

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

Departamento de Engenharia Química



**Estudo do coprocessamento com resíduos de vidro na
indústria cimenteira**

PATRÍCIA SOFIA DAS NEVES FERREIRA

Licenciada em Química Aplicada

Trabalho de Final de Mestrado para a obtenção de grau de Mestre em
Engenharia da Qualidade e Ambiente

Orientadores:

Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

Doutor Teodoro José Pereira Trindade

Júri:

Presidente: Doutor João Miguel Alves da Silva

Vogais: Doutor José Valério do Nascimento Palmeira

Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

setembro de 2021

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA

Departamento de Engenharia Química



Otimização do desempenho ambiental em cimenteiras

PATRÍCIA SOFIA DAS NEVES FERREIRA

Licenciada em Química Aplicada

Trabalho de Final de Mestrado para a obtenção de grau de Mestre em
Engenharia da Qualidade e Ambiente

Orientadores:

Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos
Doutor Teodoro José Pereira Trindade

Júri:

Presidente: Doutor João Miguel Alves da Silva
Vogais: Doutor José Valério do Nascimento Palmeira
Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

setembro de 2021

Agradecimentos

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o apoio de várias pessoas.

Em primeiro lugar, quero agradecer aos meus orientadores, a Professora Maria Teresa Santos e ao Professor Teodoro Trindade pelo entusiasmo demonstrado quando, no início desta aventura, falei com eles pela primeira vez sobre as minhas ideias para o desenvolvimento deste projeto e por me continuarem a entusiasmar a mim até à conclusão do mesmo.

Em segundo lugar, mas não menos importante, quero agradecer e enaltecer a boa vontade demonstrada pela Engenheira Maria Teresa Martins pela possibilidade da realização do trabalho prático nas instalações da Cimpor. Não posso deixar de agradecer também à Engenheira Catarina Navarro e ao Engenheiro Jorge Santos por estarem acessíveis e ajudarem sempre que precisei.

Às duas pessoas que conheço com mais mau feitio por me terem ajudado sempre que precisei. À Ticha e à Elsa também quero deixar um grande beijinho!

Não tinha sido possível chegar até aqui sem toda a minha família. Tenho que fazer um agradecimento especial aos meus pais e aos meus avós por terem feito de mim quem sou hoje. Também quero agradecer ao meu namorado pela paciência para me aturar.

À minha irmã tenho que fazer um agradecimento especial: muito obrigada por todas as garrafas angariadas!

Aqueles que passam por nós, não vão sós, não nos deixam sós.

Deixam um pouco de si, levam um pouco de nós.

Antoine De Saint-Exupéry

Resumo

O cimento é um ligante que permite fazer diversas construções. Este material é constituído maioritariamente por clínquer, material sintético obtido a partir da cozedura, a altas temperaturas, de diversos materiais ricos essencialmente em óxidos de cálcio e sílica. A produção de clínquer implica um grande gasto de matérias-primas e de energia e, por este motivo, tende a substituir-se cada vez mais parte do clínquer por outros materiais que não afetem o desempenho do cimento.

As pozolanas são materiais silico-aluminosos com capacidade de melhorar algumas características do cimento depois de seco, podendo ser usadas para diminuir a percentagem de clínquer no mesmo.

Neste trabalho pretendeu testar-se a aptidão de resíduos de vidros como material pozolânico, tendo sido testados três vidros diferentes: vidro verde, castanho e para-brisas de um automóvel e em diferentes percentagens de incorporação. Foram feitos ensaios de pozolanicidade diretos, ensaio de *Frattini*, e indiretos, Índice de Atividade Pozolânica, às misturas do cimento de referência, CEM I 42,5R, com os vários tipos de vidros nas diferentes percentagens de incorporação.

Foram também ensaiadas algumas características químicas selecionadas e tempos de início e fim de presa de modo a verificar se o produto final cumpre a norma nacional, NP EN 4220, dedicada a utilização de pozolanas no cimento.

Taxas de substituição de 45% de qualquer um dos tipos de vidro mostraram não poder ser utilizadas devido à grande quantidade de álcalis presentes na mistura.

Para o para-brisas, a taxa de 35% de substituição demonstrou ter efeitos positivos na argamassa final, uma vez que, para além de todos os critérios químicos e tempo de início de presa serem garantidos, houve ainda um incremento nas resistências mecânicas face ao critério de aceitação.

Palavras-chave: cimento, coprocessamento, pozolanas, vidro

Abstract

Cement is a binder that allows you to make different constructions. This material consists mainly of clinker, a synthetic material obtained from the firing, at high temperatures, of various materials rich essentially in oxides of calcium and silica. The production of clinker implies a large expenditure of raw materials and energy, and, for this reason, it tends to replace more and more of the clinker with other materials that do not affect the performance of cement.

Pozzolans are silico-aluminous materials with the ability to improve some characteristics of the cement after drying and can be used to decrease the percentage of clinker in it.

This work aimed to test the suitability of glass waste as pozzolanic material, having been tested three different glasses: green, brown and windshield glass of a car and in different incorporation percentages. Direct pozzolanicity tests, *Frattini* test, and indirect Pozzolanic Activity Index tests were carried out on mixtures of the reference cement, CEM I 42.5R, with the various types of glass in the different incorporation percentages.

Some selected chemical characteristics and start and end times of setting were also tested to check if the final product complies with the national standard, NP EN 4220, dedicated to the use of pozzolans in cement.

Replacement rates of 45% for any type of glass have shown that it cannot be used due to the large amount of alkalis present in the mixture.

For the windshield, a 35% replacement rate has shown to have positive effects on the final mortar, since, in addition to all the chemical criteria and setting time to be guaranteed, there was also an increase in mechanical strengths compared to the acceptance criteria.

Keywords: cement, co-processing, pozzolans, glass

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract.....	III
Índice de figuras	VII
Índice de tabelas	IX
Lista de siglas e abreviaturas	X
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Objetivo	2
1.3 Estrutura da dissertação	3
2 Caso de estudo.....	4
2.1 Centro de Produção de Alhandra - CIMPOR	4
2.2 Processo de produção de cimento.....	5
2.2.1 Nota introdutória	5
2.2.2 Perfuração.....	6
2.2.3 Britagem	8
2.2.4 Pré-homogeneização.....	10
2.2.5 Moagem de cru	12
2.2.6 Cozedura.....	16
2.2.7 Moagem de cimento	19
2.2.8 Embalagem e expedição	20
2.3 Caracterização química do cimento.....	22
2.3.1 Cozedura do clínquer.....	25
2.3.2 Hidratação do cimento.....	29
2.4 Coprocessamento.....	31

2.4.1	Nota Introdutória	31
2.4.2	Substituição Material.....	34
2.4.3	Substituição de Combustível	36
2.5	Controlo de Qualidade.....	39
2.6	Pozolanas	41
2.7	Vidro.....	42
3	Trabalho experimental.....	45
3.1	Materiais e métodos.....	45
3.2	Procedimento	45
3.2.1	Redução de granulometria	46
3.2.2	Avaliação da atividade pozolânica	49
3.2.2.1	Ensaio de <i>Frattini</i>	49
3.2.2.2	Índice de atividade pozolânica.....	51
3.2.3	Determinação do tempo de presa.....	53
3.2.4	Perda do fogo.....	55
3.2.5	Fluorescência de Raio-X	55
4	Apresentação e discussão dos resultados	59
4.1	Redução da granulometria	59
4.2	Atividade pozolânica	59
4.2.1	Ensaio de <i>Frattini</i>	59
4.2.2	Índice de atividade pozolânica	63
4.2.3	Correlação entre o ensaio de <i>Frattini</i> e índice de atividade pozolânica...	66
4.3	Determinação do tempo de Presa	68
4.4	Perda ao fogo	71
4.5	Fluorescência de Raio-X	72
5	Conclusões e perspetivas futuras.....	74

Referências	76
Anexos	80
Anexo I – Poster FEQB	80
Anexo II – Tipos de cimentos: NP EN 197-1.....	81
Anexo III – Ficha técnica do CEM I 42,5R.....	82
Anexo IV – Equipamentos Utilizados	83
Anexo V – Determinação de pozolanicidade: NP EN 196-5	85

Índice de figuras

Figura 1 - Esquema do processo de fabrico de cimento.....	6
Figura 2 – Abertura de furo.....	7
Figura 3 - Resíduos para coprocessamento: a) areias de fundição, b) lamas da EPAL e c) resíduos da Silicália.....	8
Figura 4 - Esquema dos moinhos de martelos.....	10
Figura 5 - Representação do modo de empilhamento e retoma da pilha linear.....	11
Figura 6 - Representação do funcionamento da pilha circular.....	11
Figura 7 – Moinho de crú da linha 7.....	14
Figura 8 – Filtro de mangas da linha 7.....	15
Figura 9 – Forno rotativo da linha 6.....	16
Figura 10 – Interior de forno rotativo.....	18
Figura 11 – Cimentos comercializados pela Cimpor: a) sacos de cimento e b) paletes prontas para expedição.....	21
Figura 12 – Carregamento de navio a partir da barça.....	22
Figura 13 - Desenvolvimento das resistências dos componentes do clínquer em função da idade.....	28
Figura 14 – Observação ao microscópico de varredura eletrónica do cimento hidratado. 1) silicatos de cálcio hidratados; 2) cristais de Ca(OH)_2 ; 3) espaço vazio.....	31
Figura 15 - Fluxograma de aceitação de resíduos como combustíveis.....	33
Figura 16 – Quantidade de resíduos produzidos pelo CPA, em ton, e destino final dos mesmos.....	34
Figura 17 – Evolução da quantidade de matérias-primas secundárias rececionadas no CPA.....	35
Figura 18 – Amostras rececionadas no LCQ: a) calcário e b) CDR.....	40
Figura 19 -Evolução da reciclagem de vidro em Portugal ao longo dos anos.....	43
Figura 20 - Garrafas intactas e partidas.....	46

Figura 21 – Vidro para-brisas a ser quebrado	47
Figura 22 - Moinho de discos: a) exterior e b) interior	48
Figura 23 - Moinho de discos	48
Figura 24 - Diagrama que permite determinar a pozolanicidade	50
Figura 25 – Provetes a ensaiar à resistência: a) provetes após retirada da prolonga e b) provetes prontos a desmoldar	52
Figura 26 – Ensaio do tempo de presa: a) Agulha de Vicat e b) Presómetro automático e respectivos moldes preenchidos	54
Figura 27 – Pérola a analisar por FRX: a) Peroladora utilizada e b) cadinho e molde utilizado, pérola obtida	57
Figura 28 - Fluorómetro de Raio-X utilizado.....	58
Figura 29 - Aspeto do vidro PB depois de moído e resina.....	59
Figura 30 - Solução após titulação com HCl e com EDTA	60
Figura 31 - Resultados do ensaio de <i>Frattini</i> , PB	61
Figura 32 - Resultados do ensaio de <i>Frattini</i> , VC.....	61
Figura 33 - Resultados do ensaio de <i>Frattini</i> , VV.....	62
Figura 34 - Resultados do IAP para o PB	63
Figura 35 - Resultados do IAP para o VC.....	64
Figura 36 - Resultados o IAP para o VV.....	65
Figura 37 - Tempo de início e fim de presa em amostras incorporando PB	68
Figura 38 - Tempo de início e fim de presa em amostras incorporando VC	69
Figura 39 - Tempo de início e fim de presa em amostras incorporando VV	70

Índice de tabelas

Tabela 1 - Composição típica do cru	13
Tabela 2 – Índice de Saturação e módulos de sílica e alumínio	13
Tabela 3 - Compostos e respectivos valores típicos do clínquer.....	23
Tabela 4 - Materiais corretivos usados e respectiva composição.....	23
Tabela 5 - Descrição das reações que ocorrem na transformação de farinha em clínquer e respectivas temperaturas.....	26
Tabela 6 – Resíduos utilizados para substituição de matérias-primas e respectivas quantidades	36
Tabela 7 - Resíduos utilizados para substituição de combustíveis e respectivas quantidades	38
Tabela 8 - Resultados obtidos no ensaio de <i>Frattini</i>	62
Tabela 9 – Resultados obtidos para o ensaio de IAP.....	66
Tabela 10 - Resultados do ensaio de <i>Frattini</i> e IAP para o PB	66
Tabela 11 - Resultados para o ensaio de <i>Frattini</i> e IAP para o VC	67
Tabela 12 - Resultados para o ensaio de <i>Frattini</i> e IAP para o VV	67
Tabela 13 - Água necessária para obtenção de pasta de consistência normal, em ml...	71
Tabela 14 - Perdas ao fogo das misturas pozolânicas	71
Tabela 15 - Análise química obtida por FRX.....	72

Lista de siglas e abreviaturas

A	Percentagem mássica de óxido de alumínio no clínquer
Al_2O_3	Óxido de alumínio
C	Percentagem mássica de óxido de cálcio no clínquer
C_2S	Silicato bicálcico
C_3A	Aluminato tricálcico
C_3S	Silicato tricálcico
C_4AF	Ferro aluminato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CDR	Combustíveis derivados de resíduos
Cl ⁻	Ião cloreto
CPA	Centro de produção de Alhandra
DA	Declaração ambiental
EN	Norma europeia
EPAL	Empresa Portuguesa das Águas Livres
F	Percentagem mássica de óxido de ferro no clínquer
Fe_2O_3	Óxido de ferro
FEQB	Fórum de engenharia química e bioquímica
FRX	Fluorescência de raio-X
GEE	Gases com efeito de estufa
H ₂ O	Água
IAP	Indicie de atividade pozolânica
IPQ	Instituto Português da Qualidade
IS	Índice de saturação
K_2O	Óxido de potássio

LCP	Laboratório de controlo do processo
LCQ	Laboratório de controlo da qualidade
MA	Módulo de alumina
MgO	Óxido de magnésio
Mn ₂ O ₃	Óxido de manganês
MS	Módulo de sílica
Na ₂ O	Óxido de sódio
NP	Norma portuguesa
PB	Vidro para-brisas
PC	Poder calorífico
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PF	Perda ao fogo
RVFV	Resíduos de veículos em fim de vida
S	Percentagem mássica de óxido de sílica no clínquer
SiO ₂	Dióxido de sílica
SO ₃	Trióxido de enxofre
TiO ₂	Óxido de titânio
VC	Vidro castanho
VV	Vidro verde

1 Introdução

1.1 ENQUADRAMENTO

A indústria cimenteira permite construir infraestruturas essenciais, como hospitais, centros comerciais, pontes, estradas e habitações.

Segundo definição da norma portuguesa, NP-EN, 197-1 “O cimento é 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 mecânica e estabilidade mesmo debaixo de água” (IPQ, 2012).

Um dos produtos intermediários da produção de cimento é o clínquer, sendo um composto hidráulico que se encontra presente em todos os tipos de cimento, geralmente, numa percentagem elevada. É a produção do clínquer nos fornos rotativos das indústrias cimenteiras, que leva à libertação de grandes quantidades de gases poluentes, como os óxidos de azoto e o dióxido de carbono. Ao clínquer tem que ser sempre adicionado gesso uma vez que o clínquer faz presa rapidamente, ou seja, deixa de ser possível trabalhá-lo pouco tempo depois de adicionar água. Para além do gesso podem ser utilizados aditivos que permitem a melhoria de certas características do cimento e a diminuição da percentagem de clínquer utilizada. Deste modo, conjugando vários aditivos em diferentes percentagens obtém-se 27 tipos de cimentos listados na NP EN 197-1 (Anexo II – Tipos de cimentos: NP EN 197-1) (IPQ, 2012).

O betão consiste na mistura de cimento, agregados (brita e areia) e água, podendo ou não, conter adjuvantes e adições, por exemplo, pozolanas (materiais constituídos maioritariamente por sílica que quando são finamente moídos e adicionados ao cimento têm a capacidade de aumentar a resistência do mesmo), cinzas ou *filler*¹ (Barbosa, 2013).

¹ *Filler*: material obtido na moagem de calcário que é rico em carbonato de cálcio.

A indústria cimenteira é das mais poluidoras a nível atmosférico e uma das maiores consumidoras mundiais de energia. Esta indústria é responsável por cerca de 5% das emissões globais de CO₂ antropogénicas fixas. Para além disso, cerca de 2% da energia primária e 5% da energia global industrial são consumidos para a produção de cimento (Bosoaga, Masek, and Oakey, 2009; Mahasenana, Smith, and Humphreys, 2003).

De modo a tentar diminuir a pegada ecológica, as indústrias cimenteiras a nível mundial têm investido em técnicas inovadoras para tentar reduzir o uso de matérias-primas virgens e diminuir a produção de poluentes atmosféricos.

O coprocessamento de resíduos tem como vantagens a diminuição de resíduos a enviar para aterro e decréscimo de custos de aquisição de matérias-primas e combustíveis. Apesar dos benefícios do coprocessamento, nem tudo são vantagens. A composição química do produto final e produtos intermédios é sensível a pequenas variações de composição química e, deste modo, torna-se fundamental conhecer qual a influência dos produtos coprocessados.

1.2 OBJETIVO

O trabalho desenvolvido tem como objetivo estudar o efeito de resíduos que possam ser adicionados ao cimento diminuindo a percentagem de clínquer a ser usado e, desta forma, contribuir para a utilização sustentável dos recursos naturais. Optou-se por testar o comportamento do cimento quando se incorpora vidro e verificar se o mesmo pode ser usado no âmbito do coprocessamento. Para tal, selecionaram-se vidros com diferentes características: vidro de garrafas verdes, vidro de garrafas castanhas e vidro para-brisas.

A uma amostra de cimento de características conhecidas são adicionados os distintos vidros em diferentes percentagens e ensaiados a diversas características, nomeadamente: perda ao fogo, cloretos, álcalis, trióxido de enxofre, tempo de pressa e atividade pozolânica. Estes parâmetros são selecionados da norma NP EN 4220 e permitem a comparação dos valores obtidos com os valores limite normalizados.

A presente dissertação foi desenvolvida entre outubro de 2019 e setembro de 2020 no Centro de Produção de Alhandra – Cimpor, que passará a ser designado por CPA ao longo do trabalho.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos.

O presente capítulo destina-se a um enquadramento sobre o tema bem como os objetivos a alcançar. É ainda apresentada uma síntese da organização do documento.

No segundo capítulo é feita uma descrição da Cimpor com enfoque no Centro de Produção de Alhandra, CPA, uma vez que é o local de desenvolvimento do trabalho. É também descrito o processo de fabrico de cimento de forma sumária. É feita uma descrição da química do clínquer e do cimento e é descrito o processo de coprocessamento. É apresentada uma descrição das pozolanas, do seu modo de reação e efeitos no produto final. Por fim, descreve-se o modo como é feito o controlo de qualidade no laboratório do CPA visto ser tão importante para a viabilidade do coprocessamento.

No terceiro capítulo é feito, em primeiro lugar, uma descrição do que irá ser testado ao longo do trabalho experimental e são apresentados os métodos para a realização dos ensaios laboratoriais.

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados do trabalho experimental.

No quinto capítulo apresentam-se as considerações finais e as perspetivas futuras para próximos trabalhos.

No âmbito do presente trabalho foi realizada uma comunicação em painel (Anexo I – Poster FEQB), apresentada no Fórum de Engenharia Química e Biológica (FEQB) 2021.

2 Caso de estudo

2.1 CENTRO DE PRODUÇÃO DE ALHANDRA - CIMPOR

O centro de produção de Alhandra, CPA, nasceu da antiga Companhia de Cimentos Tejo em 1894 (Cimpor, 2018).

A Cimpor-Indústria de Cimentos, S.A. pertence, desde janeiro de 2019, ao grupo turco OYAK, tendo como finalidade a produção e comércio de cimento, clínquer e produtos relacionados (Cimpor, 2018).

Os produtos da Cimpor são vendidos em mercado nacional e internacional e para fazer face às suas grandes necessidades de produção, a indústria em questão conta com a existência de três fábricas: Alhandra, Loulé e Souselas e vários entrepostos para distribuição (Cimpor, 2018). Nestas três fábricas, mais conhecidas por Centros de Produção, fabrica-se clínquer e vários tipos de cimentos. Os diferentes cimentos consistem na moagem de clínquer, em diferentes percentagens juntamente com gesso podendo, ou não, ter outras adições. Com base nas diferentes proporções dos constituintes referidos é classificado o tipo de cimento segundo a norma NP EN 197-1 (Cimpor, 2018; IPQ, 2012).

O CPA localiza-se a cerca de 25 km de Lisboa, no sentido norte, abrangendo uma área de 374 ha. Desta vasta área, cerca de 92% correspondem à pedreira. Para além dos bons acessos rodoviários, o CPA beneficia ainda de bons acessos marítimos e ferroviários que facilitam a exportação de produto (Cimpor, 2018).

