,92	10,58	0,00	5,18	0,00
Óxido de Ferro	2,36	2,09	2,43	2,14	2,51	2,36
Óxido de Alumínio	8,44	0,00	16,32	7,00	24,76	20,15
Carbonato de Cálcio	59,03	58,59	50,90	50,48	42,18	42,01
SFCC	0,00	18,98	0,00	20,81	0,00	10,24
C \bar{S} H ₂ **	11,35		19,41		26,12	

Nota: *composição química teórica dos clínqueres com base na composição em óxidos das matérias primas (FRX) e perda ao fogo (PF) das farinhas.

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

Síntese de clínqueres e cimentos

Inicialmente foi realizada a homogeneização das matérias-primas e produção da farinha. Para isso, as matérias-primas foram homogeneizadas por 25 minutos utilizando um moinho de bolas com jarro de porcelana de três litros. Seguindo a proporção de 150g farinha:750g bolas. Após a homogeneização foi adicionada água deionizada até obter uma massa moldável. Em seguida, foram moldados manualmente peletes de aproximadamente 1g, estes foram secos em estufa a 100 ± 5 °C por 24 horas. As queimas foram feitas em forno Mufla de temperatura máxima 1600 °C, marca Jung, seguindo o programa de queima ilustrado na (Figura 3), o mesmo utilizado por outros autores (Costa *et al.*, 2016). Para reduzir a variabilidade entre as amostras com SFCC (.S) e sem SFCC (.R), ambas foram submetidas simultaneamente ao mesmo processo de queima. Com isso, ao final de cada queima foram produzidos aproximadamente 30 g de cada tipo de clínquer. Após a queima, as amostras foram retiradas imediatamente do forno e resfriadas bruscamente com ventilação forçada para evitar a ocorrência de fenômenos de decomposição e instabilidade das fases (Bhatty *et al.*, 2011; Hewlett; Liska, 2019).

Em temperatura ambiente, os clínqueres foram homogeneizados para reduzir uma possível variabilidade decorrente das queimas, e moídos em moinho pulverizador HSM 100 - DIALMÁTICA por 10 min. Em seguida, foi adicionado $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aos clínqueres moídos para a produção dos cimentos. Em um cilindro acrílico, com 8 cm de diâmetro e 10 cm de altura, os clínqueres e os respectivos teores de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram homogeneizados manualmente com movimentos rotatórios durante um minuto para cada sentido. Neste sistema foram adicionadas 4 esferas metálicas com 1 cm de diâmetro para ajudar na homogeneização do clínquer com a gipsita.

Estudo da hidratação

Para compreender o mecanismo de hidratação dos cimentos produzidos foi necessário primeiro caracterizar os clínqueres por difratometria de raios-X (DRX) e quantificação das fases pelo método de Rietveld e em seguida realizar nas pastas a análise termogravimétrica e DRX/Rietveld destes cimentos no terceiro dia de hidratação. Escolheu-se realizar a análise das pastas com três dias de hidratação, pois os cimentos contendo ye'elimita são mais reativos do que os cimentos Portland convencionais e apresentam elevado grau de hidratação já em primeiras idades. Portanto, o estudo da hidratação nesta idade já fornece as informações necessárias para atingirmos o objetivo do trabalho de identificar possíveis variações nos produtos de hidratação dos clínqueres Y20, Y40 e Y60 com e sem SFCC. As técnicas e equipamentos utilizados para estas análises são descritas a seguir.

Figura 3 - Síntese dos clínqueres - à esquerda: programa de queima e peletes antes e imediatamente após a retirada do forno; à direita: imagem dos clínqueres após o resfriamento. R (referência) S (com SFCC)



Termogravimetria (TG)

A TG das pastas foi realizada utilizando o equipamento TGA 2 (Mettler Toledo) com cadinho de alumina. O ensaio foi feito com fluxo de ar e taxa de aquecimento de 20 °C/min até 1.000 °C. A derivada (DTG) foi usado para identificar as faixas de decomposição de fase. Além disso, o teor de água quimicamente ligado (W_B) foi calculado pela Equação 7 (Zea-Garcia *et al.*, 2020).

$$W_B = (W_{B,TGA} \times C_m)(100 - W_{B,TGA})^{-1} \quad \text{Eq. 7}$$

Em que a água combinada após a parada da hidratação ($W_{B,TGA}$) é a perda de massa de 40 °C a 600 °C (Winnefeld; Lothenbach, 2010) em porcentagem em peso da pasta, C_m é o teor de cimento e W_B é o teor total de água.