No início da atividade laboral, o CPA possuía um forno horizontal com capacidade de produção de 6 000 ton/ano de clínquer. Atualmente, devido à maior necessidade produtiva, possui duas linhas de produção: a seis e a sete, com uma capacidade de 2,3 milhões ton/ano de clínquer (Cimpor, 2018).

No final de 2019, o CPA contava com quinhentos e trinta e dois trabalhadores, sendo que trezentos e noventa e um estavam em regime de subcontratação, que asseguravam a produção de clínquer e cinco tipos de cimento diferentes, indicados de seguida (Cimpor, 2019):

- Cimento Portland – CEM I 52,5 R;
- Cimento Portland – CEM I 42,5 R;
- Cimento Portland de Calcário – CEM II/A-L 42,5 R;
- Cimento Portland de Calcário – CEM II/B-L 32,5 N;
- Cimento Pozolânico – CEM IV/B(V) 32,5 N-SR.

A constituição dos diversos tipos é definida na NP-EN 197-1 e é apresentada no Anexo II – Tipos de cimentos: NP EN 197-1. O produto por ser comercializado a granel ou em saco como é mostrado na secção 2.2.1.7.

2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CIMENTO

2.2.1 Nota introdutória

O processo de fabrico do cimento divide-se em sete etapas: extração de matérias-primas, britagem, pré-homogeneização, moagem, cozedura, embalagem e expedição (Figura 1). As etapas serão de seguida enumeradas e descritas sumariamente nas secções subsequentes de acordo com documento de formação interna do CPA elaborado pela Cimpor (Apolinário, 2016).

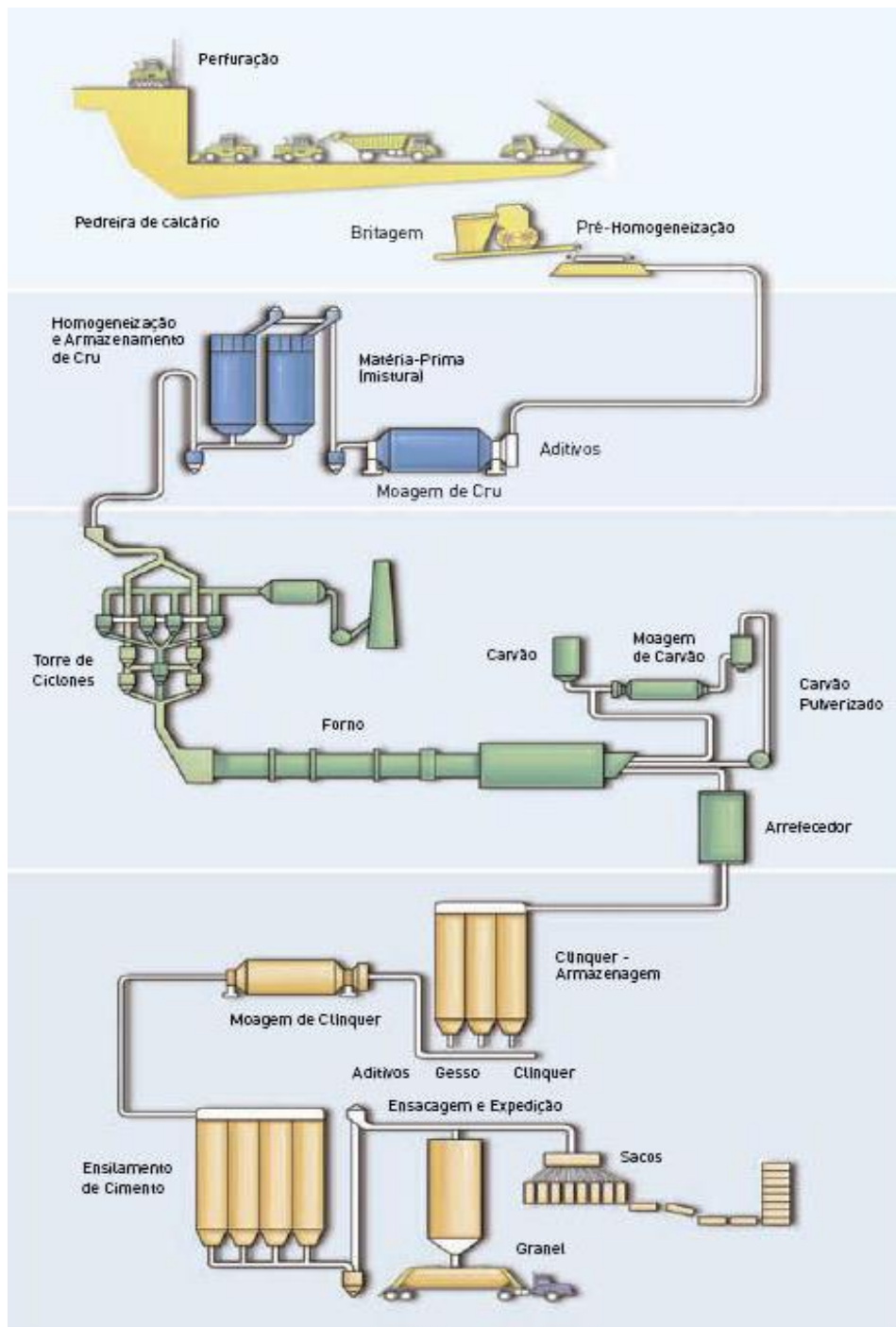


Figura 1 - Esquema do processo de fabricação de cimento
(Cimpor, 2018)

2.2.2 Perfuração

A produção do cimento inicia-se com a extração de matérias-primas na pedreira. As quais se dividem em três grupos: matérias-primas principais, de correção e alternativas.

As matérias-primas principais são as usadas em maior quantidade e que fornecem a maioria dos óxidos necessários à produção de clínquer. A pedreira do Bom Jesus é propriedade do CPA e encontra-se nas proximidades do mesmo. É nesta pedreira que se faz o desmonte das rochas ricas em CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 , óxidos essenciais para a produção de clínquer (Apolinário, 2016).

Na pedreira, segue-se a linha de trabalhos: desmatagem e decapagem (remoção de mato e terras que cobrem a rocha pretendida); perfuração e carregamento (abertura de furos e colocação de material explosivo no interior dos mesmos) (Figura 2); desmonte (quebra da rocha de grandes dimensões em rochas de tamanho inferior com recurso à explosão do material anteriormente colocado nos furos); remoção do material após desmonte recorrendo a *dumpers* através de pás carregadoras frontais e, por fim, o transporte do material das frentes de desmonte até às instalações de britagem. A necessidade do uso de explosivos deve-se à elevada dureza das rochas calcárias.



Figura 2 – Abertura de furo
(Apolinário, 2016)

Geralmente, a composição química do cru pretendida não é conseguida apenas com o material que a pedreira possui. Deste modo, é necessária a utilização das matérias-primas secundárias. Estas são usadas como materiais corretivos e geralmente são ricas num dos óxidos pretendidos. As principais matérias-primas secundárias utilizadas no CPA são a areia, rica em SiO_2 , as cinzas de pirite ou escórias de alto-forno, ricas em Fe_2O_3 e bauxite rica em Al_2O_3 . Como corretor de CaO utiliza-se o *filler* ou calcário.

No âmbito do coprocessamento, a indústria cimenteira recorre à utilização de resíduos industriais como substitutos de matérias-primas, denominadas por matérias-primas alternativas (Ghosh, 1991). Esta substituição tem como finalidade a redução de custos de matérias-primas e preservação das jazidas (Rosković e Bjegović, 2005).

Na Figura 3 estão apresentados três exemplos de resíduos usados sendo eles areias de fundição (areias que servem de moldes para indústria em que o metal fundido tem que ser moldado), lamas de EPAL (subproduto dos tratamentos de água) e resíduos produzidos pela Silicália (Indústria e Comércio de Aglomerados de Pedra, S.A.). Estes resíduos são adicionados às matérias-primas principais diminuindo o uso de matérias-primas virgens.

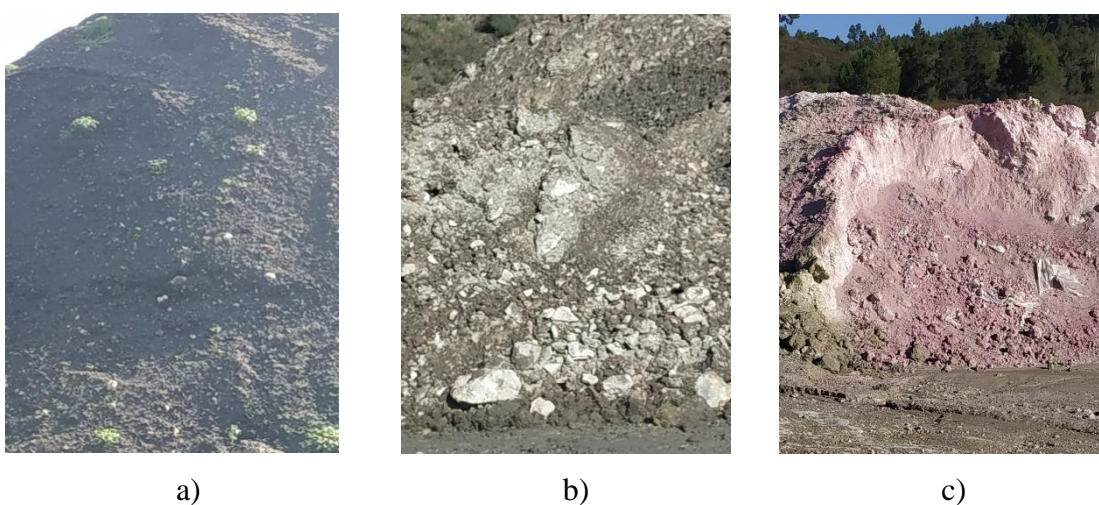


Figura 3 - Resíduos para coprocessamento: a) areias de fundição, b) lamas da EPAL e c) resíduos da Silicália

2.2.3 Britagem

O material extraído na pedreira é transportado até aos britadores recorrendo a *dumpers*. No britador, a granulometria do material é reduzida aumentando a sua área superficial e possibilitando um maior contacto entre as partículas. Após britagem, é necessário fazer uma pré-homogeneização do material. Este é transportado em telas até às pilhas de pré-homogeneização. Na pedreira do CPA, existem duas pilhas de pré-homogeneização, regra geral, cada uma alimenta um forno (Apolinário, 2016).

Durante o transporte em tela, a mistura é analisada continuamente por um analisador de raios gama. A “Prompt Gamma Neutron Activation Analysis” é a tecnologia na base do funcionamento do analisador. Fundamenta-se no facto da maioria dos núcleos atómicos absorverem neutrões transformando-se num isótopo de maior massa; estes átomos têm

tendência para estar num estado de menor energia havendo, portanto, um decaimento radioativo com libertação de energia, própria de cada átomo. Se a amostra passar por um feixe de neutrões é possível, através de um espectrômetro de raios gama, a identificação e quantificação de cada elemento (Lindstrom, 1993). Desse modo, é possível quantificar os elementos químicos presentes (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , SO_3 , Mn_2O_3 , Cl^- e H_2O) e fazer correções sempre que necessário recorrendo aos materiais corretivos tornando possível atingir a composição química pretendida.

O circuito de britagem divide-se em circuito aberto e circuito fechado. No primeiro caso, o material passa apenas uma vez pelo britador ao passo que num circuito fechado existe um crivo que reencaminha os blocos de maiores dimensões para a entrada do britador. A redução granulométrica pode dar-se numa única etapa, se se recorre apenas a uma única máquina, ou em várias etapas, havendo recurso a diversas máquinas. Ambos os circuitos podem funcionar em circuito aberto ou fechado (Apolinário, 2016).

A fragmentação pode dever-se a diferentes operações, nomeadamente, atrito, impacto, compressão ou corte. No processo de britagem, as fragmentações mais comuns são as por impacto e compressão. Existem vários tipos de britadores de compressão (maxilas, cilindros e giratórios) e impacto (martelos e impacto). Por ser o utilizado na indústria em questão apenas é descrito o funcionamento do britador de martelos, esquematizado na Figura 4. Como o próprio nome indica, o material é fragmentado através do impacto de martelos sobre o material. Apenas quando já tem uma granulometria adequada passa pela malha, caso contrário, continua a sofrer impacto dos martelos até se atingir a granulometria pretendida (Apolinário, 2016). O britador de martelos permite uma redução da granulometria de 1:50.

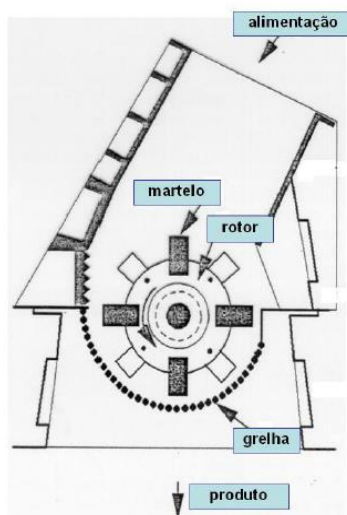


Figura 4 - Esquema dos moinhos de martelos
(Apolinário, 2016)

2.2.4 Pré-homogeneização

A etapa de pré-homogeneização tem como objetivos homogeneizar a mistura proveniente da britagem com os materiais corretivos e permitir o armazenamento da mistura.

Um dispositivo designado “acamador” deposita o material em camadas. A recolha posterior do material é feita perpendicularmente à deposição do mesmo garantindo que é recolhida uma porção de cada camada, homogeneizando a mistura.

Na pedreira do CPA, existem duas pilhas de pré-homogeneização, sendo que uma é linear e a outra circular.

Na pilha linear, o acamador desloca-se obedecendo a um movimento retilíneo depositando o material sucessivamente em camadas. Na Figura 5 é possível observar uma representação do método utilizado no CPA.

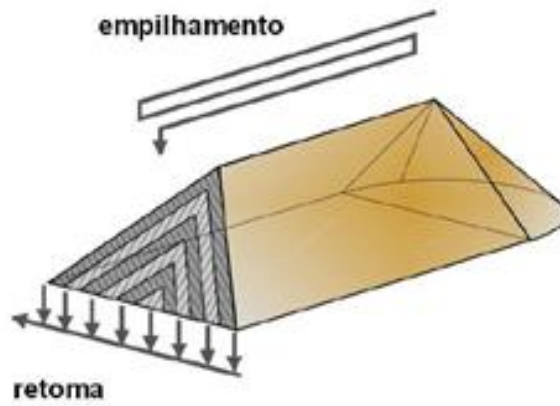


Figura 5 - Representação do modo de empilhamento e retoma da pilha linear
(Apolinário, 2016)

O consumo da pilha faz-se com recurso a vários dispositivos. Um deles apanha o material apenas na base da pilha enquanto os outros apanham o material da superfície frontal. O material que se junta na base consiste numa porção da mistura já homogeneizada. Esta forma de pré-homogeneização apresenta alguns inconvenientes, nomeadamente, o facto das partículas mais grossas se depositarem no fundo da pilha e o início e fim de pilha não apresentam uma composição química homogénea (Apolinário, 2016).

A pilha circular encontra-se representada na Figura 6.

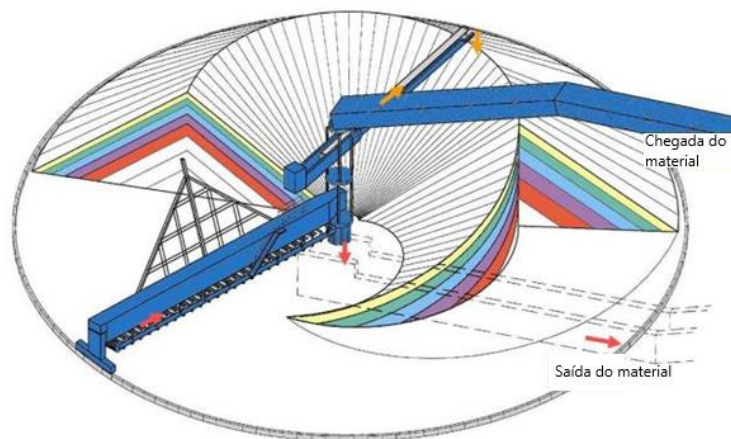


Figura 6 - Representação do funcionamento da pilha circular
(Apolinário, 2016)

A pilha circular apresenta algumas vantagens face à anterior, nomeadamente a ausência do problema do fim de pilha, a superfície necessária é cerca de 40% inferior à anterior, não há necessidade de deslocar máquinas para a retoma, o ritmo de extração mantém-se constante e não é necessário mover máquinas para a retoma. No entanto, existe o problema de entupimento da saída com material húmido, o custo de investimento pode ser até 40% superior ao correspondente empilhamento linear e a ampliação da pilha só é possível criando uma nova.

É de elevada importância a regularidade e estabilidade do material composto pela mistura vinda da pedreira e corretivos de modo a diminuir as correções feitas na moagem do cru. Com esta finalidade, são empregues analisadores elementares de raios-gama que se designa por sistema de análise “on-line” uma vez que analisa todo o material enviado para as pré-homogeneizações. Para além disso, fornece, minuto a minuto, uma quantificação, em percentagem, dos seguintes elementos CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂, SO₃, Mn₂O₃, Cl⁻ e H₂O do material que passou no minuto anterior. O analisador calcula ainda os seguintes parâmetros: índice de saturação (IS), do módulo de Sílica (MS) e do módulo de Alumina (MA). Estes parâmetros serão descritos na secção 2.3. O analisador de raios gama permitiu uma diminuição de cerca de 50% do desvio padrão da composição química à entrada do silo de homogeneização e uma redução em grande escala às correções a efetuar na moagem do cru. Uma vez que as correções são efetuadas quase na totalidade na pedreira, há uma otimização de tempo uma vez que não é necessário o transporte de matérias-primas de correção.

2.2.5 Moagem de cru

O cru não é mais que a mistura adequada de matérias-primas com a composição química pretendida, que, após cozedura, vai dar origem ao clínquer. Como referido anteriormente, o material da pedreira na generalidade das vezes não tem as características pretendidas sendo, portanto, necessário fazer as devidas correções. Se as correções efetuadas na pedreira não forem suficientes, é ainda possível adicionar materiais na moagem de cru. No entanto, a segunda opção não é aconselhável uma vez que diminui a homogeneidade da mistura.

Mais uma vez, é importante salientar a importância dos quatro principais óxidos: CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, sendo que o CaO se encontra na forma de CaCO₃. Na Tabela 1 são apresentados os valores típicos dos principais óxidos do cru.

Tabela 1 - Composição típica do cru
(Apolinário, 2016)

Óxido	Teor médio, %
Óxido de cálcio	42
Dióxido de sílica	13
Óxido de alumínio	3,7
Óxido de ferro	1,9

A correta proporção dos óxidos é importante para o funcionamento do forno. Deste modo, e mais uma vez, são utilizados alguns coeficientes e módulos para assegurar o seu bom funcionamento: IS, MS e MA. Na Tabela 2 mostra-se a fórmula de cálculo os mesmos, bem como os valores típicos de cada um.

Tabela 2 – Índice de Saturação e módulos de sílica e alumínio

Índice/Módulo	Fórmula	Valores típicos
IS	Índice de Saturação $IS = \frac{CaO}{2,8 SiO_2 + 11,1 Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3} \times 100$	≈100
MA	Módulo de alumínio $MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	2,15-2,60
MS	Módulo de sílica $MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	1,5-1,9

A moagem tem como objetivo tornar as partículas mais finas e secar a mistura. O facto de as partículas terem menor granulometria permite uma maior rapidez de cozedura, uma cozedura completa, maior homogeneidade do produto final e uma poupança de energia térmica.

A mistura alimentada ao moinho de cru tem uma humidade de cerca de 7%. Através dos gases quentes provenientes do forno, com uma temperatura de cerca de 300°C, é possível retirar a humidade à mistura.

No CPA, a moagem é conseguida no moinho de bolas varrido a ar (Figura 7). Este moinho consiste num cilindro metálico horizontal com um diâmetro que pode variar entre 5 e 15 m. O interior do cilindro é revestido por placas de aço muito resistentes ao impacto. Cerca de 20 a 30% do cilindro está ocupado por corpos moentes. Estes corpos moentes, de forma esférica, fragmentam o material devido ao impacto durante a rotação do moinho.

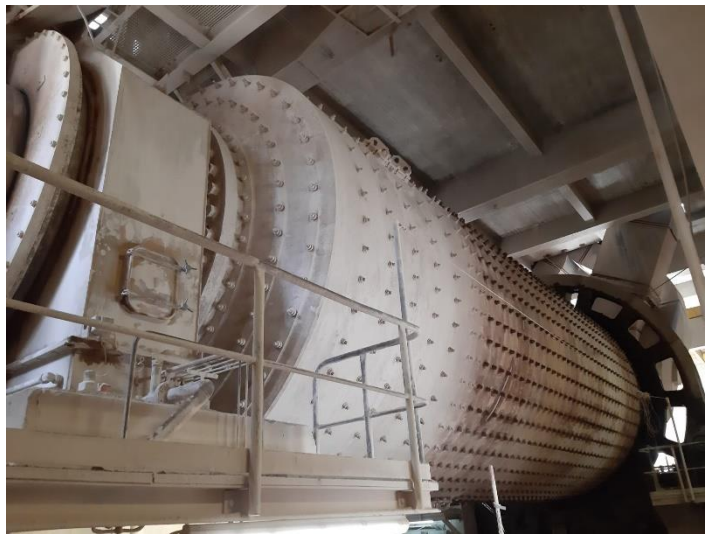


Figura 7 – Moinho de cru da linha 7

O circuito de ventilação do moinho é constituído por:

- Um separador que separa as partículas que não atingiram a granulometria suficiente, conduzindo-as de novo para o moinho;
- Vários ciclones que separam o material da corrente gasosa;
- Um ventilador com o objetivo de garantir que os gases se movem ao longo do circuito;
- Um filtro de mangas ou eletrofiltro que permite remover poeiras dos gases à saída dos ciclones (Figura 8).



Figura 8 – Filtro de mangas da linha 7

Nos filtros de mangas, o ar empoeirado atravessa um meio filtrante conhecido por “manga” que retém as partículas e apenas deixa passar o ar; as partículas acumulam-se nos poros da manga formando uma camada de filtração que, quando se verifica uma diminuição da pressão de ar, é retirada através da base da tremonha (Barbosa, 2014). As mangas tem uma altura que pode variar entre os 2 e 10 metros e um diâmetro que pode oscilar entre os 120 e 130 mm (Apolinário, 2016).

Neste ponto do processo, uma boa homogeneidade permite a melhoria da qualidade do clínquer, um menor consumo de energia bem como melhorias do funcionamento do forno, tendo este menos paragens e uma otimização do uso dos refratários (tijolos que revestem o interior do forno). Após moagem, o material é encaminhado para silos de homogeneização, sendo denominado por farinha.

A insuflação de ar na base do silo provoca a movimentação do material no seu interior. Deste modo, ocorre uma homogeneização pneumática por diminuição de atrito entre as partículas, aumentando a fluidificação da farinha. Pode considerar-se a existência de dois processos distintos para a homogeneização: o contínuo e o descontínuo.

O silo de homogeneização da linha sete do CPA funciona segundo o processo contínuo no qual a base do silo é composta por elementos porosos, a partir dos quais se faz a insuflação de ar. A farinha é colocada no interior do silo através de um sistema ramificado no cimo do mesmo.

Ao contrário da linha sete, a linha seis recorre a um processo descontínuo para homogeneização da farinha, ou seja, os silos estão divididos internamente na vertical. O silo superior é alimentado com farinha enquanto, simultaneamente, o silo inferior sofre uma insuflação cíclica. Após homogeneização, o material do silo superior é encaminhado para o silo inferior.

Existe ainda uma homogeneização mecânica que ocorre aquando da extração da farinha dos silos. Esta extração ocorre através das várias bocas situadas na base do silo, que extraem uma quantidade superior à necessária de modo que a farinha excedente seja injetada de novo no topo do silo, misturando-se com o material vindo da moagem.

O produto acabado é analisado de modo a verificar a sua composição química, finura e humidade. Espera-se que, nesta fase, peneirando uma amostra num peneiro com uma abertura de malha de 90 μm , haja uma retenção máxima de 25%.

2.2.6 Cozedura

Após o armazenamento de farinha nos silos, esta é encaminhada até à torre de ciclones para pré-aquecimento, sofrendo um aumento gradual da temperatura de 80 a 850°C devido à transferência térmica com os gases do forno, pelo que estes vão arrefecendo. Posteriormente, a farinha é encaminhada para o forno (Figura 9), onde ocorre a cozedura.



Figura 9 – Forno rotativo da linha 6

Ao aquecer a farinha, ocorre um dos maiores problemas da indústria cimenteira: a descarbonatação do carbonato de cálcio e consequente libertação de CO₂ (Apolinário, 2016; Mahasen, Smith e Humphreys, 2003).

Durante a cozedura ocorre a formação de clínquer. Esta rocha artificial é obtida pelas reações químicas entre a sílica, alumina, ferro e cálcio, sob a forma de óxidos. Geralmente representados por S, A, F e C, respetivamente, pelos químicos da área.

Os compostos maioritários pretendidos durante a cozedura são:

- Silicato Tricálcico (Alite)-C₃S - 3CaO.SiO₂;
- Silicato Bicálcico (Belite)-C₂S - 2CaO.SiO₂;
- Aluminato Tricálcico-C₃A - 3CaO.Al₂O₃;
- Ferro Aluminato de Cálcio-C₄AF - 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃.

Estes compostos constituintes do clínquer fazem do mesmo um produto reativo (Apolinário, 2016; Barbosa e Portella, 2019). As transformações e reações durante a cozedura serão detalhadas na secção 2.3.

Apesar de grande partes das reações para a formação do clínquer se darem às elevadas temperaturas conseguidas nos fornos rotativos, algumas reações têm início numa fase prévia, nas torres de ciclones que têm como objetivo a diminuição das perdas de calor, uma vez que o seu interior é revestido por material isolante, e a diminuição de perdas de material, já que o último ciclone tem uma configuração que permite o despoeiramento dos gases à saída (Apolinário, 2016).

Uma torre de ciclones é constituída por diversos ciclones: seis na linha de produção sete e cinco na linha de produção seis. O modo de funcionamento de uma torre de ciclones consiste na entrada na farinha no ciclone mais acima, dando-se o movimento descendente da mesma devido à gravidade. Em simultâneo, os gases quentes que saem do forno sobem pela torre de ciclones devido a um exaustor que permite a ventilação do forno. Durante o percurso da farinha e dos gases, estes estão em contacto entre si, ocorrendo uma permuta térmica.

Para maior eficiência, poderá ser usado um pré-calcinador, acoplado à torre de ciclones. O pré-calcinador possui um queimador próprio que permite que ocorra entre 90 e 95% da descarbonatação. Através deste reator, é possível manter a capacidade de produção com um forno de menores dimensões uma vez que parte das reações ocorrem neste ponto.

Na linha 7 do CPA existe o chamado pré-calcinador “verdadeiro”, existindo a câmara de combustão. No entanto, na linha 6 existe um pré-calcinador “falso”, ou seja, apenas é introduzido ar quente na torre de ciclones, proveniente do forno.

Após passagem pela torre de ciclones, a farinha já em parte descarbonatada, entra no forno, sendo este o reator onde ocorre a cozedura do material.

Os fornos são revestidos interiormente por tijolo refratário, o que permite uma proteção do material externo do forno (virola) dos efeitos químicos e térmicos e uma minimização de perdas térmicas (Figura 10).



Figura 10 – Interior de forno rotativo
(Agico Cement, 2020)

Após cozedura, é importante um rápido arrefecimento de modo aos cristais solidificarem tal e qual no estado em que estão. De entre as várias vantagens do arrefecimento, incluem-se a possibilidade de recuperar a energia do clínquer, reintroduzindo o ar quente no forno (ar secundário) ou no pré-calcinador (ar terciário) e uma melhor qualidade do clínquer. Para além disso, a temperatura a que o clínquer sai do forno impossibilita o seu transporte.

Para o rápido arrefecimento do clínquer, a indústria cimenteira recorre essencialmente a dois tipos de arrefecedores: de satélites e de grelhas. Os primeiros consistem num conjunto de oito a dez tubos cilíndricos que rodam simultaneamente com o forno. O clínquer a altas temperaturas passa pelo interior dos mesmos enquanto uma corrente de ar frio atravessa os satélites em contracorrente, provocando a diminuição da temperatura

do clínquer. Este tipo de arrefecedores utilizados na linha seis do CPA possui um rendimento de cerca de 55%. O aproveitamento do ar terciário não é possível provocando a perda de uma quantidade significativa de energia. Já os arrefecedores de grelha, utilizados na linha sete, são mais eficientes, atingindo rendimentos de 70%. Apesar de maiores gastos energéticos, possibilita a utilização de gases quentes no pré-calcinador. Em cima das grelhas existem tremonhas que vão libertando clínquer sobre fiadas intercaladas de placas fixas e móveis. Estas proporcionam um lento avanço do clínquer e os furos na sua base permitem a insuflação de ar frio que atravessa a camada de clínquer. Após arrefecimento, o clínquer é britando com recurso a britador de martelos.

O processo de cozedura é altamente endotérmico, isto é, necessita de grandes quantidades de energia para que ocorram as reações necessárias. Tradicionalmente, recorria-se à combustão de combustíveis fósseis apenas, por exemplo, carvão e coque de petróleo (Apolinário, 2016; Singh e Subramaniam, 2019; Schneider, Tschudin e Bolio, 2011). Atualmente recorre-se a outros tipos de combustíveis como plásticos e pneus para substituir parte dos combustíveis tradicionais.

Conforme dito anteriormente, a indústria cimenteira recorre ao coprocessamento numa tentativa de redução de custos ambientais e monetários. No CPA são usados como combustível alternativo os pneus triturados, combustíveis derivados de resíduos (CDR), farinhas animais, resíduos de veículos em fim de vida (RVFV) e biomassa. Posteriormente será explicado em maior detalhe o papel do coprocessamento na área dos combustíveis no subcapítulo 2.4.

2.2.7 Moagem de cimento

A moagem do cimento, de modo a obter um produto com menor granulometria, é um dos fatores determinante do comportamento do mesmo e, conseqüentemente, da sua boa qualidade uma vez que menor dimensão das partículas do cimento aumenta a superfície de contacto, ou seja, a reatividade.

A moagem do clínquer juntamente com gesso origina o cimento. O gesso é essencial para a trabalhabilidade do cimento, uma vez que a reação de um dos constituintes do clínquer, o aluminato tricálcico, C_3A , reage muito rapidamente com a água provocando uma presa quase instantânea impossibilitando a aplicação adequada de cimento na obra.

Cinzas, escórias de alto-forno, pozolanas e calcário, entre outras, podem ser também adicionados como aditivos conferindo propriedades específicas a cada tipo de cimento. Por exemplo, tem-se uma maior resistência à corrosão, um menor calor de hidratação e uma maior ou menor rapidez na formação de presa. Esta diversidade resulta num total 27 tipos de cimentos, descritos na norma NP EN 197-1 (Anexo II – Tipos de cimentos: NP EN 197-1) (IPQ, 2012).

Nesta etapa, a indústria cimenteira conta com a existência de diversos tipos de moinhos sendo o principal o moinho de bolas, que possui duas câmaras. Na primeira câmara, o material mais grosseiro é quebrado devido ao impacto de esferas. O interior da câmara, revestido por placas colocadas de modo a facilitar o levantamento do material aliado ao movimento rotacional da mesma faz com que as esferas se elevem e que caiam de seguida devido à força gravítica. A queda das esferas sobre o mistura do clínquer com gesso, podendo existir outros aditivos, provoca quebra das partículas de maiores dimensões. Já na segunda câmara a moagem é feita por afinamento no qual ocorre fricção das bolas sobre o material a quebrar. O interior da câmara consiste em placa classificadoras. Este nome provém do facto de classificar as bolas moentes por diferença de tamanhos.

Após a produção, o cimento é armazenado em silos para posterior expedição.

2.2.8 Embalagem e expedição

Após a produção, o material fica armazenado em silos até ser expedido. Como dito anteriormente, o CPA beneficia de bons acessos rodoviários, ferroviários e marítimos (Cimpor, 2018).

O produto é vendido em saco, sendo que cada saco vendido para o mercado nacional contém 25 kg, conforme apresentado na Figura 11 onde é possível ver um saco de CEM I 42,5R, CEM II/A-L 42,5R e CEM II/B-L 32,5N, da esquerda para a direita (Cimpor, 2020).



a)



b)

Figura 11 – Cimentos comercializados pela Cimpor: a) sacos de cimento e b) paletes prontas para expedição (Cimpor, 2020)

Como é possível verificar, através da tabela presente no Anexo II – Tipos de cimentos: NP EN 197-1, o CEMI 42,5R é constituído por 95-100% de clínquer sendo os restantes constituintes minoritários que não são especificados. O CEM II/A-L 42,5R pode conter entre 80 e 94% de clínquer enquanto o CEM II/B-L 32,5R pode ter entre 21 a 35% de clínquer. Em ambos os cimentos, a restante constituição corresponde a calcário.

Devido à proximidade ao rio, a expedição de clínquer e cimento a granel pode ser feita através de navios recorrendo a barcaças. O cais fluvial permite a atracagem de barcaças que serão carregadas de produto a exportar. Após carregamento das mesmas, estas deslocam-se até ao largo do rio Tejo, onde são carregados os navios através de gruas flutuantes, permitindo o carregamento de navios com até 60.000 ton com uma taxa de 10.000 ton/d (Figura 12) (Cimpor, 2021).



Figura 12 – Carregamento de navio a partir da barcaça
(Cimpor, 2021)

2.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CIMENTO

Para se descrever a química do cimento deve-se começar para produção de clínquer, por este ser o cerne de uma indústria cimenteira. Segundo definição da NP EN 197-1 de 2012, “O clínquer do cimento Portland resulta da sinterização de uma mistura rigorosamente especificada de matérias-primas (farinha ou pasta) contendo elementos, geralmente expressos em óxidos, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e pequenas quantidades de outros materiais” (IPQ, 2012). De forma generalista, apresenta-se na Tabela 3 uma composição típica, de cada óxido constituinte do clínquer (Winter, 2009).

Tabela 3 - Compostos e respetivos valores típicos do clínquer
(Winter, 2009)

Composto	Valores típicos (%)
SiO ₂	21,5
Al ₂ O ₃	5,2
Fe ₂ O ₃	2,8
CaO	66,6
SO ₃	1,0
MgO	1,0
K ₂ O	0,6
Na ₂ O	0,2

Se a mistura das matérias-primas não apresentar a referida composição pretendida (Tabela 3), adicionam-se materiais corretivos, geralmente ricos num dado elemento em défice. Na Tabela 4 mostram-se quais os principais materiais corretivos usados, bem como os constituintes em que são ricos (Cimpor, 2007).

Tabela 4 - Materiais corretivos usados e respetiva composição
(Apolinário 2016)

Material corretivo	Constituinte maioritário	Valores típicos (%)
Calcário	CaCO ₃	>95
Areia	SiO ₂	>90
Bauxite	Alumínio	-
Cinzas de pirite	Ferro	>85
Escória	Ferro	-

Os compostos do clínquer maioritários são os seguintes:

- C₂S: silicato bicálcico-2CaO.SiO₂;
- C₃A: aluminato tricálcico-3CaO.SiO₂;
- C₄AF: ferro aluminato de cálcio-4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃;
- C₃A: aluminato tricálcico-3CaO.Al₂O₃.

Existem vários índices que permite controlar o produto intermediário, nomeadamente: IS, MS e MA, como já referido (Cimpor, 2007).

a) Índice de saturação

O IS, também é conhecido por Fator de Saturação em Cal (FSC) e na denominação inglesa *Lime Saturation Factor* (LSF). Este parâmetro permite verificar o equilíbrio de saturação entre o SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ pelo CaO e é calculado pela expressão 1.

$$IS = \frac{CaO}{2,8 SiO_2 + 11,1 Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3} \times 100 \quad (1)$$

Onde,

CaO: Óxido de Cálcio, em percentagem mássica;

SiO₂: Óxido de Sílica, em percentagem mássica;

Al₂O₃: Óxido de Alumínio, em percentagem mássica;

Fe₂O₃: Óxido de Ferro, em percentagem mássica.

Para um clínquer com composição adequada, tem de haver uma quantidade suficiente de CaO pois uma quantidade exagerada de CaO permanece de forma não combinada no produto, este CaO não combinado denomina-se por cal livre, CaO_l, e origina cimentos expansivos uma vez que o CaO irá hidratar produzindo-se Ca(OH)₂. A cal livre deverá rondar valores próximos de 1%. Valores superiores revelam que a cozedura é insuficiente. Já valores inferiores revelam uma cozedura excessiva, causando um maior gasto económico e originando um clínquer mais difícil de moer.

b) Módulo de Sílica

O MS representa as proporções entre os óxidos de silício, alumínio e ferro.

Para que a reação seja possível com a temperatura do forno, deverá existir uma fase líquida. De modo a possibilitar a existência desta fase tem de ser respeitada uma determinada relação entre as proporções de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, demonstrada na expressão 2.

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2)$$

Onde,

SiO₂: Óxido de Sílica, em percentagem mássica;

Al₂O₃: Óxido de Alumínio, em percentagem mássica;

Fe₂O₃: Óxido de Ferro, em percentagem mássica.

Para o produto final com boas características é espectável que apresente um MS entre 2,15 e 2,60 pontos.

Uma baixa quantidade de fase líquida (<20%), provocando um elevado MS, diminui a aptidão à cozedura havendo um maior consumo térmico no forno e desgasta excessivamente o refratário uma vez que não existe a chamada “crosta” que protege o refratário.

c) Módulo de Alumínio

O MA representa a razão entre os óxidos de alumínio e ferro, sendo calculado segundo a expressão 3.

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (3)$$

Onde,

Al₂O₃: Óxido de Alumínio, em percentagem mássica;

Fe₂O₃: Óxido de Ferro, em percentagem mássica.

Este índice permite inferir sobre a viscosidade da fase líquida no decorrer da clínquerização, devendo estar entre os 1,5 e 1,9 pontos. Um valor superior aumenta a viscosidade da fase líquida. Já um valor muito reduzido de MA, não se forma C₃A, isto traduz-se num clínquer resistente ao ataque de sulfatos e com baixo calor de hidratação.

2.3.1 Cozedura do clínquer

Como dito anteriormente, o material de alimentação ao forno denomina-se por farinha. Este material transforma-se em clínquer devido ao aumento de temperatura. Na Tabela 5 são listadas as principais reações da transformação da farinha em clínquer e as correspondentes temperaturas (Cimpor, 2007).

Tabela 5 - Descrição das reações que ocorrem na transformação de farinha em clínquer e respectivas temperaturas

(Apolinário, 2016)

Temperatura(°C)	Reação
<100	Libertação da humidade (água livre)
100-300	Libertação da água adsorvida fisicamente
300-900	Libertação da água combinada das argilas
>500	Alterações estruturais dos silicatos
600-900	Carbonatos transformam-se em óxidos e CO ₂
>800	CaO reage na fase líquida. Origina belite, produtos intermédios, aluminatos e ferrite
>1250	Aluminato e ferrite fundem originando a fase líquida.
1250-1450	Forma-se a alite
150-80	Cristalização dos constituintes do clínquer

Os principais componentes do clínquer são os silicatos de cálcio. Estes dividem-se em silicato tricálcico (C₃S) e silicato bicálcico (C₂S). Também o aluminato de cálcio (C₃A) e ferro aluminato de cálcio (C₄AF) fazem parte da composição do clínquer, embora em menores quantidades (Cimpor, 2007).

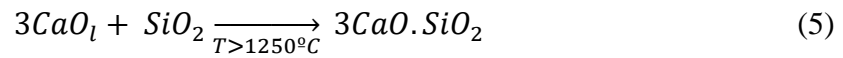
O C₂S, composto formado ainda em fase sólida, é também conhecido por belite e representa cerca de 20% da composição do produto final (Cimpor, 2007). A reação da sua formação é a apresentada na expressão 4 (Souza, Soares, Costa e Costa, 2015).



A moagem e a homogeneidade da mistura são avaliadas através desta reação uma vez que a mesma está sujeita à difusão dos iões através da estrutura do cristal. Ou seja, quanto melhor a homogeneidade e moagem maior a probabilidade de contacto entre partículas, isto é traduzido num aumento de velocidade da reação (Cimpor, 2007).

A fase líquida do clínquer forma-se devido à fusão de aluminatos e ferritos presentes na mistura. Só posteriormente à formação da fase líquida é que ocorre a formação de alite,

C₃S (Cimpor 2007). A formação de C₃S segue a reação dada pela expressão 5 (Souza, Soares, Costa e Costa, 2015).



O C₃S, silicato tricálcico, 3CaO.SiO₂, está presente no clínquer entre os 60 a 65% (Cimpor, 2007).

Devido ao rápido arrefecimento, a fase líquida constituída essencialmente por Fe₂O₃ e Al₂O₃ cristaliza formando os denominados ferro-aluminatos de cálcio, C₄AF. O Al₂O₃ excedente combina-se com a cal livre dando origem ao aluminato de cálcio, C₃A (Cimpor, 2007).