Difração de raios-X (DRX)

A análise de DRX foi utilizada para identificar a composição mineralógica dos clínqueres e das pastas. O equipamento utilizado foi o D8 Advance (Bruker AXS, Cu K α λ = 0,154 nm a 21 °C, 40 kV e 40 mA). A leitura em 2θ foi realizada de 5 a 65°, com passo de 0,029°/3s e rotação 15 rpm. A base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) foi utilizada na etapa qualitativa de identificação das fases. Após a análise qualitativa, foi realizada a quantificação das fases cristalinas pelo método de Rietveld utilizando o software GSAS II, versão 4300 (Abu; Mohamed; Ahmad, 2014). Os parâmetros refinados foram: fatores de escala de fase, background (polinômio de Chebyshev), erro de deslocamento zero, parâmetros de célula unitária e parâmetro de formato de pico (W). A qualidade do ajuste foi avaliada pelo fator RWp e *Goodness of Fit* (GOF).

Resultados e discussão

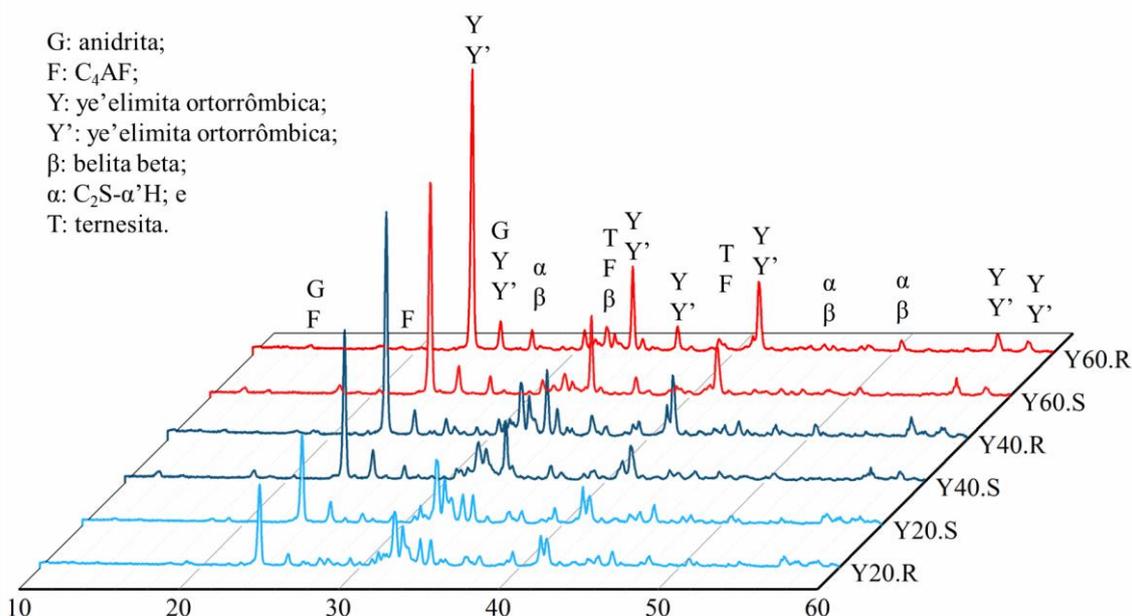
Caracterização dos clínqueres e cimentos

O perfil das curvas com e sem SFCC foram similares, indicando que as principais fases cristalinas dos cimentos foram formadas e, portanto, que é possível sintetizar clínqueres utilizando este resíduo (Figura 4). A intensidade do pico principal da ye'elimita aumentou em função do teor teórico dosado para esses clínqueres, sendo Y60 os de maior intensidade e Y20 os de menor. Isso também foi observado com relação aos picos que correspondem ao C₂S. A Tabela 3 apresenta a composição mineralógica dos clínqueres, Y20, Y40 e Y60 produzidos com e sem o SFCC. Ao somar o teor dos polimorfo das principais fases, ye'elimita e C₂S, nota-se que os valores ficaram próximos da composição teórica dosada (Figura 2). No entanto, foram observadas variações na composição de fases dos clínqueres produzidos com e sem SFCC.