O diretor das pesquisas da *Portland Cement Association*, R. H. Bogue, inseriu na indústria cimenteira um sistema que permite calcular a composição do clínquer fundamentado na estereoquímica das reações e na cristalização total dos componentes do mesmo. Estas fórmulas baseiam-se em cálculos potenciais, isto é, os cálculos da composição mineralógica têm por base a análise química (Cimpor, 2007). Estes cálculos potenciais assumem que o clínquer é formado unicamente por C₃S (silicato tricálcico-3CaO.SiO₂), C₂S (silicato bicálcico-2CaO.SiO₂), C₃A (aluminato tricálcico-3CaO.Al₂O₃) e C₄AF (ferro aluminato de cálcio-4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃) e assumem a existência de um equilíbrio entre as fases sólida e líquida a elevadas temperaturas. Este método menospreza a existência de outros compostos minoritários e, portanto, trata-se de uma aproximação à realidade. Das expressões seis a nove é possível verificar as expressões deduzidas por Bogue para determinação do C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF, respetivamente (Cimpor, 2007).

$$C_3S = 4,07 CaO - 7,6 SiO_2 - 6,72 Al_2O_3 - 1,43 Fe_2O_3 \quad (6)$$

$$C_2S = 8,6 SiO_2 + 1,08 Fe_2O_3 + 5,07 Al_2O_3 - 3,07 CaO \quad (7)$$

$$C_3A = 2,65 Al_2O_3 - 1,69 Fe_2O_3 \quad (8)$$

$$C_4AF = 3,04 Fe_2O_3 \quad (9)$$

Esses quatro componentes principais do clínquer (C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF) permitem inferir sobre o comportamento esperado no produto final. Na Figura 13 é possível observar a evolução das resistências dos vários componentes do clínquer em função da

idade. Designa-se por idade o número de dias após a amassadura a que se ensaia a resistência à flexão e à compressão (Abd Elaty, 2014).

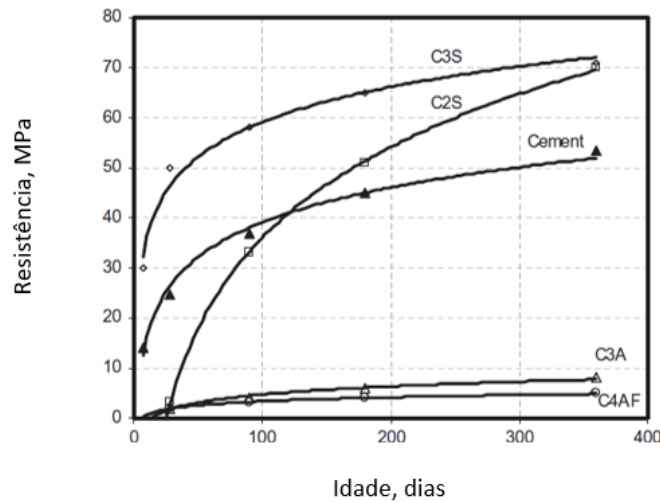


Figura 13 - Desenvolvimento das resistências dos componentes do clínquer em função da idade
Adaptado de (Abd elaty, 2014)

Têm vindo a ser desenvolvidas novas fórmulas que considerem o efeito de compostos existentes em menores quantidades. Ao contrário do assumido por Bogue, o clínquer conta com a presença de componentes minoritários, apresentados também sob a forma de óxidos com influência sobre o produto final. De entre esses componentes, encontram-se (Cimpor, 2007):

- Óxido de magnésio, MgO - provém do carbonato de magnésio presente nas matérias-primas. O seu efeito assemelha-se ao da cal livre, tornando o cimento expansivo, uma vez que a sua hidratação provoca um aumento de volume.
- Óxido de cálcio, CaO - é denominada cal livre. Advém da composição química e física da mistura e das condições de cozedura e arrefecimento. A sua hidratação provoca um incremento de volume, originando fissuração na estrutura construída.
- Trióxido de enxofre, SO_3 - subsiste nas matérias-primas e combustíveis. O seu excesso é prejudicial uma vez que aumenta as emissões de SO_2 . Por outro lado, a sua volatilização provoca posterior solidificação, provocando incrustações e agarramentos excessivos.
- Álcalis - Abrangem os óxidos e potássio e sódio. Apesar de intervirem como fundentes, são também compostos voláteis que facilitam incrustações. A sua

reação com os agregados provocam uma expansibilidade indesejável na argamassa (Chan, Wu, 2000).

- Pentóxido de fósforo, P_2O_5 - Ainda que presente em pequenas quantidades prejudicam o processo, para além de afetarem as resistências iniciais no cimento.
- Cloretos - Incrementam a volatilidade dos álcalis, beneficiando as incrustações na torre de ciclones e entrada do forno.
- Fluoretos - Levam à diminuição das resistências mecânicas.
- Óxido de titânio, TiO_2 - Atua como fundente. Incrementa as resistências mecânicas no cimento. Tem efeito no tempo de presa, retardando-o.
- Óxido de crómio, Cr_2O_3 - Atua também como fundente. Provoca a alteração da cor do cimento. A sua presença no cimento pode levar à ocorrência de dermatites. Para prevenir tal efeito é adicionado sulfato ferroso de modo a eliminar a sua forma solúvel Cr(VI).
- Óxido de manganês, Mn_2O_3 - À semelhança do óxido de crómio, age como fundente e tem efeito da cor do produto final.

2.3.2 Hidratação do cimento

A hidratação do cimento é um processo relativamente complexo, no entanto, é importante referir que a reação dos seus compostos com água liberta hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$. O processo de hidratação é também extremamente exotérmico (Almeida, 2008). Quando se mistura água com cimento, são iniciadas as reações de hidratação. Esta mistura dá origem a um gel e a compostos cristalinos. Este gel, rico em aluminatos, apresenta grandes quantidades de água e é muito instável. No entanto, com o desenvolvimento dos compostos cristalinos, este gel vai-se tornando mais estável uma vez que a sua água é retirada por reações com os compostos cristalinos. Este gel torna-se assim num responsável essencial no desenvolvimento de resistências mecânicas (Winter, 2012).

Num estado inicial observa-se a formação de etringite ($C_6AS_3H_{32}$) resultante da reação da água presente no gel com o sulfato (C_3A). A hidratação do C_3A é bastante exotérmica e dura relativamente pouco tempo, geralmente apenas alguns segundos. A esta reação seguem-se algumas horas nas quais é desenvolvido um baixo calor de hidratação denominada por fase de dormência ou período de indução. É nesta fase que é possível trabalhar o cimento, ou seja, aplicá-lo em obra (Winter, 2012).

No final do período de dormência, inicia-se a reação da alite e belite formando silicatos de cálcio e hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 . Dá-se a hidratação do C_4AF e dos óxidos de cálcio e magnésio originando, respetivamente, hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio (Winter, 2012).

A zona de transição corresponde à parte de cimento que contacta com o agregado, neste caso, a areia. Esta zona apresenta maior heterogeneidade e porosidade que a restante argamassa. As partículas de areia de maiores dimensões originam uma camada de água à sua superfície incrementando a proporção água/cimento. O aumento de espaços livres permite o desenvolvimento de cristais de Ca(OH)_2 de grandes dimensões perpendicularmente ao agregado. Forma-se assim zonas de possíveis ruturas. Para além disso, a elevada dimensão dos cristais é sinónima de reduzida superfície específica, isto é, as forças de adesão são reduzidas (Mehta, Monteiro, 1994; Silva, 2005).

Na Figura 14 é possível observar o espaço vazio criado pelos silicatos de cálcio hidratados e pelos cristais de Ca(OH)_2 responsáveis pelo decréscimo de resistência da argamassa.

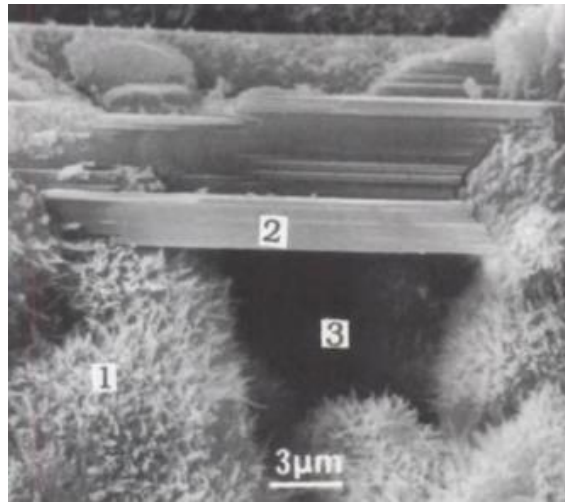


Figura 14 – Observação ao microscópico de varredura eletrónica do cimento hidratado. 1) silicatos de cálcio hidratados; 2) cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 3) espaço vazio

(Henriques, 2019)

2.4 COPROCESSAMENTO

2.4.1 Nota Introdutória

O termo coprocessamento designa a utilização de resíduos, previamente determinados como viáveis, como substitutos de combustíveis e/ou matérias-primas na indústria.

No campo dos combustíveis alternativos, os resíduos permitem uma redução do custo em recursos energéticos e a preservação das jazidas naturais limitadas. Para além da ausência de desperdícios, uma vez que a quantidade de cinzas eventualmente formadas é incorporada no produto final. Já no âmbito da substituição material, o coprocessamento sustenta numa atividade económica de valor acrescentado para a da economia nacional (AVE, 2020).

A nível nacional, a coincineração rege-se pelo Decreto-Lei nº85/2005. Segundo o mesmo, a coincineração é uma das soluções de “fim de linha” e deve ser um recurso utilizado visando sempre o aproveitamento máximo de energia. Determina o regime legal da incineração e coincineração de resíduos, passando para a ordem jurídica interna o acordado no Parlamento Europeu. Divulga dados como a determinação dos valores limites de emissão para a coincineração de resíduos, as técnicas de medição e os valores limites de emissão para a atmosfera.

De entre as vantagens da coíncineração destacam-se as seguintes (Geocycle, 2020):

- Destruição completa dos resíduos, garantida pela condições de elevada temperatura, excesso de oxigénio e elevados tempos de residência;
- As temperaturas características dos fornos de clínquer evitam a formação de dioxinas e furanos;
- Redução da emissão de gases com efeito de estufa uma vez que os resíduos são usados em detrimento de combustíveis fósseis.

Existem uma série de critérios que definem a viabilidade dos resíduos quer como substitutos materiais quer como substitutos de combustíveis. Os critérios de aceitabilidade de determinado resíduo encontram-se esquematizados na Figura 15 (GTZ-Holcim, 2020).

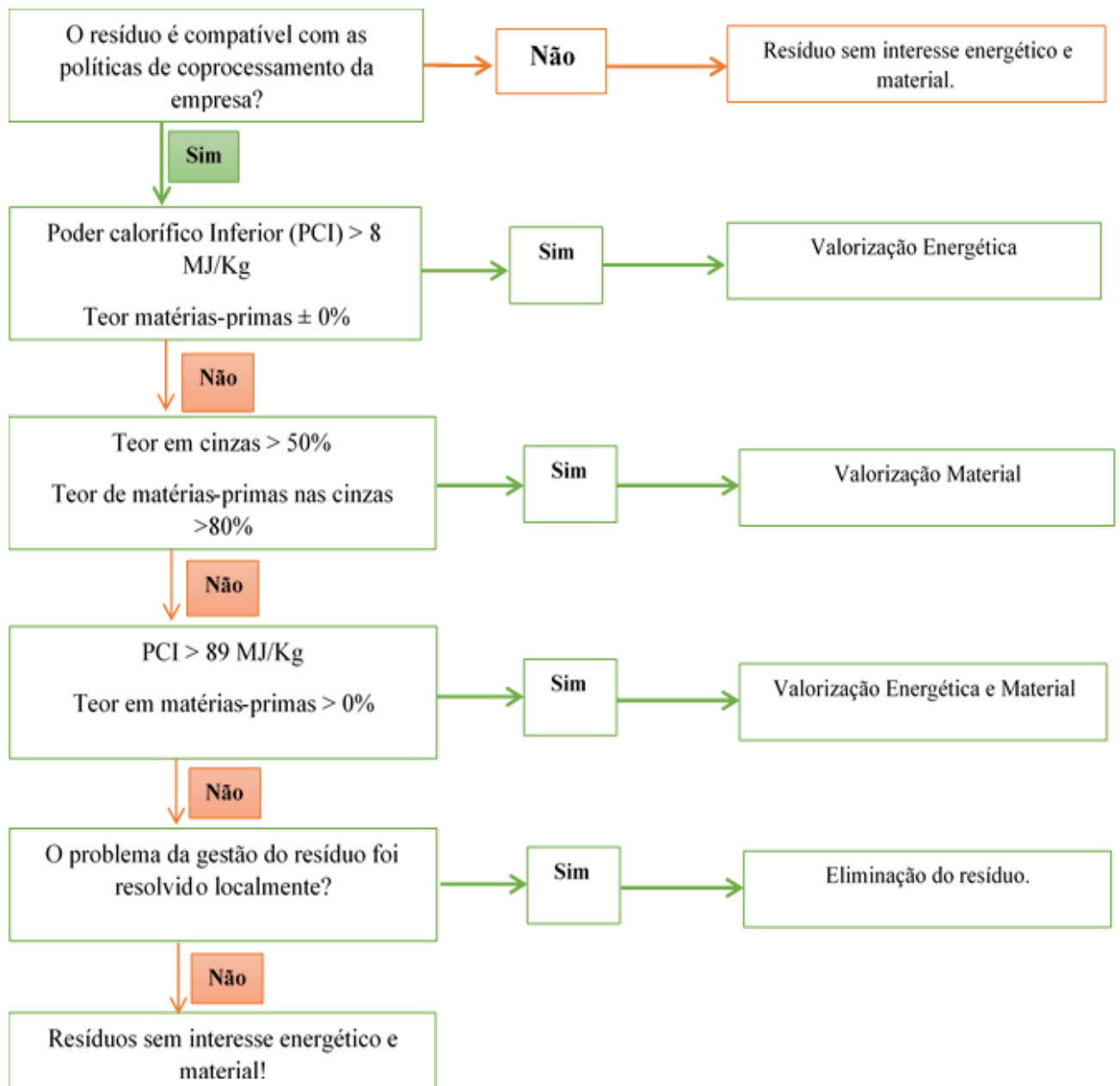


Figura 15 - Fluxograma de aceitação de resíduos como combustíveis

Adaptado de (GTZ-Holcim, 2020)

Ao longo dos anos a Cimpor tem vindo a preocupar-se com a diminuição da produção de resíduos bem como com o destino a dar aos mesmos, tal é evidente ao analisar as declarações ambientais emitidas pela empresa. A Figura 16 demonstra a evolução da quantidade de resíduos produzidos pelo CPA bem como o destino dos mesmos (Cimpor, 2019).

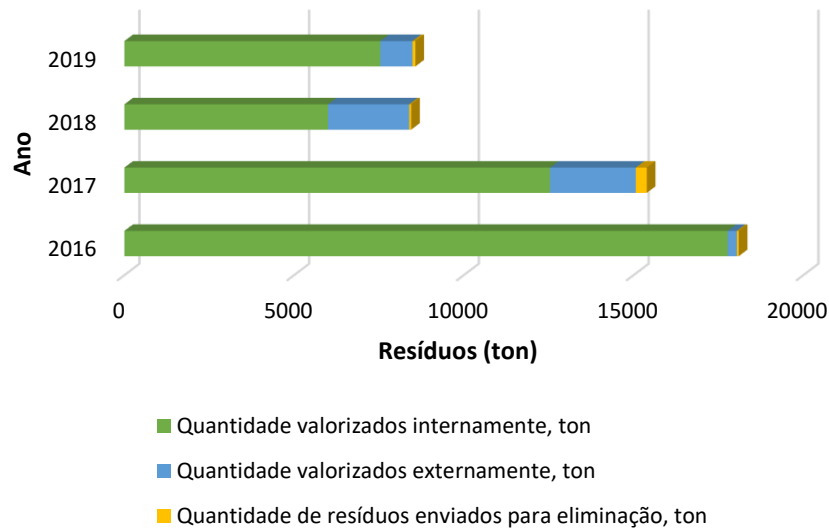


Figura 16 – Quantidade de resíduos produzidos pelo CPA, em ton, e destino final dos mesmos (Cimpor, 2019)

Como é possível verificarmos grande parte dos resíduos obtidos são valorizados internamente. Observa-se também que tem havido um grande decréscimo na produção de resíduos.

2.4.2 Substituição Material

Um dos objetivos da indústria cimenteira é a permuta de matérias-primas virgens por outras matérias-primas secundárias. Mostra-se na Figura 17 a quantidade de resíduos rececionados no CPA entre 2017 e 2019.

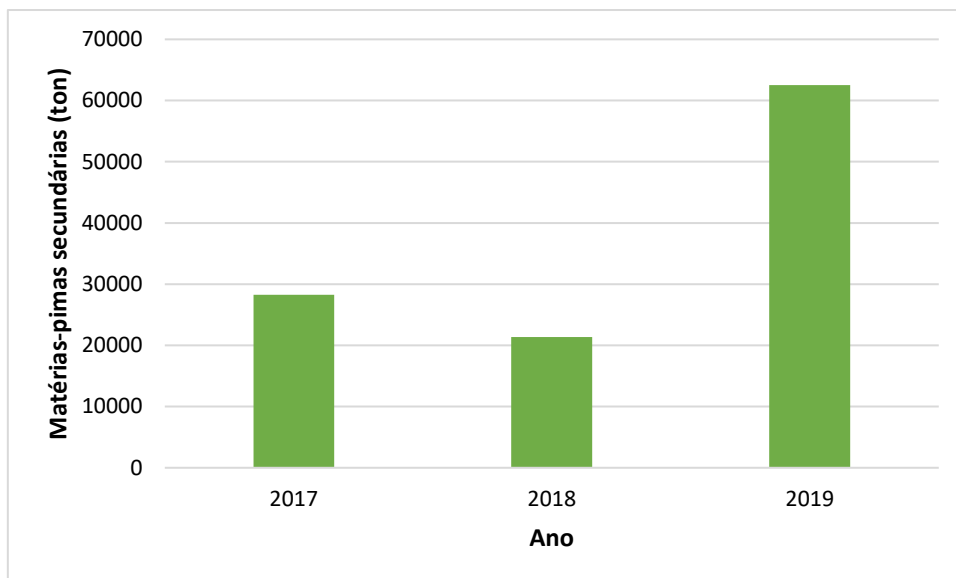


Figura 17 – Evolução da quantidade de matérias-primas secundárias rececionadas no CPA
(Cimpor, 2019)

Na figura 17 verifica-se a maior utilização de matérias-primas secundárias no processo de fabrico no ano de 2019.

Na Tabela 6 são apresentados os resíduos empregues com função de matéria-prima e respetivas quantidades no CPA.

Tabela 6 – Resíduos utilizados para substituição de matérias-primas e respetivas quantidades
(Cimpor, 2018)

Resíduo	Origem	Quantidade valorizada (ton)
Hidróxido de cálcio	Produção de acetileno	2 082
Mistura de resíduos de construção e demolição e resíduos de betão	Obras de construção civil Centrais de betão pronto	12 393
Lamas e bolos de filtração do tratamento de gases	Indústria de ferro e de aço	4 033
Moldes de fundição vazados	Indústria de ferro e de aço	58
Granalhas crivadas das operações de remoção de pinturas de navios	Indústria naval	8 115

Como observamos na Tabela 6, os resíduos usados no âmbito do coprocessamento abrangem um vasto leque de características. Verifica-se que, por exemplo, os resíduos produzidos das obras de construção civil podem ser reutilizados na indústria cimenteira.

A instabilidade do mercado faz com que haja alguma dificuldade maximizar a substituição material, por escassez de resíduos adequados.

2.4.3 Substituição de Combustível

Na altura primordial da produção de clínquer em Portugal, o combustível utilizado era o fuel. Nos anos 80, passou a usar-se o carvão mineral. Posteriormente, o pet-coque surgiu como subproduto das refinarias de petróleo, com um custo mais atrativo, sendo o mais utilizado atualmente (Cimpor, 2007).

A porção não queimada do combustível, cinzas, é adicionada ao clínquer. Por este motivo, é importante estudar qual o impacto das cinzas no produto final.

Quando se trata de combustíveis, existem diversas propriedades que devem ser consideradas, nomeadamente (Apolinário, 2016; AVE, 2020; Cimpor, 2007):

- Poder calorífico, PC: quantidade de calor produzido durante a combustão. Pode falar-se em poder calorífico superior, PCS, quando a combustão se dá a volume constante e com 100% de oxigénio, ou poder calorífico inferior, PCI, alcançado numa situação real com pressão constante e atmosfera normal;
- Matérias voláteis: facilidade de um combustível inflamar. Valores elevados traduzem-se em chamas curtas devendo ser moídos mais grosseiramente. Valores reduzidos significam que determinado combustível tem dificuldade em inflamar, devendo, portanto, ser moídos de forma mais fina produzindo chamas mais longas;
- Teor de cinzas: Percentagem de combustível não queimado que é integrado no clínquer. Geralmente são ricas em sílica, ferro e alumínio;
- Teor em SO₃ no combustível: deve ser considerado uma vez que a sua presença origina problemas na operacionalidade do forno.

Na Tabela 7 apresentam-se quais os resíduos utilizados no CPA para substituição térmica, bem como as quantidades admitidas (Cimpor, 2019).

Tabela 7 - Resíduos utilizados para substituição de combustíveis e respectivas quantidades
(Cimpor 2019)

Designação	Origem	Quantidades valorizadas (ton)		
		2016	2017	2018
Biomassa vegetal	Proveniente da atividade da Pedreira do Bom Jesus	0	128	310
	Bagaço da azeitona a indústria do azeite	0	6 310	11 144
	Estilha proveniente da indústria da transformação da madeira e de sulipas rodoviárias	0	0	724
	Indústria de rações	3 826	4 353	2 816
Farinhas animais				
CDR	Triagem e tratamento mecânico e biológico de RSU e operadores de gestão de resíduos	26 777	2 629	17 160
RVFV	Fragmentação e reciclagem de veículos em fim de vida	8 533	4 519	8 616
Pneus usados	Operadores de gestão de resíduos	16 326	18 838	16 001

Como se pode verificar houve uma diminuição da utilização de farinhas animais devido à menor disponibilidade no mercado (Tabela 7). Por outro lado, em 2017 deu-se o início da utilização do bagaço de azeitona em quantidades relevantes. Também a estilha de madeira foi adicionada à multiplicidade de combustíveis alternativos. No ano de 2018, conseguiu-se uma fração total de biomassa de 26% relativamente a 18% obtidos em 2017 (Cimpor, 2018).

A substituição térmica global em 2019 atingiu os 35,5% enquanto em 2018 apenas tinha sido possível uma taxa de substituição de 30,5% (Cimpor, 2019).

2.5 CONTROLO DE QUALIDADE

O controlo da qualidade é fundamental para garantir uma boa qualidade dos produtos finais bem como uma maior rentabilidade no aproveitamento dos recursos. Apenas recorrendo ao controlo de qualidade é possível beneficiar do coprocessamento uma vez que uma pequena variação nas características do resíduo a utilizar pode influenciar o produto final.

O CPA possui um Laboratório de Controlo do Processo, LCP, e um laboratório de Controlo da Qualidade, LCQ. No LCP são feitos ensaios de forma expedita durante várias etapas do processo.

No LCQ são feitos ensaios aos diferentes materiais inerentes ao processo como, por exemplo, matérias-primas, clínquer, cimento, produtos intermediários, adjuvantes e combustíveis. Para melhor compreensão relativa ao modo de funcionamento do laboratório, explicar-se-á, resumidamente, qual o modo de organização do mesmo.

Após a colheita da amostra, esta dá entrada no LCQ, na sala de preparação de amostras as mesmas são tratadas individualmente e preparadas segundo as suas características e ensaios a que se destinam. Na Figura 18 a) observam-se amostras de calcário, e na Figura 18 b) combustíveis derivados de resíduos, CDR. A amostragem é um passo importante e consiste na diminuição da quantidade da amostra, de uma forma representativa, para que seja possível analisá-la e é feita de acordo com a NP-EN 196-7, norma que determina os métodos de colheitas e de preparação de amostras de cimento.



a)



b)

Figura 18 – Amostras rececionadas no LCQ: a) calcário e b) CDR

Após preparação, as amostras são encaminhadas para a sala de ensaios físicos e mecânicos ou para a sala dos ensaios químicos, conforme os ensaios pretendidos.

Na sala de ensaios físicos e mecânicos as amostras de cimento e clínquer são sujeitas a ensaios de resistências a flexão e compressão e ensaios para determinação de expansibilidade. Também a superfície específica de Blaine é determinada bem como o início e fim de presa e expansibilidade. Os ensaios físicos e mecânicos seguem as NP-EN 196-1 e NP-EN 196-3 que se referem, respetivamente, à determinação das resistências mecânicas e à determinação do tempo de presa e expansibilidade. A NP-EN 196-6 uniformiza o método de determinação da finura do cimento e clínquer.

Nos ensaios químicos, determina-se a composição química dos diversos materiais, desde as matérias-primas aos produtos finais, recorrendo-se à técnica de Raio-X. Métodos analíticos tradicionais também são usados para determinar, por exemplo, cloretos, resíduos insolúveis ou calor de hidratação. Também os ensaios químicos seguem um conjunto de normas, por exemplo, a NP-EN 196: análise química dos cimentos, e a NP-EN 196-5: ensaio de pozolanicidade de cimentos pozolânicos.

Todas as normas enunciadas anteriormente são disponibilizadas pelo Instituto Português da Qualidade, IPQ.

2.6 POZOLANAS

De acordo com a NP 4220:2009, “as pozolanas são materiais que, apesar de não terem por si só propriedades aglomerantes hidráulicas, são capazes de se combinar com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente e em presença de água, e formar compostos semelhantes aos originados na hidratação dos constituintes do cimento Portland” (IPQ, 2009).

Segundo a NP EN 197-1:2012, os materiais pozolânicos não têm capacidade de endurecer por si próprios quando misturados com água. No entanto, se forem reduzidos a uma granulometria muito reduzida e na presença de água reagem com o hidróxido de cálcio dissolvido formando silicatos e aluminatos de cálcio, que permitem o incremento de resistência da argamassa (IPQ, 2012).

As pozolanas são constituídas maioritariamente por dióxido de silício reativo e por óxido de alumínio, respetivamente SiO_2 e Al_2O_3 . Os materiais pozolânicos devem ter um teor de SiO_2 superior a 25% em massa (IPQ, 2012).

Segundo a NP EN 197-1:2012, as pozolanas dividem-se em dois tipos (IPQ, 2012):

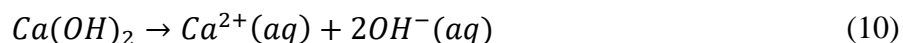
- Pozolanas naturais: pozolanas de origem vulcânica ou rochas sedimentares com composição química e mineralógica conforme a enunciada anteriormente;
- Pozolanas calcinadas: pozolanas de origem vulcânica, argilas, xistos ou rochas sedimentares, ativados por tratamento térmico com composição química e mineralógica conforme a enunciada anteriormente.

No subcapítulo 2.3, abordou-se existência de dois possíveis problemas na indústria cimenteira, sendo eles:

- Reação expansiva devido ao teor de álcalis;
- Cimentos com fraca resistência devido à presença de Ca(OH)_2 .

Ambos os problemas podem ser solucionados recorrendo às pozolanas. Por um lado, as reações álcali-agregado podem ser diminuídas devido à incorporação de pozolanas no cimento (Silva 2005). Por outro lado, como referido no início deste tópico, as pozolanas têm a capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio resolvendo o segundo problema da produção de cimentos com fraca resistência.

A hidrólise do Ca(OH)_2 segue a expressão 10.



Os compostos siliciosos e aluminosos existentes nas pozolanas reagem com o anião hidróxido e os óxidos reagem com o catião Ca^{2+} . Formam-se então os silicatos e aluminatos de cálcio com propriedades aglomerantes e resistentes (Madalena, 2013).

Os cimentos aditivados com pozolanas dividem-se nas chamadas “Classes de Pozolanicidade” de acordo com a NP 4220:2009. Estas classes consistem na sigla POZ seguida da indicação da percentagem de cimento de referência/percentagem de pozolana. Por exemplo, uma mistura de 90% de cimento de referencia com 10% de pozolana é designado por: POZ 90/10 (IPQ, 2009).

2.7 VIDRO

Portugal ainda se encontra longe do panorama ideal que se pretende para a taxa de reciclagem de materiais de vidro. Segundo a APA, as metas a cumprir são ainda as definias para 2011, isto é, no mínimo, 60% das embalagens de vidro produzidas deverão ser valorizadas e 60% dessa quantidade deverá ser reciclada. No ano de 2017, apenas 49% das embalagens de vidro produzidas foram recicladas (APA, 2019). Segundo o indicado no Portal do Estado do Ambiente, foi decidido em diretiva do conselho europeu (diretiva 2018/852) que a meta para a reciclagem de vidro, a atingir até 2025, deverá ser de 70% (APA, 2019). Na Figura 19 pode-se verificar a evolução da taxa de reciclagem de vidro em Portugal, onde se observa que estamos aquém do pretendido.

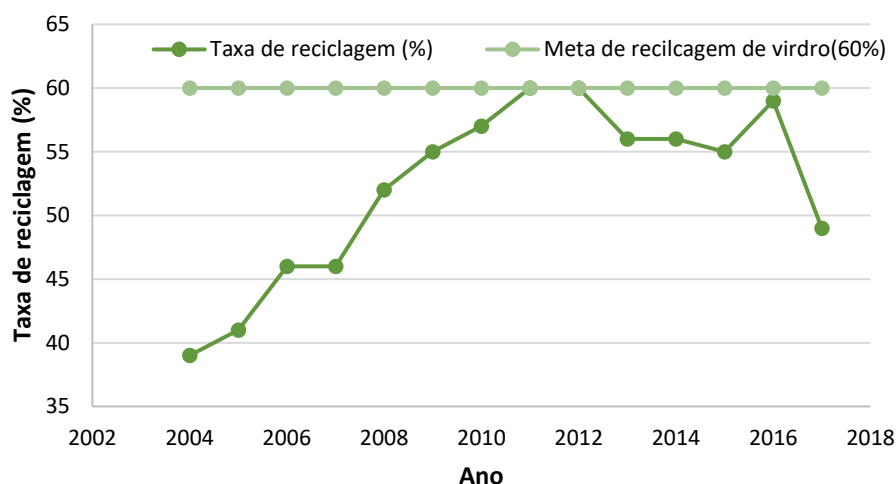


Figura 19 -Evolução da reciclagem de vidro em Portugal ao longo dos anos (APA, 2019)

Verifica-se que, entre 2004 e 2018, apenas nos anos de 2010 e 2012 foi atingida a meta para reciclagem de vidro.

O vidro é essencialmente composto por areia, carbonato de sódio e calcário (Verallia, 2020). A reciclagem do vidro tem diversas vantagens, nomeadamente: poupança nas matérias-primas (1 ton de cascos de vidro produz 1 ton de vidro enquanto que para a produção da mesma quantidade de vidro são necessárias 1,2 ton de matérias-primas virgens), poupança de energia (por cada 10% de cascos de vidro utilizados traduz-se numa poupança de energia de 2,5%) e proteção ambiental (evita o acumular de vidro em aterro e reduz as emissões gasosas, por exemplo no fabrico de matérias-primas, como a soda) (CERV).

O vidro é aquecido a cerca de 1500°C e depois encaminhado para máquinas de moldagem através dos chamados alimentadores. Na extremidade destes, a corrente de vidro é cortada em gotas. Estas gotas sofrem um rigoroso controlo de peso, forma e temperatura. Nas máquinas de moldagem é dado o formato a um objeto de vidro vazio através de um punção metálico ou ar comprimido. A moldagem realiza-se em duas fases: o vidro é soprado ou prensado numa bola oca de forma intermédia onde é aplicada a abertura final, de seguida, a forma anterior é deslocada por um braço para o molde final onde é conseguida a forma pretendida por sopragem. Este processo termina com uma temperatura de cerca de 500°C

sendo o vidro reaquecido de novo e arrefecido progressivamente com intuito de o tornar mais firme (Verallia, 2020).

Devido aos materiais que compõem o vidro serem ricos em sílica e ao mesmo ser obtido através de calcinação com temperaturas muito elevadas, neste trabalho pretende testar-se a sua aptidão para a atividade pozolânica.

Optou-se por testar os efeitos da mistura de vidro de garrafas de bebidas com cimento. Esta escolha baseou-se na facilidade de encontrar este tipo de vidro e na sua grande utilização.

Um outro tipo de vidro que se decidiu ensaiar foi o vidro para-brisas de automóveis. De acordo com a *Carglass*, empresa que forneceu o vidro para-brisas, o modo de fabrico do mesmo consiste em duas camadas de vidro intervaladas com uma camada de Polivinil Butiral, PVB, que irá impedir a sua fragmentação em caso de acidente (Carglass, 2020).

3 Trabalho experimental

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

No desenvolvimento da parte experimental da presente dissertação testaram-se três tipos de vidro:

- Para-brisas de automóvel (PB);
- Vidro de garrafa castanho (VC);
- Vidro de garrafa verde (VV).

Para cada tipo de vidro foram ensaiadas percentagens diferentes de vidro: 2, 5, 10, 20, 35 e 45%. Teve-se como amostra de controlo o CEM I 42,5R cuja ficha técnica se encontra no Anexo III – Ficha técnica do CEM I 42,5R. Esta amostra foi utilizada em todas as misturas.

Durante a escrita do presente documento, as misturas de cimento e vidro são designadas pelas abreviaturas do tipo de vidro seguido da percentagem de incorporação de vidro. Por exemplo, uma mistura de 55% de CEM I 42,5R com 45% de vidro para-brisas designar-se-á PB45.

No desenvolvimento do trabalho prático seleccionaram-se os seguintes ensaios indicados na NP 4220:2009 como requisitos químicos e físicos, respetivamente:

- Ensaios químicos: perda ao fogo, cloretos, trióxido de enxofre e álcalis e pozolanicidade;
- Ensaios físicos: índice de atividade pozolânica e tempo de início de presa.

Na secção seguinte será feita uma descrição sobre as técnicas e equipamentos de interesse para a presente dissertação.

3.2 PROCEDIMENTO

Neste capítulo são exploradas as técnicas utilizadas. É também feita uma descrição dos equipamentos utilizados ao longo do desenvolvimento do trabalho experimental.

No Anexo IV – Equipamentos Utilizados, listam-se os equipamentos utilizados com as respectivas marcas e modelos bem como os reagentes necessários.

A análise química por FRX é realizada apenas para as misturas que revelaram ter atividade pozolânica.

3.2.1 Redução de granulometria

Relativamente aos vidros utilizados, o primeiro passo a tomar foi reduzir a sua granulometria. O vidro para-brisas e as garrafas a utilizar foram quebrados com recurso a um martelo visto terem um elevado tamanho. Após fragmentação em pedaços mais pequenos, foram moídos no moinho de discos e posteriormente no moinho de anéis.

Na Figura 20 mostram-se algumas das garrafas antes de serem quebradas e dentro do balde encontram-se algumas garrafas castanhas já partidas.



Figura 20 - Garrafas intactas e partidas

À semelhança da quebra de vidro das garrafas, também o para-brisas foi partido em pedaços mais pequenos (Figura 21) para ser possível a sua introdução no moinho de anéis.



Figura 21 – Vidro para-brisas a ser quebrado

O moinho de discos permite uma redução da granulometria. Esta redução é conseguida uma vez que os dois discos giram em sentidos opostos, encostados um ao outro. O material a moer sofre a fricção dos dois discos e, quando atinge a granulometria pretendida, caí na gaveta de recolha de amostra. A Figura 22-a mostra o aspeto exterior do moinho de discos.



a)

b)

Figura 22 - Moinho de discos: a) exterior e b) interior

A Figura 22-b evidencia o modo como o referido moinho mói o material girando os dois discos em sentidos opostos.

Apesar da grande diminuição de granulometria, pretende-se um material mais finamente moído. Por este motivo recorreu-se ao moinho de anéis, representado na Figura 23.



Figura 23 - Moinho de discos

O material, anteriormente moído no moinho de discos, é introduzido no interior do recipiente do moinho de discos. Este é fechado e fica comprimido entre a base e uma alavanca. A base inferior onde assenta o recipiente com o conjunto de anéis (Figura 23) vibra a grande velocidade fazendo com que os discos colidam com o material, fragmentando-o.

3.2.2 Avaliação da atividade pozolânica

A atividade pozolânica pode ser determinada por métodos indiretos ou por métodos diretos. Sendo que os métodos diretos recorrem a métodos analíticos para o acompanhamento da existência de Ca(OH)_2 (Donatello, 2010). O método indireto baseia-se na avaliação das resistências à compressão entre o cimento de referência e o cimento contendo vidro.

3.2.2.1 Ensaio de *Frattini*

Socorreu-se a referências normativas para supervisionar a presença do hidróxido de sódio. Foi utilizada a NP EN 196-5 que descreve o procedimento a adotar na avaliação da pozolanicidade de cimento pozolânico. Segundo a mesma, a pozolanicidade é determinada por comparação da concentração do ião cálcio (expresso em CaO) da solução em contacto com o cimento hidratado com a quantidade de ião cálcio necessária para saturar uma solução nas mesmas condições. Se a solução apresentar uma concentração de ião cálcio inferior à concentração de saturação admitimos que o ensaio é satisfeito, ou seja, existe reação pozolânica (IPQ, 2011). O procedimento detalhado encontra-se nos anexos. Resumidamente, tal procedimento consiste em colocar 20 g de cimento em água fervida recentemente, agitar energeticamente e deixar repousar durante 8 ou 15 dias na estufa a 40°C . Após esse período, deveremos proceder a uma filtração a vácuo. Todo este procedimento deve ser feito o mais rapidamente possível de modo a diminuir o tempo de contacto da solução com o ar. Para determinar a concentração de ião hidróxilo, após o filtrado arrefecer, devem ser titulados 50 ml do mesmo com a solução de ácido clorídrico 0,01 M usando alaranjado de metilo como indicador (viragem da cor amarela para laranja). Na determinação da concentração do óxido de cálcio, é necessário ajustar o pH da solução anterior a $12,5 \pm 0,2$ com hidróxido de sódio e titular com solução de EDTA 0,03 M. Recorre-se ao indicador de Calcon para visualizar o ponto de equivalência que ocorre quando a solução passa de rosa a azul.

Na Figura 24 observa-se o gráfico referido na norma que permite atestar a presença de reação pozolânica.

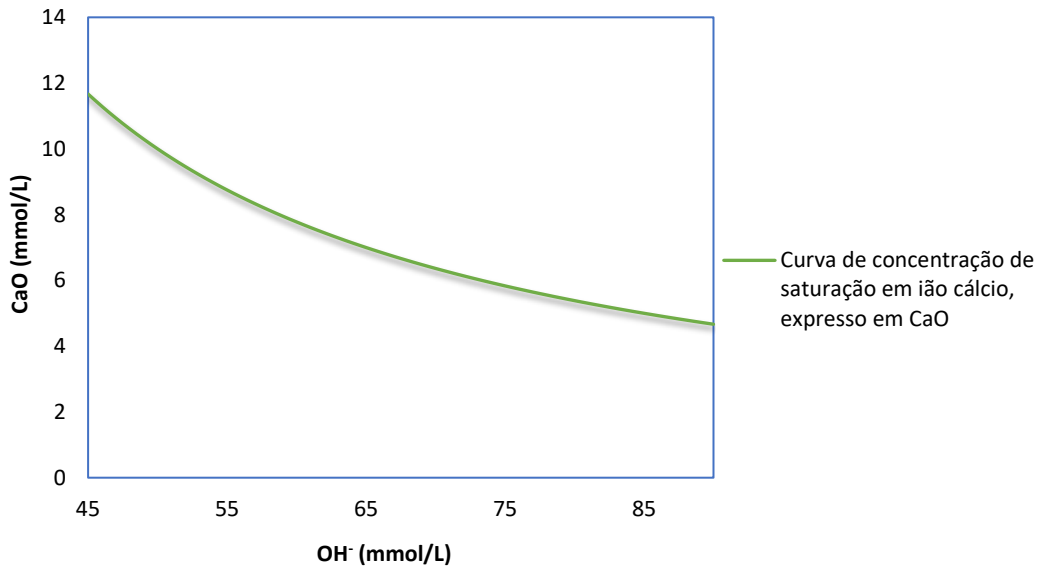


Figura 24 - Diagrama que permite determinar a pozolanicidade (IPQ, 2011)

A curva apresentada no diagrama acima apresentado representa a concentração de saturação do íon cálcio. Resultados abaixo da curva demonstram que na argamassa existe atividade pozolânica (IPQ, 2011).