Tabela 3 - Quantificação das fases presentes nos clínqueres YCC Y20, Y40 e Y60 produzidos com e sem SFCC, considerando a fração cristalina

Fase (%massa)	ICSD	Y20.R	Y20.S	Y40.R	Y40.S	Y60.R	Y60.S
Ye'elimita_C - Ca ₄ (AlO ₂) ₆ SO ₄	9560	18,20	14,25	31,15	5,88	44,62	20,69
Ye'elimita_O - Ca ₄ (AlO ₂) ₆ SO ₄	80361	7,08	11,18	15,11	37,61	22,30	46,37
Ye'elimita_{Total}	-	25,28	25,43	46,26	43,50	66,91	67,05
C ₂ S- β (Ca ₂ SiO ₄)	81096	53,30	56,16	34,24	31,28	15,60	15,47
C ₂ S- α 'H (Ca ₂ SiO ₄)	82998	2,57	2,59	3,14	4,11	3,57	2,33
C₂S_{Total}	-	55,87	58,75	37,37	35,39	19,17	17,80
CaSO ₄	28546	2,96	5,14	4,15	7,29	5,46	7,31
C ₄ AF	82967	2,72	2,92	2,17	8,72	3,24	7,59
C ₃ A _{cúbico}	151369	0,54	1,20	0,00	0,84	0,00	0,44
C ₃ A _{ortorrômbico}	100220	1,81	4,68	1,18	3,04	0,59	0,06
Gehlenita Ca ₂ Al (AlSiO ₇)	158171	0,75	0,66	0,57	0,47	0,66	0,91
Ternesita	85123	10,08	1,22	8,63	0,76	4,40	0,00
RWp	-	5,36	5,10	6,29	7,09	7,21	7,32
Gof	-	1,87	1,83	2,59	2,65	2,81	2,61

Figura 4 - Difratoograma dos clínques YCC com a indicação das fases majoritárias



Apesar do valor total de ye'elimita no clínquer com SFCC ser comparável ao de referência, foi observado que os clínques de referência estabilizaram mais o polimorfo ortorrômbico, enquanto os clínques com SFCC apresentam maior teor da ye'elimita cúbica. A ye'elimita tende a apresentar uma estrutura ortorrômbica à temperatura e pressão ambiente. No entanto, durante o processo de clínquerização, elementos como Fe podem ser incorporados à estrutura dessa fase, formando uma solução sólida cuja estrutura cristalina possui célula unitária pseudocúbica (Berrio; Tobón; De La Torre, 2022; Cuesta *et al.*, 2014; Jansen *et al.*, 2017). Apesar do teor de Fe_2O_3 adicionado aos clínques com e sem SFCC serem semelhantes, o teor de C_4AF foi maior nos clínques com SFCC do que nos seus equivalentes de referência. Uma hipótese é que nos clínques contendo SFCC, o Fe_2O_3 do sistema foi consumido para formar o C_4AF , enquanto nos clínques de referência, maiores teores de Fe_2O_3 foram incorporados na estrutura cristalina da ye'elimita favorecendo a estabilização da estrutura pseudocúbica.

Com relação à belita, o polimorfo $\text{C}_2\text{S}-\beta$ foi predominante em todas as amostras, e o conteúdo total não foi afetado pela presença do SFCC. No entanto, o teor de ternesita ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$), fase formada pela síntese do C_2S com sulfato, foi maior nos clínques de referência.

Estas variações podem estar relacionadas aos elementos contaminantes presentes no SFCC, como Lantânio, Níquel, Vanádio, Titânio, que podem ter atuado na síntese dos clínques interferindo na formação de fases. Alguns estudos indicam esse efeito das impurezas nos cimentos Portland (Da *et al.*, 2021; Harada; Tanaka; Yamashita, 2013; Shang *et al.*, 2017; Sinyoung; Kajitvichyanukul, 2015) mas são necessários mais estudos para compreender esta ação das impurezas nos cimentos YCC.

Estudo da hidratação

Termogravimetria

A Figura 5 mostra as curvas TG/DTG da pasta YCC no terceiro dia de hidratação. Vale ressaltar que, diferentemente do cimento Portland, a principal perda de massa ocorre até 400°C . Isso já era esperado, pois os cimentos YCC não contêm hidróxido de cálcio como produto de hidratação quando o teor de C_2S é inferior a 75% em massa (Ben Haha; Winnefeld; Pisch, 2019).

Até 1000°C , são observados três picos principais de perda de massa em todas as pastas. O pico acentuado de 40 a 186°C está associado a decomposição da fase principal (AFt: etringita). Nas pastas com maior teor de ye'elimita, clínques Y40 e Y60, este pico apresenta um ombro em torno de 160°C , relacionado à decomposição parcial da fase AFm e a calcinação do sulfato de cálcio diidratado. O segundo pico, entre 186 e 355°C corresponde a uma decomposição bifásica, desidratação de AH_3 gel e do AFm (perda H_2O da camada octaédrica), respectivamente. A presença dessas fases é evidente nas pastas de cimentos YCC Y40.S e Y60.S,

onde o teor de AFm foi menor (Figura 6) que nas referências e o pico de decomposição de AH₃ foi mais aparente. Esses resultados concordam com estudos anteriores (Koga; Albert; Nogueira, 2020; Scrivener; Snellings; Lothenbach, 2018). O terceiro pico, 600°-700 °C, está presente em todas as pastas e corresponde a descarbonatação de possíveis fases carbonatadas durante o manuseio da amostra. A baixa intensidade deste pico indica que a carbonatação das pastas foi controlada. Pode-se inferir que o AFm formado nas pastas Y40 e Y60 é monossulfato, pois quanto maior a quantidade de ye'elimita no YCC, maior o pico de AFm na DTG. Note que a stratlingita é o principal produto de hidratação do C₂S em cimentos de YCC (Álvarez-Pinazo *et al.*, 2014) e, portanto, seria esperado um teor maior nas pastas Y20, que não apresentaram nenhum pico DTG claro atribuído a esta fase. Assim, a ausência de picos de AFm no DTG dos cimentos de Y20 YCC indicam que a belita apresentou um baixo grau de hidratação aos 3 dias.

Figura 5 - Curvas de TG/DTG das pastas com três dias de hidratação

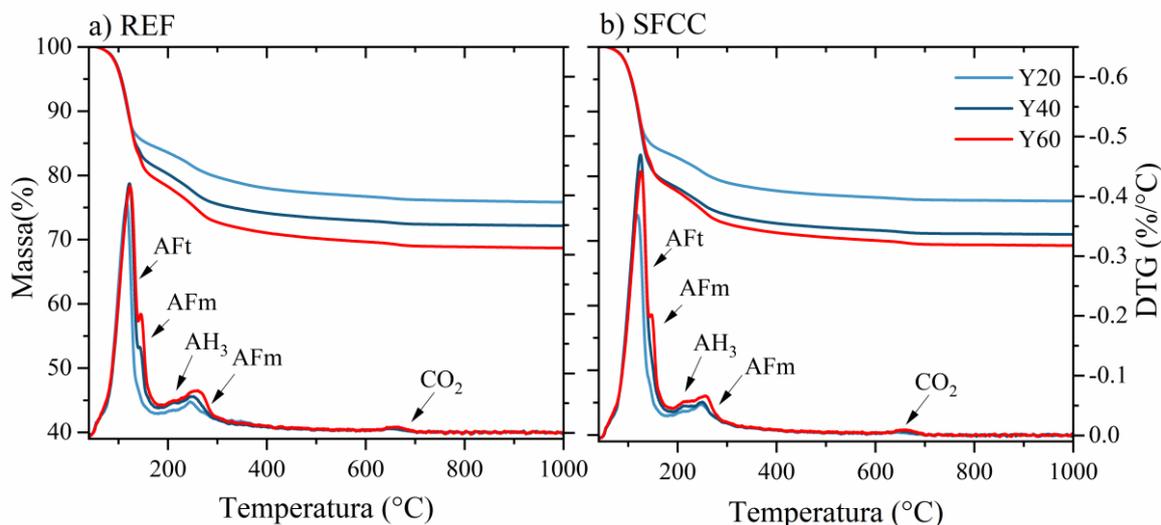
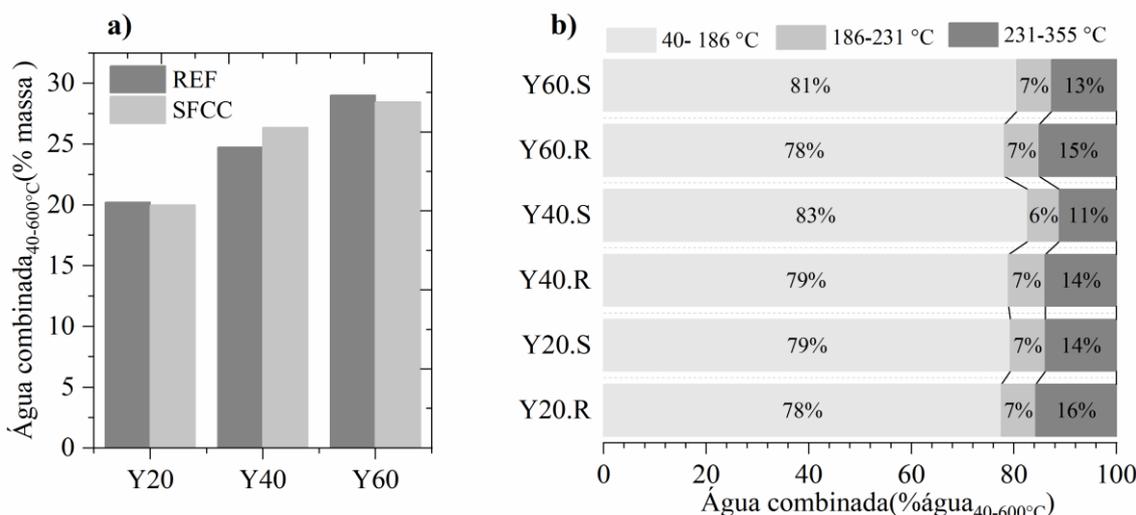