Com base no procedimento descrito no Anexo V – Determinação de pozolanicidade: NP EN 196-5, é possível calcular as concentrações do íon hidróxido e do íon cálcio, expresso em óxido de cálcio, através das expressões 11 e 12, respetivamente:

$$[OH^-] = \frac{1000 \times 0,01 \times V_1 \times f_1}{50} \quad (11)$$

Onde:

V₁, o volume, em mililitros, de solução de HCl 0,01M usado para a titulação;

f₁=0,946: fator da solução de HCl 0,01 M.

$$[CaO] = \frac{1000 \times 0,03 \times V_2 \times f_2}{50} \quad (12)$$

Sendo:

V₂, o volume, em mililitros, de solução de EDTA usado para a titulação;

f₂=1,003: fator da solução de EDTA.

Ambos os íons são expressos em mmol/L.

3.2.2.2 Índice de atividade pozolânica

Os métodos indiretos para a verificação da existência de atividade pozolânica necessitam de uma propriedade física que possa ser avaliada (Donatello, 2010). Optou-se por recorrer ao índice de atividade, IA, uma vez que a norma alusiva à utilização de pozolanas o refere como requisito físico (IPQ, 2009).

O IA demonstra a influência da pozolana na resistência à compressão da argamassa. Este índice é avaliado através da razão entre as resistências à compressão aos 28 dias da argamassa correspondente à mistura de cimento com pozolana e a resistência, à mesma idade, da argamassa preparada apenas com o cimento de referência (IPQ, 2009).

A determinação das resistências mecânicas permite definir a classe de resistência da argamassa final e seguiu a NP 196-1 (IPQ, 2017).

A argamassa é amassada numa misturadora automática. A areia utilizada é comprada já em doses individuais que possuem as percentagens correta de cada granulometria, especificadas na norma anteriormente referida. a areia é colocada em tremonha própria para que seja adicionada à mistura de água e cimento em altura própria.

Para uma maior segurança na representatividade de resultados, para cada mistura foram feitas 3 argamassas. Uma vez que cada argamassa serve para fazer 3 provetes, temos um total de 9 provetes por cada mistura.

A realização da argamassa consiste nas seguintes etapas: pesagem de 450 g da mistura cimento + vidro; adição da mistura a 225 g de água e 1350 g de areia; mistura mecânica da argamassa na misturadora à velocidade lenta; após 30 segundos, adicionar a areia e colocar a misturadora em velocidade rápida durante 30 segundos; a misturadora para

durante 90 segundos para possibilitar retirar a argamassa que aderiu ao recipiente com auxílio de uma espátula de borracha; prosseguir com a velocidade rápida por 30 segundos.

Feita a argamassa são preparados os provetes com as seguintes dimensões: 40 mm x 40 mm x 160 mm. O molde tripartido com a respectiva prolonga deve estar fixo na mesa do compactador. A este molde deve ser adicionada a primeira de duas camadas de argamassa em cada uma das divisões. A quantidade certa a colocar em cada divisão é aferida com uma espátula de dimensões normalizadas. A argamassa está então pronta para ser compactada, sofrendo 60 pancadas, conseguidas através da sequência de elevações e quedas do compactador. Após término das 60 pancadas, é adicionada a segunda camada a compactar de modo semelhantes, apenas alterando a espátula que é agora mais pequena. Após mais 60 pancadas, o molde é retirado da mesa do compactador, é extraída a prolonga; a argamassa em excesso é retirada fazendo deslizar uma régua metálica plana quase na vertical, mas com uma ligeira inclinação na direção do nivelamento.

Após os provetes estarem prontos, são armazenados num armário húmido a uma temperatura de 20°C e uma humidade relativa por volta de 95%, onde ficam por 24 horas. Na Figura 25 é possível observar o aspeto dos provetes após retirada da prolonga e prontos a desmoldar.



a)



b)

Figura 25 – Provetes a ensaiar à resistência: a) provetes após retirada da prolonga e b) provetes prontos a desmoldar

Passadas 24 horas, os provetes são retirados dos moldes e colocados de imediato em água a 20°C.

Após dois, sete e vinte e oito dias, os provetes são ensaiados em relação à resistência à flexão e compressão. De referir que a cada idade são ensaiados três provetes. Chama-se idade aos dias a que se ensaiam os prismas às resistências após amassadura.

Relativamente à flexão, cada prisma é colocado numa máquina de flexão, da marca Toni Technik, com uma face lateral de moldagem sobre os cilindros de apoio e o eixo longitudinal perpendicular aos apoios. O cilindro acoplado à máquina exerce uma força vertical sobre a face lateral do prisma. A velocidade da carga aumenta uniformemente a uma velocidade de (50 ± 10) Newton por segundo até rotura do prisma.

Esta rotura origina agora duas metades do provete semelhantes. Cada uma destas partes é ensaiadas à compressão, em equipamento da mesma marca. As metades do prisma deve ser centrada nos pratos da máquina sobre as faces laterais de moldagem. A carga é aumentada uniformemente a uma velocidade de $(2\ 400 \pm 200)$ N/s.

Acoplado à máquina de flexão e compressão existe um visor que nos mostra quais as forças necessárias exercer até à rotura em MPa.

3.2.3 Determinação do tempo de presa

O tempo de início de presa foi determinado durante a execução da parte experimental do presente trabalho uma vez que é um dos requisitos físicos com valor especificado na NP 4220:2009. Segundo a mesma norma, o tempo de início de presa não deve exceder o somatório do tempo de início de presa do cimento de referência e 120 minutos.

O ensaio para determinação do tempo de início de presa vem descrito na NP EN 196-3:2017 (IPQ, 2017).

É importante salientar que para este ensaio a pasta de cimento deve ter uma consistência normal, isto é, ter uma resistência especificada à penetração uma sonda normalizada. Isto consegue-se através de várias tentativas com diferentes volumes de água e recorrendo a um aparelho de Vicat.

Em primeiro lugar, é necessário pesar 500 g de mistura de cimento. Determinada quantidade de água é também pesada. A água e a mistura a ensaiar são colocados no recipiente do misturador. O misturador deve ser posto em funcionamento 90 segundos ao fim dos quais se faz uma pausa de 30 segundos para retirar a massa aderente as paredes o recipiente. A máquina é posta em funcionamento por mais um período de 90 segundos.

Esta argamassa é então colocada num molde de Vicat sem compactar e alisando a superfície. O molde cheio é colocado sobre o aparelho de Vicat (Figura 26 a)). A sonda deve ser colocada, em repouso, na superfície do cimento; após um período de tempo muito curto deve ser solta para que penetre na argamassa. A sonda deve indicar uma distância de (6 ± 2) mm entre a mesma e a placa de base. Se tal acontecer, a água adicionada foi a correta e estamos perante uma argamassa de consistência normal. Se tal não ocorrer, o ensaio terá de voltar a ser repetido até se encontrar a quantidade de água adequada. É importante salientar que estes procedimentos devem ser feitos o mais rapidamente possível.

Após o molde estar preenchido com argamassa com consistência normal, deverá ser posta no presómetro automático (Figura 26 b)). Este equipamento possui sondas de características normalizadas e a cada 5 minutos penetra na argamassa. A esta sonda está acoplada uma caneta que risca em folha própria a distância de penetração no provete.



a)



b)

Figura 26 – Ensaio do tempo de presa: a) Agulha de Vicat e b) Presómetro automático e respetivos moldes preenchidos

3.2.4 Perda do fogo

A perda ao fogo consiste em calcinar um grama de amostra em cadinho de porcelana previamente calcinado e tarado a (950 ± 25) °C durante uma hora em atmosfera oxidante. O cadinho deve ser introduzido na mufla com tampa, a qual deve ser retirada passados 5 minutos. Passado uma hora retirar o cadinho da mufla e deixar arrefecer até temperatura ambiente. Esta elevada temperatura permite a evaporação da água presente e a descarbonatação da amostra, ou seja, o carbonato de cálcio origina óxido de cálcio e dióxido de carbono (IPQ, 2014; IPQ, 2009).

A perda ao fogo, PF, é determinada de acordo com expressão 13. Segundo a NP 4220:2009 a perda ao fogo não deve exceder os 9% (IPQ, 2009).

$$PF = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (13)$$

Sendo,

m_1 = massa da toma de ensaio, $(1,000\pm 0,0005)$ g;

m_2 = massa de toma de ensaio calcinada, g.

3.2.5 Fluorescência de Raio-X

A perda ao fogo é determinada uma vez que o seu valor é necessário para introduzir nos parâmetros do *software* do equipamento de fluorescência de raio-x, FRX, que o considera como sendo o teor de CO₂ da amostra e ajusta os outros elementos de acordo com este valor. Apenas foi feita a perda ao fogo e analisadas por FRX as misturas que se mostraram pozolânicas através do ensaio de *Frattini*.

A FRX permite a caracterização química elementar dos diversos materiais. Este método de análise consiste na incidência de um feixe de raios-X na amostra. Esta radiação de elevada energia permite a expulsão de um eletrão das camadas de valência interiores do átomo. Este lugar, agora livre, é ocupado por um eletrão de uma orbital de maior energia. Esta diferença de energia entre orbitais origina os chamados raio-X secundários.

O equipamento de raio-X possui um cristal que permite focar esta radiação. Uma vez que cada elemento emite radiação sob um ângulo característico é possível, através da Lei de

Bragg, determinar os elementos presentes. Através da intensidade da radiação de cada elemento é possível saber em que percentagem está presente na amostra uma vez que a intensidade é proporcional à quantidade desse elemento na amostra. A intensidade é transformada num sinal elétrico, denominada por contagem. A relação entre esta contagem e a concentração do elemento em causa é possível devido à calibração do analisador de raio-X com padrões de percentagem conhecida.

Os resultados são dados em percentagem de cada elemento presente.

A preparação do material a ser analisado em FRX consiste na fusão do material a analisar, originando uma pérola. Para tal, utiliza-se um fundente denominado por *Fluorex* que consiste numa mistura de tetraborato de lítio e metaborato de lítio numa proporção de 66:34. Nitrato de amónio é também utilizado com o objetivo de fixar o enxofre uma vez que é um elemento que volatilizaria à temperatura de fusão utilizada, 1200°C. Para fazer uma pérola a analisar em FRX é necessária uma massa final de 0,8 g, no entanto, se pesássemos apenas 0,8 g de material estaríamos a negligenciar que parte da amostra pode conter água, a existência de algum carbonato de cálcio que irá descarbonatar a esta temperatura e a existência de alguns elementos voláteis que poderão existir. Deste modo, a massa a pesar, m_p , em gramas, é corrigida através do valor de perda, PF, do fogo através da expressão 14.

$$m_p = \frac{100}{100-PF} \times 0,8 \quad (14)$$

Para a realização da pérola são então necessários os compostos anunciados anteriormente nas seguintes proporções, em gramas: 4,8:0,5: m_p (*Fluorex*, nitrato de amónio, material a analisar). É ainda adicionada uma pastilha de iodeto de amónio num compartimento próprio da peroladora que é adicionado a mistura em fusão em altura própria e tem como objetivo uma maior fluidificação da amostra para facilitar o movimento da mistura fundida do cadinho para o molde. Os materiais são pesados em cadinho de platina e colocados na peroladora. Após a fusão, a mistura é vertida sobre os moldes, também de platina, onde solidifica e é arrefecida de forma rápida, formando uma pérola a ser analisada em FRX.

A Figura 27 mostra a peroladora utilizada no decorrer do trabalho (Figura 27 a)) e o cadinho de platina onde ocorre a fusão e o molde onde a pérola solidifica assim como a pérola já terminada (Figura 27 b)).



a)



b)

Figura 27 – Pérola a analisar por FRX: a) Peroladora utilizada e b) cadinho e molde utilizado, pérola obtida

O teor de cloretos, trióxido de enxofre e álcalis são determinados recorrendo à FRX uma vez que são requisitos químicos referidos na norma referente às pozolanas (IPQ, 2009).

A Figura 28 mostra o fluorómetro utilizado para determinar a percentagem dos elementos pretendidos do decorrer do trabalho experimental efetuado.

É de referir que o teor de álcalis resulta de um cálculo apresentado da expressão 15.

$$\text{Teor de Álcalis} = Na_2O + 0,658 \times K_2O \quad (15)$$

Sendo:

Na_2O : percentagem mássica de Na_2O ;

K_2O : percentagem mássica de K_2O .



Figura 28 - Fluorómetro de Raio-X utilizado

De modo a satisfazer a NP 4220:2009 o óxido de enxofre não deve exceder os 3%, o teor de cloretos deve ser inferior a 0,1% e os álcalis devem estar presentes num teor máximo de 5% (IPQ, 2009).

4 Apresentação e discussão dos resultados

4.1 REDUÇÃO DA GRANULOMETRIA

A primeira etapa da parte experimental do presente trabalho consistiu em moer os diferentes tipos de vidro. Verificou-se que é bastante fácil moê-los até uma granulometria muito reduzida, no entanto, o vidro é um material muito abrasivo para o material constituinte dos moinhos.

É importante referir que, se se verificar que o PB é vantajoso no coprocessamento do CPA, é necessário ser feito um *upgrade* nos moinhos de forma a possibilitar a extração da resina constituinte do mesmo uma vez que a mesma não é moída com o vidro. Na Figura 29 mostra-se o aspeto do vidro para-brisas já moído e a respetiva resina. Como é possível observar, a resina sai ílesa separando-se perfeitamente do pó de vidro.



Figura 29 - Aspeto do vidro PB depois de moído e resina

4.2 ATIVIDADE POZOLÂNICA

Para a atividade pozolânica são evidenciados os resultados obtidos no ensaio de *Frattini* e no IPA. De seguida, são comparados os resultados obtidos por ambos os métodos.

4.2.1 Ensaio de *Frattini*

De modo a permitir manter o normal funcionamento do laboratório, que só possui uma estufa destinada a este ensaio, optou-se por não fazer duplicados nas taxas de substituição

mais elevadas uma vez que era espectável que ao fim de oito dias os resultados já fossem satisfatórios. Quando se encontrou a menor percentagem à qual já não se obtinha resultados satisfatórios a oito dias decidiu-se fazer o ensaio apenas a 15 dias.

As 20 g de cimento previamente colocadas em água em recipiente de poliuretano foram retiradas da estufa passados oito dias e filtradas como indicado anteriormente. Após arrefecimento foram titulados 50 ml de filtrado com HCl 0,1 M. Após acerto de pH da solução, a mesma foi titulada com EDTA. Na Figura 30 observam-se as mudanças de cor. Na primeira titulação a solução que era anteriormente incolor adquire uma cor rosada, já na segunda titulação observa-se a mudança para uma cor azul.



Figura 30 - Solução após titulação com HCl e com EDTA

Em relação ao vidro pára-brisas, aparentemente, é o que apresenta maior atividade pozolânica. As taxas de substituição de 45, 35 e 20% neste tipo de vidro apresentaram resultados positivos ao fim de 8 dias. De salientar que com uma taxa de substituição de 20% o vidro verde e o vidro castanho não apresentaram resultados satisfatórios ao oitavo dia. É possível ver os resultados obtidos no gráfico da Figura 31 em relação ao PB.

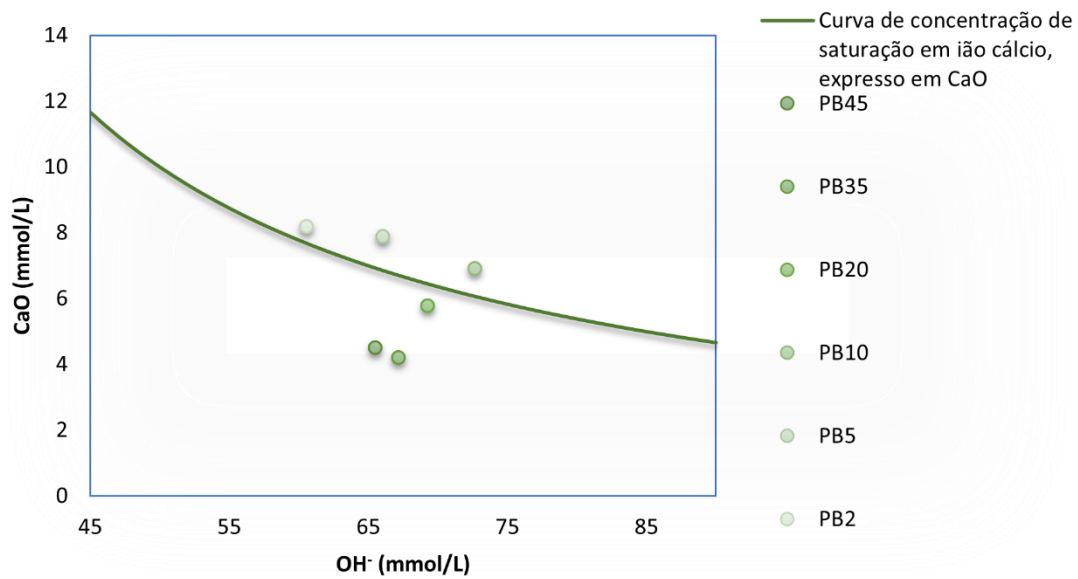


Figura 31 - Resultados do ensaio de *Frattini*, PB

Verifica-se que com uma taxa de substituição de 10% já não é satisfeito o requisito da pozolanicidade. Foi então repetido o ensaio, desta vez a 15 dias, voltando a ser insatisfatório.

Passando para o vidro castanho, VC, verifica-se que com 20% de substituição o requisito já não é cumprido, Figura 32.

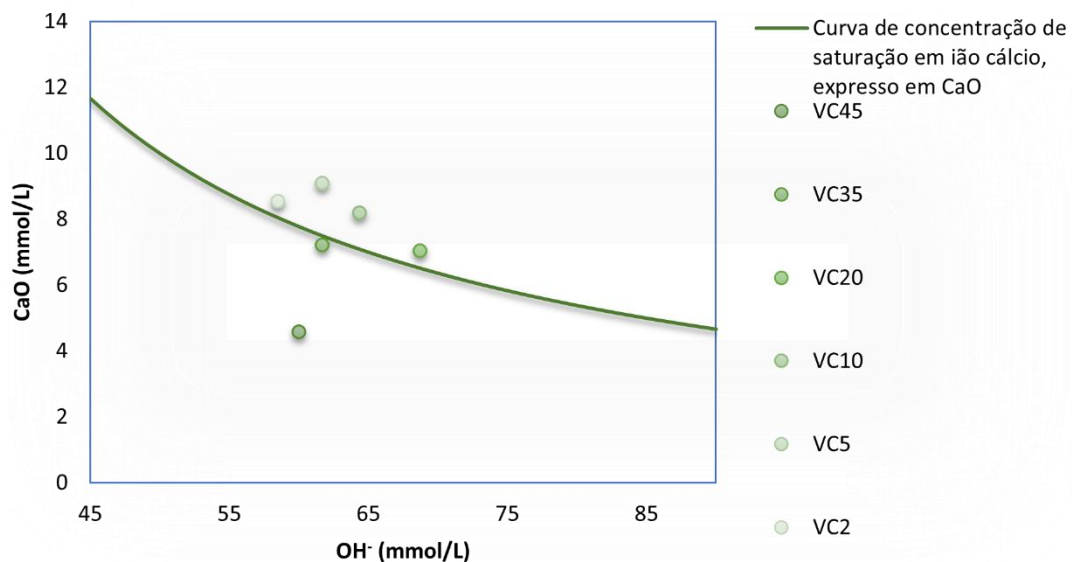


Figura 32 - Resultados do ensaio de *Frattini*, VC

Como observado, com uma percentagem de substituição de 35%, o resultado é satisfatório apenas no limite.

A Figura 33 mostra os resultados para a incorporação do vidro verde. Verifica-se que mesmo para percentagens de incorporação elevadas o resultado é satisfatório quase no limite.

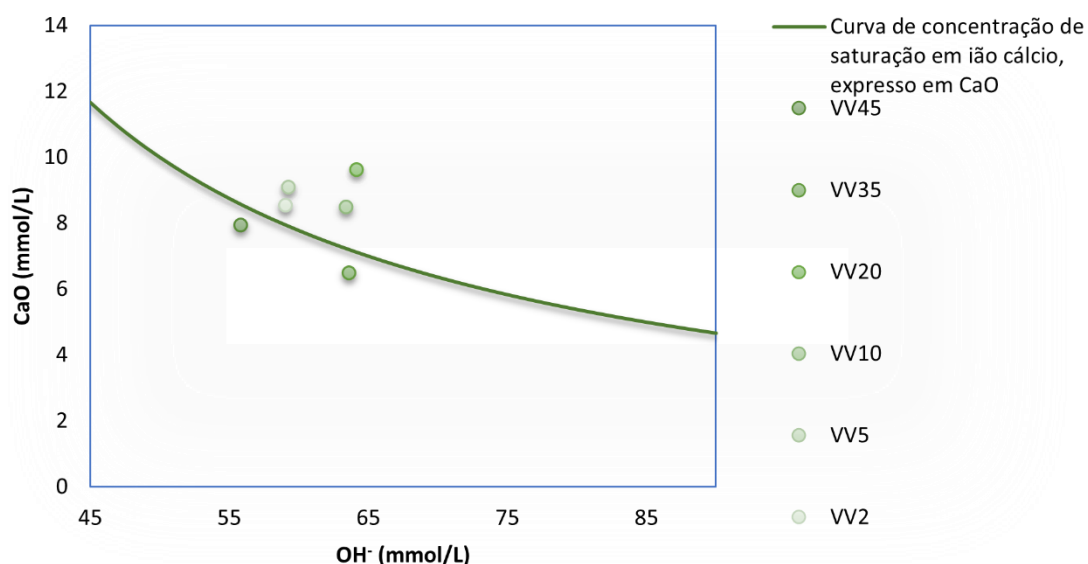


Figura 33 - Resultados do ensaio de *Frattini*, VV

Conclui-se, por análise dos três gráficos anteriores, o PB é o que, aparentemente, apresenta maior pozolanicidade uma vez que os pontos se encontram mais afastados da curva de saturação do íon cálcio.