Figura 6 - Água quimicamente combinada nas pastas com 3 dias de hidratação (%massa) - (a) água quimicamente combinada total (40-600 °C); e (b) água quimicamente combinada correspondente às perdas de massa nas faixas de temperatura em porcentagem da água quimicamente combinada total da pasta



Nas curvas de TG/DTG das pastas com e sem SFCC (Figura 5) são observados os mesmos produtos de hidratação: gipsita, etringita, AFm e $Al(OH)_3$, mas com algumas diferenças na intensidade de DTG. Esta comparação fica mais evidente na Figura 6 que traz o teor total de água combinada aos produtos hidratados e a fração de água combinada por faixa de temperatura em base a água combinada total da pasta. A Figura 6a revela que o teor de água combinada total varia de acordo com o teor de ye'elimita presente no clínquer e que a presença de SFCC tem pouca influência neste comportamento. Na Figura 6b é possível comparar por faixa de temperatura a variação na composição de fases hidratadas nas pastas. Analisando a faixa (40-186 °C) que correspondente majoritariamente a etringita, nota-se um maior teor nas pastas com SFCC do que nas pastas de referência. Isto é compatível com a composição mineralógica dos clínqueres (Tabela 2), pois a presença do SFCC estabilizou mais o polimorfo ortorrômbico que é o mais reativo (Álvarez-Pinazo *et al.*, 2014), principalmente nas pastas Y40 e Y60.

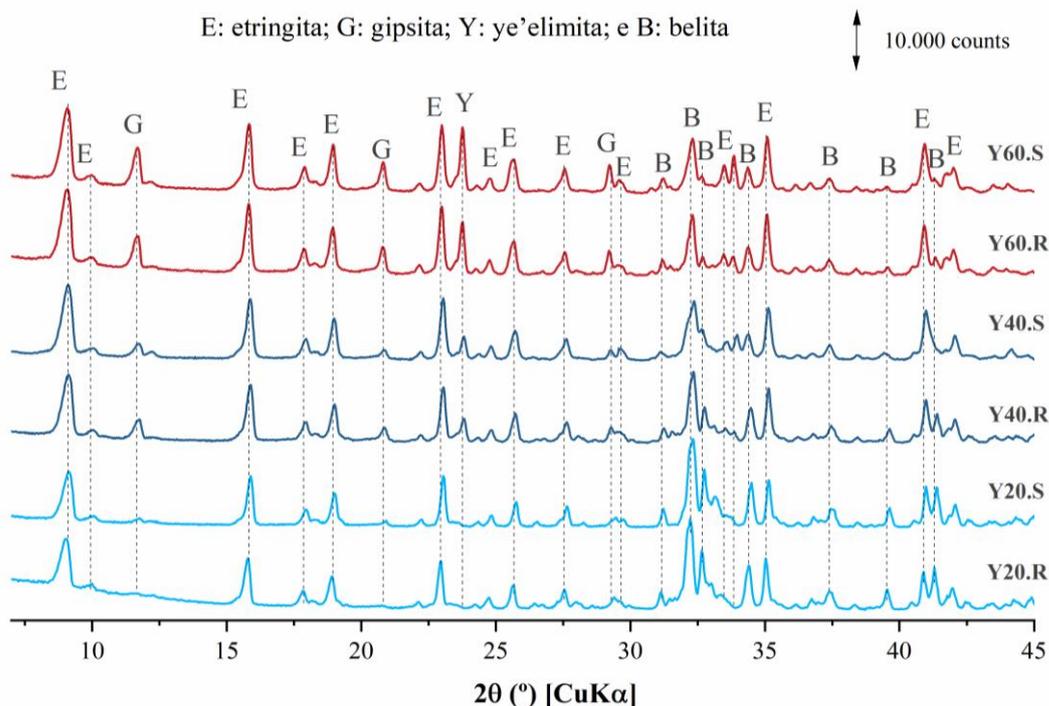
O pico bifásico de 186° a 355 °C foi dividido em duas faixas. A água quimicamente combinada correspondente a perda de massa na faixa de 186 a 231 °C, está parcialmente associada a decomposição do hidróxido de alumínio (AH_3). Esta fração é a mesma independentemente do tipo de cimento e da presença de SFCC. Já a água combinada de 231 °C - 355 °C, que corresponde parcialmente a decomposição de fases AFm, é menor nas pastas com SFCC do que nas pastas de referência correspondentes.