Apresentam-se na Tabela 8 os resultados obtidos através do método direto.

Tabela 8 - Resultados obtidos no ensaio de *Frattini*

% Vidro	Vidro	Pozolanicidade	Vidro	Pozolanicidade	Vidro	Pozolanicidade
45		Sim (8 dias)		Sim (8 dias)		Sim (8 dias)
35		Sim (8 dias)		Sim (8 dias)		Sim (8 dias)
20	PB	Sim (8 dias)	VC	Não (15 dias)	VV	Não (15 dias)
10		Não (15 dias)		Não (15 dias)		Não (15 dias)
5		Não (15 dias)		Não (15 dias)		Não (15 dias)
2		Não (15 dias)		Não (15 dias)		Não (15 dias)
		Não (15 dias)		Não (15 dias)		Não (15 dias)

Inferese-se que o para-brisas é o vidro que, através do ensaio de *Frattini*, apresenta maior pozolanicidade uma vez que é o que apresenta resultados positivos com menor taxa de substituição, 20%.

4.2.2 Índice de atividade pozolânica

O índice de atividade pozolânica (IAP) determina indiretamente a existência de atividade pozolânica. Dois valores são tidos em conta na determinação da satisfação do índice de atividade de cada mistura: a resistência à compressão do cimento de referência multiplicada pela percentagem de cimento de referência presente na mistura, designado por critério de aceitação, e a resistência à compressão para o cimento de referência. Ambos os valores se referem a resistências a 28 dias. Para o índice de atividade pozolânico ser satisfeito, a resistência à compressão terá de ser superior ou igual ao critério de aceitação.

A Figura 34 apresenta as resistências à compressão para o para-brisas bem como os valores de critérios de aceitação para cada percentagem de mistura.

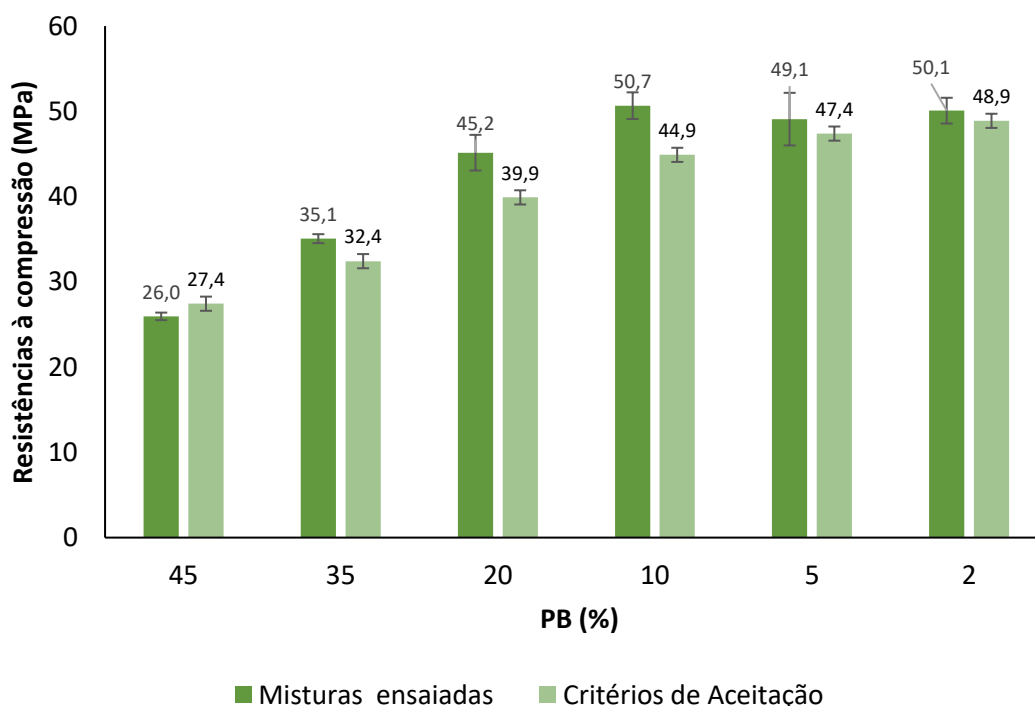


Figura 34 - Resultados do IAP para o PB

Observa-se que a uma percentagem de 45 de substituição o IAP não é satisfeito. No entanto, para qualquer outra taxa de incorporação, as resistências à compressão sofrem uma melhoria face ao critério de aceitação.

Na Figura 35 volta a apresentar-se o mesmo gráfico, desta vez com os resultados obtidos para o vidro castanho.

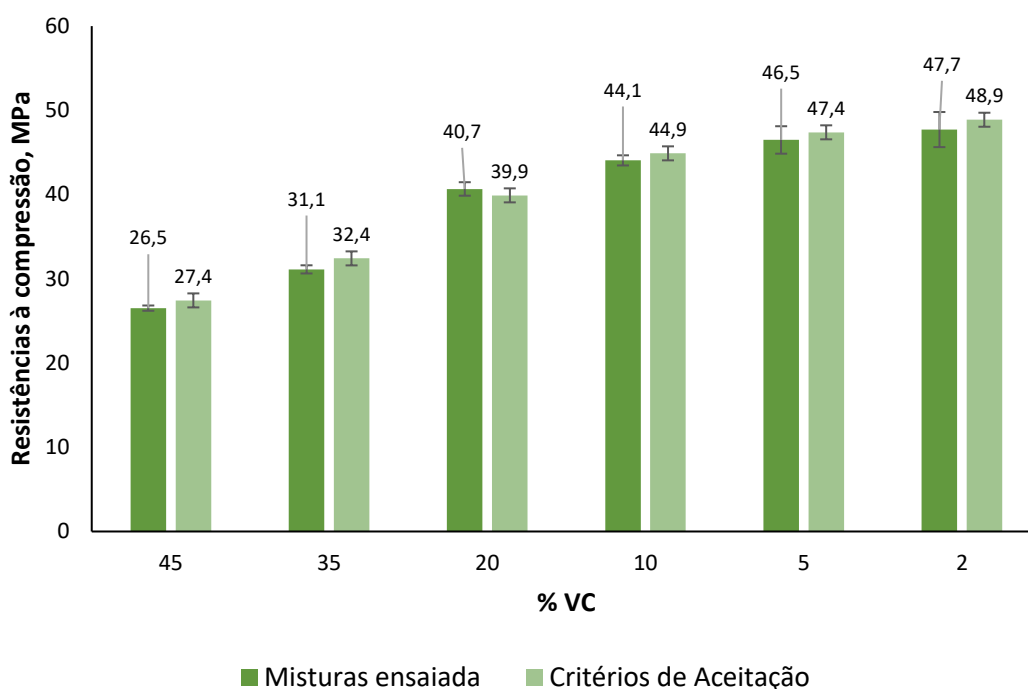


Figura 35 - Resultados do IAP para o VC

O vidro castanho mostrou que, apenas para uma taxa de substituição de 20% o critério de aceitação é satisfeito. No entanto, para todas as outras taxas de substituição se verificou que o decréscimo de resistências não é muito acentuado sendo que, considerando o desvio padrão obtido, todos os critérios podem ser tidos como satisfeitos.

Na Figura 36 mostram-se os resultados obtidos no ensaio do IAP para o vidro verde.

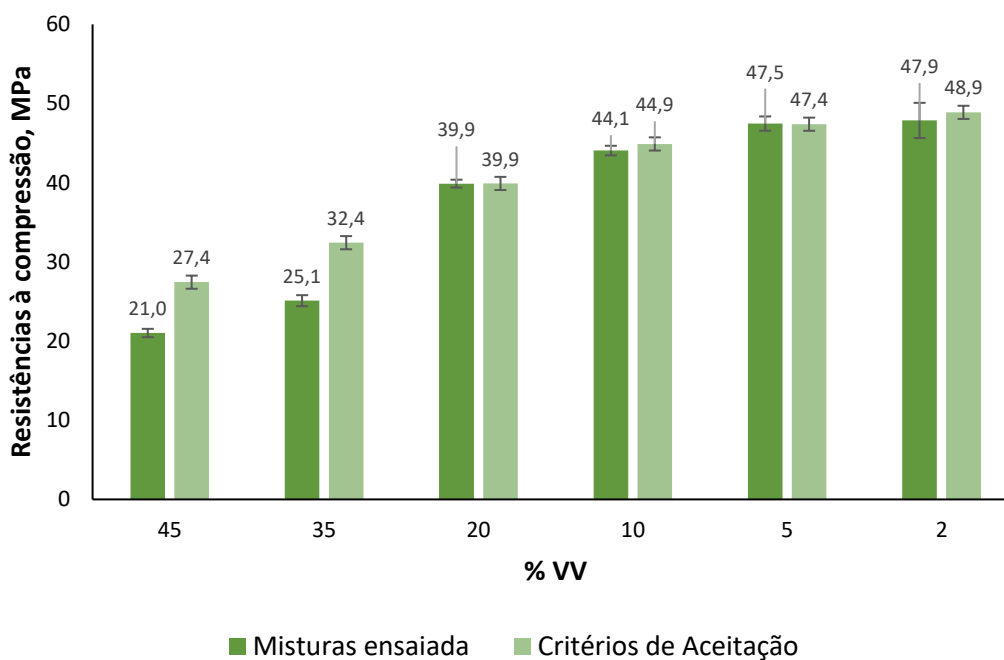


Figura 36 - Resultados o IAP para o VV

É visível o decréscimo de resistências comparativamente ao critério de aceitação para as taxas de substituição de 45 e 35%. Para as taxas de substituição de 20 e 5% verifica-se que os resultados são satisfatórios uma vez que não há redução de resistências à compressão a 28 dias, mantendo-se os resultados praticamente iguais aos respetivos critérios de aceitação. Já as resistências obtidas para uma taxa de substituição de 10 e 2% mostram-se inferiores ao critério de aceitação com uma maior ênfase para os 2% de substituição, no entanto, devido à consideração do desvio padrão que é relativamente elevado nos resultados obtidos com a taxa de substituição de 2% consideram-se ambos os resultados satisfatórios. Para além disso, o resultado obtido para as resistências a 28 dias do PB2 devem-se provavelmente a um erro ao efetuar os prismas uma vez que não era previsível que com uma taxa de substituição de 2% se verificasse a influência do vidro por ser uma quantidade muito reduzida. Apontam-se como possíveis erros os seguintes: erro na pesagem do material, mau despegamento da argamassa aderida às paredes da panela da misturadora aquando da interrupção da agitação destinada a tal ou más condições de cura destes provetes.

Como forma de maior facilidade de comparação entre os resultados obtidos através do ensaio de *Frattini* e IAP serão sumarizados os resultados obtidos através do IAP à semelhança do feito anteriormente para o ensaio e *Frattini*.

Na Tabela 9, com o sinal (+) foram assinaladas as misturas que demonstraram ter efeitos positivos no incremento das resistências. As outras misturas que satisfizeram o ensaio do IAP apenas mantiveram as resistências ou foram consideradas positivas devido à consideração dos desvios-padrão.

Tabela 9 – Resultados obtidos para o ensaio de IAP

% Vidro	Vidro	IAP satisfeito?	Vidro	IAP satisfeito?	Vidro	IAP satisfeito?
45		Não		Sim		Não
35		Sim (+)		Sim		Não
20	PB	Sim (+)	VC	Sim (+)	VV	Sim
10		Sim (+)		Sim		Sim
5		Sim (+)		Sim		Sim
2		Sim (+)		Sim		Sim

4.2.3 Correlação entre o ensaio de *Frattini* e índice de atividade pozolânica

O ensaio de *Frattini* e o índice de atividade pozolânica são ambos métodos para verificar a pozolanicidade de determinado material. O primeiro é um método direto que avalia a concentração do ião cálcio em solução. Se esta concentração for inferior à solução de saturação então pode-se concluir que existe atividade pozolânica. Já o IAP é um método indireto que compara as resistências à compressão aos 28 dias do cimento de referência e da mistura a analisar. Na Tabela 10 resume-se a satisfação dos ensaios de *Frattini* e IAP para o PB.

Tabela 10 - Resultados do ensaio de *Frattini* e IAP para o PB

ID	Ensaio de <i>Frattini</i>	IAP
PB45	Sim (8 dias)	Não
PB35	Sim (8 dias)	Sim
PB20	Sim (8 dias)	Sim
PB10	Não (15 dias)	Sim
PB5	Não (15 dias)	Sim
PB2	Não (15 dias)	Sim

Verifica-se que com uma taxa de substituição de 45% os dois ensaios não apresentam resultados concordantes, isto é, apesar de se detetar atividade pozolânica através do ensaio de *Frattini* observou-se uma diminuição de resistências face ao cimento de referência.

A Tabela 11 apresenta o comparativo de conclusões obtidas para o ensaio de *Frattini* e IAP do vidro castanho.

Tabela 11 - Resultados para o ensaio de *Frattini* e IAP para o VC

ID	Ensaio de <i>Frattini</i>	IAP
VC45	Sim (8 dias)	Sim
VC35	Sim (8 dias)	Sim
VC20	Não (15 dias)	Sim
VC10	Não (15 dias)	Sim
VC5	Não (15 dias)	Sim
VC2	Não (15 dias)	Sim

Os resultados obtidos, indicados na Tabela 11, demonstram que, mesmo que quando uma mistura não se mostra pozolânica através do ensaio de *Frattini*, os resultados do IAP continuam a mostrar resultados positivos. Tal acontece porque, para o ensaio do IAP ser satisfeito, as pozolanas apenas não podem alterar negativamente a resistência do cimento devendo, no mínimo, manter as características da percentagem de cimento na mistura.

À semelhança do feito anteriormente, a Tabela 12 sumariza os resultados obtidos pelos dois métodos para o vidro verde.

Tabela 12 - Resultados para o ensaio de *Frattini* e IAP para o VV

ID	Ensaio de <i>Frattini</i>	IAP
VVB45	Sim (8 dias)	Não
VV35	Sim (8 dias)	Não
VV20	Não (15 dias)	Sim
VV10	Não (15 dias)	Sim
VV5	Não (15 dias)	Sim
VV2	Não (15 dias)	Sim

Como se verifica na Tabela 12 os resultados mostram-se contraditórios, ou seja, não se pode admitir que haja correlação entre os resultados obtidos pelo ensaio de *Frattini* e pelo IAP. Considera-se, portanto, os resultados obtidos no ensaio de *Frattini* como os mais válidos para a aceitação da existência de atividade pozolânica uma vez que monitoriza diretamente a concentração de íons cálcio na solução. O IAP, sendo um método indireto, poderá ser influenciado por outros fatores externos aos estudados no presente trabalho. Assim sendo, apenas as misturas que se mostrar satisfatórias com o ensaio de *Frattini* vão ser sujeitas a análise de perda ao fogo e FRX.

4.3 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PRESA

O tempo de presa é uma das características selecionadas para analisar de entre as mencionadas na NP EN 4220:2009. De acordo com a mesma, para o cimento cumprir os requisitos, o tempo de início de presa não deve exceder o tempo de início de presa para o cimento de referência com acréscimo de 120 minutos.

Nas Figuras 37 a 39, estão representados os tempos de início e fim de presa, tanto para a amostra de referência como para o cimento com incorporação dos diferentes tipos de vidro.

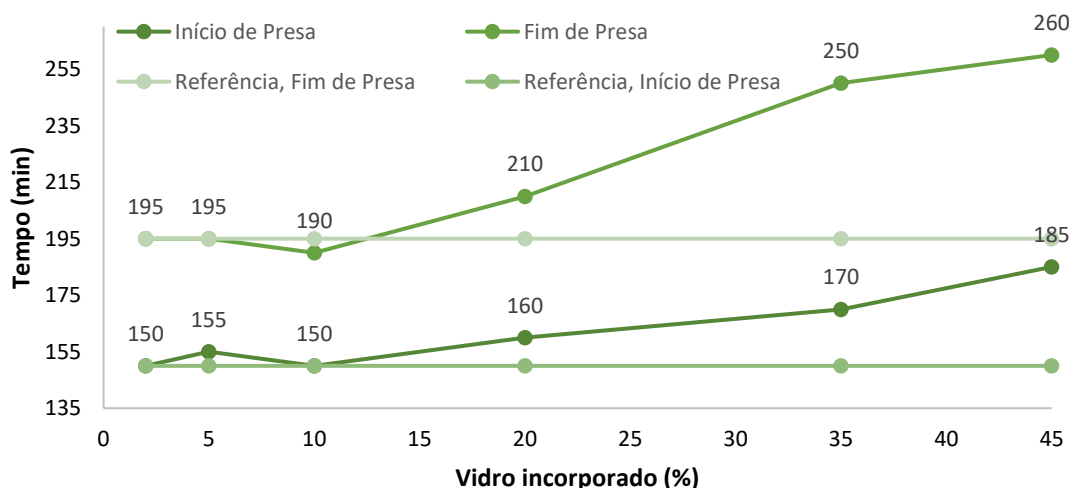


Figura 37 - Tempo de início e fim de presa em amostras incorporando PB

A Figura 37 mostra os resultados obtidos com a incorporação do PB. Verifica-se que, para percentagens de incorporação iguais ou inferiores a 10% praticamente não há

variação de tempo de início nem de fim de presa, no entanto, à medida que se aumenta a incorporação de vidro aumenta também o tempo de início e de fim de presa. O aumento máximo relativamente ao início de presa ocorre então com uma incorporação de PB de 45%. Esse aumento é de 75 min, inferior aos 120 min permitidos por norma.

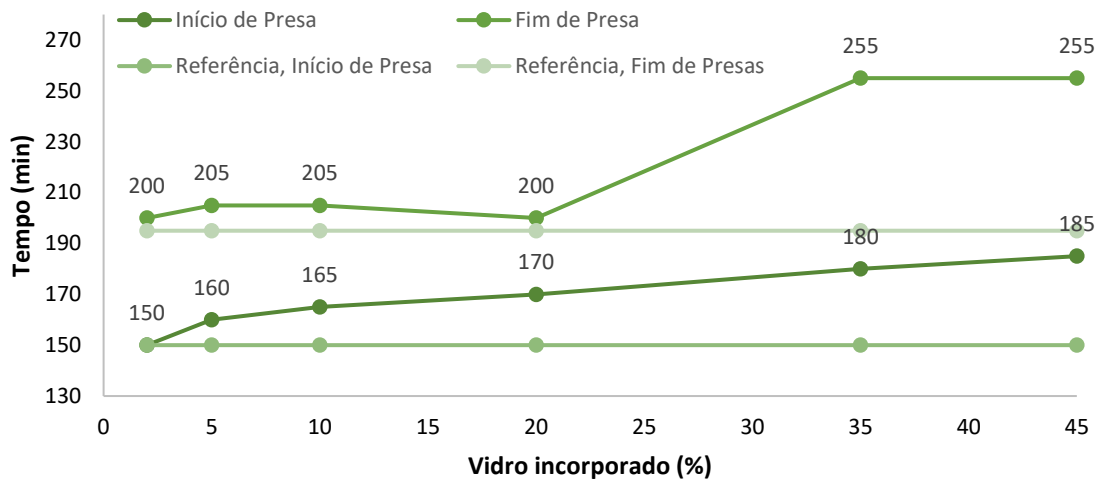


Figura 38 - Tempo de início e fim de presa em amostras incorporando VC

A Figura 38 expõe os resultados obtidos para a incorporação do vidro castanho. Observa-se que até uma incorporação de 20% de VC existe uma pequena subida no tempo de início de presa, no entanto, verifica-se que a subida do tempo de início de presa torna-se mais acentuada com percentagens superiores substituição de vidro castanho. O maior aumento de tempo de início de presa face ao cimento de referência é de 70 minutos e verifica-se para substituições de vidro castanho de 35 e 45%.