Difração de raios-X

A Figura 7 apresenta os difratogramas as pastas de cimento YCC com três dias de hidratação. Corroborando com o observado por outros autores (Jansen *et al.*, 2017; Sabbah; Zhutovsky, 2022), para os cimentos YCC os principais picos observados por DRX foram das fases belita, ye'elimita, gipsita e etringita. A análise dos padrões de difração confirmou que os cimentos YCC produzidos não possuem portlandita como produto de hidratação, este resultado está de acordo com Bem Haha, Winnefeld e Pisch (2019).

A Figura 8 apresenta a proporção das fases presentes na porção cristalina da pasta. Este resultado confirma a tendência já observada por termogravimetria, os cimentos com maior teor de ye'elimita (Y40 e Y60), quando hidratados produzem mais fases AFt, assim como os que tem mais C_2S (Y20) apresentam também maior teor desta fase com três dias de hidratação. Diferente do C_2S , boa parte da ye'elimita já foi consumida aos 3 dias devidos sua alta reatividade. As pastas YCC-SFCC apresentam menor teor de ternesita e maior teor de C_4AF quando comparado com as respectivas amostras de referência, confirmando o observado na quantificação de fases dos clínqueres (Tabela 3).

Figura 7 - Difratogramas das pastas de cimento YCC com três dias de hidratação



- (b) o teor de água combinada total varia de acordo com o teor de ye'elimita presente no clínquer e a presença de SFCC tem pouca influência neste comportamento;
- (c) as pastas dos cimentos YCC-SFCC apresentaram um maior teor de etringita no terceiro dia de hidratação quando comparadas aos cimentos referência;
- (d) os clínqueres com SFCC estabilizaram menos ternesita do que os clínqueres de referência. Na idade avaliada os cimentos com SFCC já haviam consumido toda a ternesita do sistema; e
- (e) os clínqueres com SFCC estabilizaram mais C_4AF do que os clínqueres de referência.

Referências

- ABU, M. J.; MOHAMED, J. J.; AHMAD, Z. A. Synthesis of high purity titanium silicon carbide from elemental powders using arc melting method. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 47, p. 86–92, 2014.
- ÁLVAREZ-PINAZO, G. *et al.* In-situ early-age hydration study of sulfoelite cements by synchrotron powder diffraction. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 12–19, 2014.
- ÁLVAREZ-PINAZO, G. *et al.* Rietveld quantitative phase analysis of Yeelite-containing cements. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 7, p. 960–971, 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D7348**: standard test methods for Loss on Ignition (LOI) of Solid Combustion Residues. Pensilvania, 2013.
- ANDAC, M.; GLASSER, F. P. Pore solution composition of calcium sulfoaluminate cement. **Advances in Cement Research**, v. 11, n. 1, p. 23–26, 1999.
- BEN HAHA, M.; WINNEFELD, F.; PISCH, A. Advances in understanding ye'elite-rich cements. **Cement and Concrete Research**, v. 123, p. 105778, 2019.
- BERRIO, A.; TOBÓN, J. I.; DE LA TORRE, A. G. Kinetic model for ye'elite polymorphs formation during clinkering production of CSA cement. **Construction and Building Materials**, v. 321, p. 126336, 2022.
- BHATTY, J. I. *et al.* **Innovation in Portland cement manufacturing**. Illinois: Portland Cement Association Skokie, 2011.
- BULLERJAHN, F. *et al.* Hydration reactions and stages of clinker composed mainly of stoichiometric ye'elite. **Cement and Concrete Research**, v. 116, p. 120–133, 2019.
- CARSANA, M.; CANONICO, F.; BERTOLINI, L. Corrosion resistance of steel embedded in sulfoaluminate-based binders. **Cement and Concrete Composites**, v. 88, p. 211–219, 2018.
- CHEN, I. A.; JUENGER, M. C. G. Incorporation of coal combustion residuals into calcium sulfoaluminate-belite cement clinkers. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 8, p. 893–902, 2012.
- CHEN, I. A.; JUENGER, M. C. G. Synthesis and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements with varied phase compositions. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 8, p. 2568–2577, 2011.
- CIMENTO.ORG. **Cimento no Brasil**. 2020. Disponível em: <https://cimento.org/cimento-no-brasil/>. Acesso em: 25 jun. 2023.
- COSTA, E. B. da *et al.* Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge. **Construction and Building Materials**, v. 122, p. 373–383, 2016.
- CUESTA, A. *et al.* Hydration mechanisms of two polymorphs of synthetic ye'elite. **Cement and Concrete Research**, v. 63, p. 127–136, 2014.
- DA, Y. *et al.* Potential of preparing cement clinker by adding the fluorine-containing sludge into raw meal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123692, 2021.
- GARCÍA-MATÉ, M. *et al.* Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 54, p. 12–20, 2013.
- GARCÍA-MATÉ, M. *et al.* Rheological and hydration characterization of calcium sulfoaluminate cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 5, p. 684–691, 2012.
- GARTNER, E.; SUI, T. Alternative cement clinkers. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 27–39, 2018.

- HANEIN, T.; GALVEZ-MARTOS, J. L.; BANNERMAN, M. N. Carbon footprint of calcium sulfoaluminate clinker production. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 2278–2287, 2018.
- HARADA, T.; TANAKA, H.; YAMASHITA, M. Influences of lanthanum oxide in clinker on the properties of cement. **Cement Science and Concrete Technology**, v. 67, n. 1, p. 144–150, 2013.
- HEWLETT, P. C.; LISKA, M. **Lea's chemistry of cement and concrete**. London: Butterworth-Heinemann, 2019.
- HUANG, G. *et al.* Hydration reaction and strength development of calcium sulfoaluminate cement-based mortar cured at cold temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 224, p. 493–503, 2019.
- JANSEN, D. *et al.* Studies on the early hydration of two modifications of ye'elimite with gypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 91, p. 106–116, 2017.
- KOGA, G. Y. *et al.* On the intrinsic passivating ability of Belite-Ye'elimite-Ferrite towards carbon steel: A straightforward comparison with ordinary Portland cement. **Corrosion Science**, v. 147, p. 141–151, 2019.
- KOGA, G. Y.; ALBERT, B.; NOGUEIRA, R. P. On the hydration of Belite-Ye'elimite-Ferrite (BYF) cement pastes: Effect of the water-to-cement ratio and presence of fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 137, p. 106215, 2020.
- LUZ, C. A. *et al.* Valorization of galvanic sludge in sulfoaluminate cement. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 2, p. 595–601, 2009.
- MA, J. *et al.* A systematic review on durability of calcium sulphoaluminate cement-based materials in chloride environment. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, v. 12, n. 6, p. 687–698, 2023.
- MAIDEL, M.; PONTE, M. J. J. de S.; PONTE, H. de A. Recycling lanthanum from effluents of eletrokinetic treatment of FCC spent catalyst, using a selective precipitation technique. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 251–257, 2019.
- MAJLING, J. *et al.* Relationship between raw mixture and mineralogical composition of sulphoaluminate belite clinkers in the system $\text{CaOSiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3\text{SO}_3$. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 6, p. 1351–1356, 1993.
- NABILA BOUHA, F.; KACIMI, L.; DE LA TORRE, A. G. Manufacture of rich-sulfoaluminate belite cement at low temperature from waste mixture by dry and hydrothermal processes. **Construction and Building Materials**, v. 314, p. 125641, 2022.
- OLIVEIRA, J. S. de *et al.* Influence of milling of a reused FCC catalytic waste on the early hydration stages of a special class cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, n. 4, p. 2923–2934, 2022.
- RUNGCHET, A. *et al.* Synthesis of low-temperature calcium sulfoaluminate-belite cements from industrial wastes and their hydration: comparative studies between lignite fly ash and bottom ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 83, p. 10–19, 2017.
- SABBAH, A.; ZHUTOVSKY, S. Effect of sulfate content and synthesis conditions on phase composition of belite-ye'elimite-ferrite (BYF) clinker. **Cement and Concrete Research**, v. 155, p. 106745, 2022.
- SANTOS, K. R. dos *et al.* Stabilization/Solidification of toxic elements in cement pastes containing a spent FCC catalyst. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 2, 2021.
- SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 2–26, 2018.
- SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. London: Crc Press, 2018.
- SHANG, D. *et al.* Incorporation mechanism of titanium in Portland cement clinker and its effects on hydration properties. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 344–349, 2017.
- SILVA, F. G. S. *et al.* Consumption of calcium hydroxide and formation of C-S-H in cement pastes: influence of the addition of a spent FCC catalyst (Ecat). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 116, n. 1, p. 287–293, 2014.
- SILVA, J. S. *et al.* Alkali-activation of spent fluid cracking catalysts for CO₂ capture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 1–12, 2016.

SINYOUNG, S.; KAJITVICHYANUKUL, P. Influence of vanadium on cement properties and leaching analysis. **Advanced Materials Research**, v. 1103, p. 113–119, 2015.

STEFANOIU, C. **2020-2021 serformance, and suply and demand to 2025. Global Cement Magazine**, Epsom, p. 8–15, 2022.

TAO, Y. *et al.* Recent progress and technical challenges in using calcium sulfoaluminate (CSA) cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 137, 2023.

WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B. Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 8, p. 1239–1247, 2010.

ZAJAC, M. *et al.* Early hydration of ye'elimitite: Insights from thermodynamic modelling. **Cement and Concrete Research**, v. 120, p. 152–163, 2019.

ZEA-GARCIA, J. D. *et al.* Processing and characterisation of standard and doped alite-belite-ye'elimitite ecocement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 127, p. 105911, 2020.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro das agências de fomento à pesquisa brasileiras CNPq, FAPESB e FAPERGS. Também agradecem o apoio técnico para a realização dos ensaios do Laboratório para Inovação de Cimentos Ecoeficientes (LINCE) e Laboratório de Siderurgia (LASID) da UFRGS, Laboratório Multitarefa (LabMulti) e Laboratório de Cimentação (LabCim) do Centro Interdisciplinar em Energia e Ambiente da UFBA.

Samile Raiza Carvalho Matos

Redação do manuscrito original, Pesquisa, Análise de dados, Metodologia, Design da apresentação de dados, Redação - revisão e edição.
Centro de Formação em Desenvolvimento Territorial | Universidade Federal do Sul da Bahia | Praça Joana Angelica, 168 | Teixeira de Freitas - BA - Brasil | CEP 45988-058 | Tel.: (73) 2143-8400 | E-mail: samilercm@gmail.com

José da Silva Andrade Neto

Redação do manuscrito original, Pesquisa, Análise de dados, Metodologia, Design da apresentação de dados.

Departamento de Arquitetura e Urbanismo | Universidade do Estado de Santa Catarina | Rua Cel. Fernandes Martins, 270 | Laguna - SC - Brasil | CEP 88790-000 | Tel.: (48) 3664-8000 | E-mail: jose.neto@udesc.br

Paulo Ricardo de Matos

Redação do manuscrito original, Pesquisa, Análise de dados, Metodologia, Design da apresentação de dados.

Departamento de Engenharia Civil | Universidade do Estado de Santa Catarina | Rua Paulo Malschitzki, 200 | Joinville - SC - Brasil | CEP 89219-710 | Tel.: (47) 3481-7808 | E-mail: paulo.matos@udesc.br

Ana Paula Kirchheim

Redação do manuscrito original, Redação - revisão e edição, Supervisão.

Departamento de Engenharia Civil | Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Av. Osvaldo Aranha, 99 | Porto Alegre - RS - Brasil | CEP 90035-190 | Tel.: (51) 3308-3518 | E-mail: anapaula.k@gmail.com

Jardel Pereira Gonçalves

Redação do manuscrito original, Redação - revisão e edição, Supervisão.

Departamento de Construção e Estruturas, Escola Politécnica | Universidade Federal da Bahia | Rua Prof. Aristides Novis, 2, Federação | Salvador - BA - Brasil | CEP 40210-630 | Tel.: (71) 3283-9702 | E-mail: jardelpg@gmail.com

Editora do artigo: Edna Possan

Ambiente Construído

Revista da Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído

Av. Osvaldo Aranha, 99 - 3º andar, Centro

Porto Alegre - RS - Brasil

CEP 90035-190

Telefone: +55 (51) 3308-4084

www.seer.ufrgs.br/ambienteconstruido

www.scielo.br/ac

E-mail: ambienteconstruido@ufrgs.br



This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.