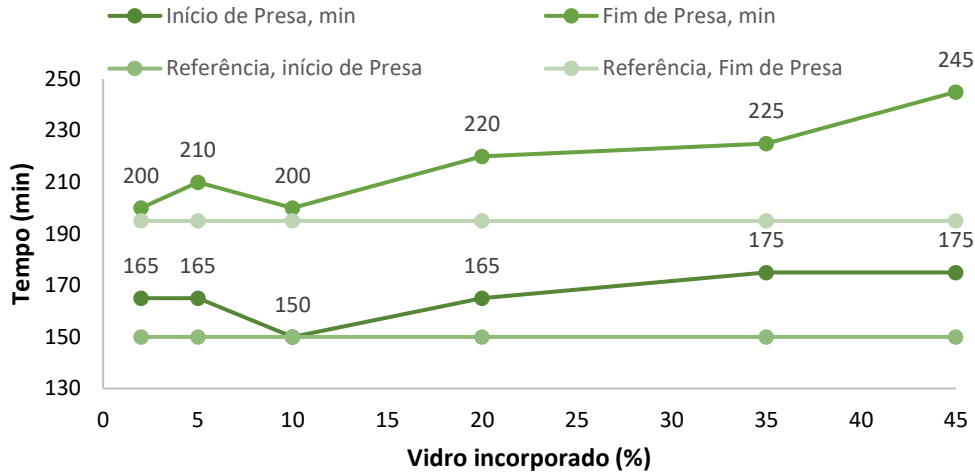


Figura 39 - Tempo de início e fim de presa em amostras incorporando VV

Os resultados obtidos para o VV estão demonstrados na Figura 39. Observa-se que, para percentagens de incorporação reduzidas, os tempos de início e de fim de presa praticamente mantêm-se inalterados. À semelhança dos outros dois tipos de vidro, para percentagens de incorporação mais elevadas o tempo de início e de fim de presa aumenta. O aumento máximo é de 50 minutos, para uma incorporação de 45%.

Conclui-se que o parâmetro do tempo de início de presa não é impedimento normativo à utilização de nenhum dos tipos de vidro até uma incorporação de 45%.

O aumento de tempo de início de presa mais elevado é de 75 minutos para uma incorporação de 45% de PB quando limite por norma é de 120 minutos.

Relativamente à água de pasta, isto é, a água necessária para obtenção de uma argamassa de consistência normal, os resultados estão apresentados na Tabela 13. Apesar da água de pasta não estar referenciada na norma como valor a ter em conta na aptidão do cimento para que o mesmo possa ser comercializado, este é um parâmetro que tem que ser determinado de modo a obter a argamassa de consistência normal necessária à determinação do tempo de presa, por este motivo, faz-se referência ao mesmo.

O cimento de referência necessitou de 150 ml de água para adquirir a consistência normal.

Tabela 13 - Água necessária para obtenção de pasta de consistência normal, em ml

	PB	VC	VV
45%	138	143	145
35%	145	147	145
20%	146	150	145
10%	148	150	148
5%	149	150	150
2%	150	150	150

Como se observa na Tabela 13, com o aumento da porcentagem de incorporação de vidro diminui a necessidade de água sendo que o PB é o tipo de vidro que necessita de uma menor quantidade de água.

4.4 PERDA AO FOGO

A perda ao fogo (PF) foi determinada para as misturas com as quais se obtiveram resultados positivos através do ensaio de *Frattini*. Relembra-se que o valor de perda ao fogo máxima permitido pela NP EN 4220 é de 9%. A Tabela 14 contém os resultados obtidos no ensaio da perda ao fogo.

Tabela 14 - Perdas ao fogo das misturas pozolânicas

ID	PF
Ref	1,76
PB45	1,09
PB35	1,44
PB20	1,57
VC45	0,96
VC35	1,37
VV45	1,07
VV35	1,26

Observa-se que a adição de vidro ao cimento origina um produto com menor perda ao fogo. Verifica-se, pela Tabela 14, que todas as amostras cumprem este requisito. Conclui-se também que, para o mesmo tipo de vidro, quanto maior a incorporação de pozolana,

maior o valor de perda ao fogo. Tal facto faz sentido uma vez que grande parte do valor de PF se deve à descarbonatação de alguma quantidade de carbonato de cálcio que possa ainda existir no clínquer e, quanto maior for o teor de pozolana, menor é o teor de clínquer, conseqüentemente, menor é a perda ao fogo. Qualquer uma das PF obtidas das misturas estão muito afastadas da PF máxima permitida de 9%.

4.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

As misturas pozolânicas foram analisadas recorrendo à fluorescência de raios-X, FRX.

Os teores de trióxidos de enxofre, cloretos e álcalis foram obtidos em forma de percentagem e encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 - Análise química obtida por FRX

ID	SO ₃ , %	Cl ⁻ , %	Álcalis, %
Ref	3,05	0,09	0,71
PB45	1,44	0,06	5,99
PB35	1,71	0,04	4,88
PB20	2,12	0,05	2,86
VC45	1,50	0,06	5,69
VC35	1,78	0,05	4,35
VV45	1,47	0,08	5,74
VV35	1,73	0,06	4,46

Em relação ao trióxido de enxofre, SO₃, relembra-se que o teor máximo permitido na norma EP-EN 4220 é de 3%. Nas misturas analisadas, o teor de SO₃ baixou em relação ao cimento de referência sendo que o valor máximo observado foi de 2,12% não sendo, portanto, um parâmetro impeditivo ao uso dos respectivos vidros.

Os valores de cloretos mostraram resultados satisfatórios em todas as misturas uma vez que não atingem o patamar máximo permitido de 0,1%, para além disso, à semelhança do ocorrido com o SO₃, o teor de cloretos das misturas baixou face ao cimento de referência.

Apenas o teor de álcalis demonstra ser um problema para as misturas com maior teor de vidro, nomeadamente as taxas de substituição de 45%. Para estas misturas verificou-se

que o teor máximo de 5% de álcalis permitido na NP-EN 4220 é ultrapassado para todos os tipos de vidro.

5 Conclusões e perspectivas futuras

Pode-se concluir que o vidro, para os parâmetros testados, tem capacidade para ser utilizado como material pozolânico.

Dos três tipos de vidros analisados, verifica-se que apresentam resultados variados aos diferentes ensaios, isto é, para uma mesma percentagem de tipos de vidro diferentes os resultados não se mantêm constantes.

Aparentemente, o para-brisas é o vidro com maior capacidade para a reação pozolânica uma vez que com uma taxa de substituição de 20% é o único que apresenta resultados positivos ao ensaio de *Frattini*.

As misturas com uma taxa de substituição de vidro de 45% mostraram não estar aptas segundo a NP EN 4220 uma vez que o máximo de álcalis, 5%, é excedido em todas elas.

Em relação às outras características químicas analisadas (teor de trióxido de enxofre e cloretos) o valor máximo imposto pela norma é cumprido em todas as misturas.

Os tempos de início de presa mostram não ser um problema para a utilização de vidro como reator pozolânico, até uma taxa de substituição de 45%, uma vez que os limites foram sempre cumpridos.

Conclui-se que vidro castanho numa taxa de substituição de 35% e o vidro para-brisas numa taxa de substituição de 35 e 20% mantém o cimento apto a ser utilizado sendo que no caso do vidro para-brisas a resistência é mesmo aumentada face ao valor tido como critério de aceitação. Relativamente ao vidro verde, verificou-se ser prejudicial às resistências à compressão a 28 dias.

Futuramente seria interessante verificar quais os efeitos da substituição de clínquer por vidro como material pozolânico a longo prazo.

A utilização de outros tipos de vidros ou a mistura de diversos vidros também seria aliciante uma vez que se verificou que vidros com diferentes características têm influências diferentes no produto final.

Quanto maior a taxa de substituição material menor a quantidade de clínquer utilizado, por este motivo, seria interessante a busca por métodos de anular o efeito provocado pelos

álcalis uma vez que se verificou que, nos parâmetros analisados, este foi impeditivo da utilização de 45% de vidro.

Referências

- Abdelaty, Metwally abdallah. 2014. “Compressive Strength Prediction of Portland Cement Concrete with Age Using a New Model.” *HBRC Journal* 10(2): 145–55. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hbrj.2013.09.005>. Acedido em 15 de Abril de 2021.
- APA. Agência Portuguesa do Ambiente. 2019. “Relatório Do Estado Do Ambiente Portugal.” : 82. Disponível em: <https://sniambgeoviewer.apambiente.pt/GeoDocs/geoportaldocs/rea/REA2019/REA2019.pdf><https://sniambgeoviewer.apambiente.pt/GeoDocs/geoportaldocs/rea/REA2019/REA2019.pdf>. Acedido em 25 de Maio de 2021.
- Agico Cement. 2020. “Cement Clinker Quality Control.” Disponível em: <https://cementplantsupplier.com/cement-manufacturing/cement-clinker-quality/> Acedido em: 27 de Maio de 2021.
- Almeida, Gonçalo. 2008. “Manual de Formação: Técnicas de Controlo de Qualidade”. Documento interno-Cimpor.
- Apolinário, Ângela. 2016. “Noções Básicas Dos Processos de Produção”. Documento Interno-Cimpor.
- Asfora V. 2010. “Fluorescência de Raios X Por Dispersão de Energia Aplicada à Caracterização de Tijolos de Sítios Históricos de Pernambuco”. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Disponível em: https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/9476/1/arquivo2695_1.pdf. Acedido em 20 de Abril de 2021.
- AVE. 2020. “Coprocessamento.” Disponível em: <https://www.ave.pt/coprocessamento/> Acedido em 25 de Fevereiro de 2020.
- Barbosa, M. 2013. “O Betão: Definição, Caracterização e Propriedades”. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa-Instituto Politécnico de Lisboa. Disponível em: <https://repositorio.ipl.pt/bitstream/10400.21/5364/1/Disserta%20a30.pdf>. Acedido em 15 de Abril de 2021.
- Barbosa, W, and K F Portella. 2019. “Síntese e Caracterização Das Fases Minerais C₃S , C₂S , C₃A e C₄AF Para Utilização Em Cimento Tipo Portland.” *Cerâmica* 65: 54–62.
- Bhagath Singh, G.V.P., and Kolluru V.L. Subramaniam. 2019. “Production and Characterization of Low-Energy Portland Composite Cement from Post-Industrial Waste.” *Journal of Cleaner Production* 239: 118024. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118024>.
- Bosoaga, Adina, Ondrej Masek, and John E. Oakey. 2009. “CO₂ Capture Technologies for Cement Industry.” *Energy Procedia* 1(1): 133–40.
- Carglass. 2020. “Como São Feitos Os Vidros Para Carro.” Disponível em: <https://www.carglass.pt/pt/blog/tecnologia-automovel/como-sao-feitos-os-vidros-para-carro/> Acedido em 10 de Agosto de 2020.
- CDE. “Areias de Fundição.” Disponível em:

- <https://www.cdeglobal.com/br/aplicações/areias-de-fundição>. Acedido em 19 de Junho de 2021.
- Chan, W. W. J.; Wu, C. M. L. 2000. "Durability of Concrete with High Cement Replacement". *Cerâmica* 61: 23-30. Cement and concrete Research. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132015613571845>. Acedido em 10 de Abril de 2020
- Cimpor. 2007. "Química Do Cimento". Documento interno-Cimpor
- Cimpor. 2018. "Declaração Ambiental - Centro de Produção de Alhandra". Disponível em:
https://www.cimpor.com/documents/20124/158764/Novo_DeclaracaoAmbientaleMAS_CPAAlhandra_2018.pdf/703e228a-7679-ccc3-509b-fe5f7c372cb0?t=1602155669328
- Cimpor. 2019. "Declaração Ambiental Atualizada 2019 - Centro de Produção de Alhandra". Disponível em :<https://www.cimpor.com/documents/20124/282695/Declara%C3%A7%C3%A3o+Ambiental+Atualizada+2019+-+CP+Alhandra.pdf/cef1f319-de6f-195a-f049-2c8db75a8d44?t=1614695238608>. Acedido em 10 de Maio de 2021
- Cimpor. 2020. "Catálogo-Gama Cimpor." Disponível em:
https://www.cimpor.com/documents/20124/188508/Catalogo_cimpor_cimentos_argamassas_colas.pdf/2099d803-75c3-485f-4ce8-8e863b843372?t=1611851280263. Acedido em 15 de Maio de 2021
- Cimpor. 2021. "Trading." Disponível em: <https://www.cimpor.com/trading>. Acedido em 15 de Maio de 2021
- S.Donatello, M.Tyrer C.R.Cheeseman. 2010. "Comparison of Test Methods to Assess Pozzolanic Activity." *Cement and Concrete Composites* 32(2): 121–27.
- Geocycle. 2020. "Co-Processing." Disponível em: <https://www.geocycle.com/co-processing>. Acedido em 25 de Fevereiro de 2020.
- Ghosh, S. N. 1991. "Cement and Concrete Science and Technology".
- GTZ-Holcim. 2020. "Guidelines on Co-Processing Waste Materials in Cement Production". The GTZ-Holcim Public Private Partnership. Disponível em: https://www.geocycle.com/sites/geocycle/files/atoms/files/co-processing_supporting_document_giz-holcim_guidelines_0.pdf Acedido em 10 de Junho de 2020.
- IPQ. 2011. *NP EN 196-5*. "Métodos de Ensaio de Cimentos. Parte 5: Ensaio de Pozolanidade Dos Cimentos Pozolânicos". Instituto Português da Qualidade.
- IPQ. 2012. *NP-EN 197-1* "Composição, Especificações e Critérios de Conformidade Para Cimentos Correntes." Instituto Português da Qualidade.
- IPQ. 2014. *NP EN 196-2*. "Métodos de Ensaio de Cimentos. Parte 2: Análise Química Dos Cimentos". Instituto Português da Qualidade.
- IPQ. 2017. *NP EN 196-1*. "Métodos de Ensaio de Cimentos. Parte 1: Determinação Das Resistência Mecânicas". Instituto Português da Qualidade.
- IPQ. 2017. *NP EN 196-3*. "Métodos de Ensaio de Cimentos. Parte 3: Determinação Do

- Tempo de Presa e Da Expansibilidade". Instituto Português da Qualidade.
- Madalena, Luís Miguel do Nascimento. 2013. "Influência Do Teor Em Pozolana Na Reatividade e Nas Características Mecânicas de Argamassas." Universidade Nova de Lisboa-Faculdade de Ciências e Tecnologia. Dissertação de Mestrado. Disponível em: https://run.unl.pt/bitstream/10362/11413/1/Madalena_2013.pdf. Acedido em 28 de Março de 2021
- Mahasanan, Natesan, Steve Smith, and Kenneth Humphreys. 2003. "The Cement Industry and Global Climate Change: Current and Potential Future Cement Industry CO2 Emissions." *Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference*: 995–1000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080442761501574> Acedido em 12 de Novembro de 2019.
- Marcelo Garcia Barbosa. 2014. "Uso de Filtro de Mangas Para Tratamento de Gases Resultantes Da Combustão de Bagaço de Cana". Universidade Estadual Paulista.Tese de Mestrado. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/91727/000742775.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Acedido em 25 de Março de 2021.
- Mehta, P.K; Monteiro, P. J. M. 1994. "Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais". Editora Pi. São Paulo.
- IPQ. 2009. *NP EN 4220*. "Pozolanas Para Betões, Argamassa e Caldas. Definições, Requisitos e Verificação Da Conformidade". Instituto Português da Qualidade.
- APA. 2019. "Reciclagem de Resíduos de Embalagens." Disponível em: <https://rea.apambiente.pt/content/reciclagem-de-resíduos-de-embalagens?language=pt-pt>. Acedido em 27 de Maio de 2021. Agência Portuguesa do Ambiente.
- Renata Leal Henriques. 2019. "Utilização Da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Para Avaliação Da Ação de Cloretos Em Compósitos de Matriz Cimentícia." Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/30975/1/Monografia-Renata_Leal.pdf. Acedido em 10 de Abril de 2021.
- Rosković, R., and D. Bjegović. 2005. "Role of Mineral Additions in Reducing CO2 Emission." *Cement and Concrete Research* 35(5): 974–78. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604001826>. Acedido em 4 de Abril de 2020.
- Schneider, M., M. Romer, M. Tschudin, and H. Bolio. 2011. "Sustainable Cement Production-Present and Future." *Cement and Concrete Research* 41(7): 642–50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.019>.
- Silva, Guilherme Jorge Brigolini. 2005. "Estudo Do Comportamento Do Concreto de Cimento Portland Produzido Com a Adição Do Resíduo de Polimento Do Porcelanato." Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em: <https://ppgem.eng.ufmg.br/defesas/911M.PDF>. Acedido em 10 de Março de 2021.
- Souza, H. M., A. P. Soares, E. F. Costa, and A. O.S. Costa. 2015. "Predição Da Composição Do Clínquer Industrial Utilizando Minimização Da Energia Livre de Gibbs." *Cerâmica* 61(357): 23–30.

- Verallia. 2020. "Processo de fabrico do vidro". Disponível em: <https://pt.verallia.com/o-vidro/processo-e-fluxograma-em-imagens>. Acedido em 10 de Agosto de 2020.
- CERV. Associação de Reciclagem de Resíduos de Embalagens de Vidro. "Reciclagem Do Vidro". Disponível em: <http://cerv.pt/reciclagem-do-vidro/> Acedido em: 27 de Maio de 2021.
- Winter, Nicholas B. 2012. "Understanding Cement". WHD Microanalysis Consultants Ltd.
- Winter, Nicholas B. 2009. "Understanding Cement - An Introduction to Cement Production, Cement Hydration and Deleterious Process in Concrete".

Anexos

Anexo I – Poster FEQB



Otimização do desempenho ambiental em cimenteiras

Ferreira, P., Trindade, T., Santos, M. T.*
Área Departamental de Engenharia Química, ISEL - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro 1, 1959-007 Lisboa, Portugal.
*tsantos@deq.isel.ipl.pt



Resumo

A indústria cimenteira está referenciada como uma das principais fontes de poluição atmosférica, sendo atualmente responsável por aproximadamente 5% das emissões de CO₂ antropogénico. É ainda uma grande consumidora de energia elétrica: igualmente cerca de 5% da energia consumida na indústria está afeta à atividade cimenteira. Ambos os problemas enunciados devem-se maioritariamente ao fabrico do clínquer, o principal componente na fabricação do cimento. Pretende-se com este trabalho verificar o impacto da substituição de parte do clínquer por vidro, que não é reciclado por vias tradicionais, sendo considerado um resíduo sólido que de outra forma teria como destino final o aterro. Foram testados três tipos de vidros: verde, castanho e vidro para-brisas de automóveis, com taxas de substituição até 45%. A incorporação de vidro de para-brisas numa taxa de substituição de 20% foi a que apresentou características melhoradas relativamente aos critérios de aceitação do cimento.

Introdução

Todos os tipos de cimento são constituídos por Clínquer, que é um composto hidráulico presente em, regra geral, em percentagem elevada. O Clínquer é o produto obtido nos fornos rotativos das cimenteiras, sendo o responsável pela grande maioria do CO₂ libertado: devido à queima de combustíveis e à descarbonatação do carbonato de cálcio (composto maioritário da sua matéria-prima). Também grande parte dos consumos energéticos da indústria cimenteira são imputados à produção deste constituinte. A adição de vários aditivos, em diferentes percentagens, ao clínquer origina uma família de 27 tipos diferentes de cimentos, cuja aplicação na construção civil é diversificada, como por exemplo a produção de argamassas. Aquando da produção de argamassas, as zonas de contacto entre o cimento e a areia aquando da adição de água são zonas heterogéneas e porosas. O aumento de espaços livres permite o crescimento de grandes cristais de hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂. Estes cristais formam-se perpendicularmente ao agregado (areia) e criam zonas de possíveis ruturas e com baixa força de adesão devido à reduzida superfície específica [1].

Atualmente pretende-se utilizar resíduos em substituição das matérias-primas tradicionais, como por exemplo o vidro não reciclável para embalagens e que pode ter como destino o aterro sanitário. O vidro é um material que se enquadra na definição de material pozolânico, utilizado na indústria cimenteira. Um material pozolânico define-se como um composto rico em SiO₂, no mínimo 25% da sua composição total. É um material que reage quimicamente com o Ca(OH)₂, impedindo a formação de grandes cristais como os observados em A (Figura 1).

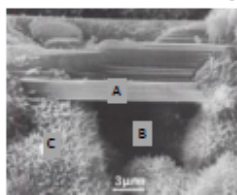


Figura 1. Observação ao microscópio do cimento hidratado: A - alicatos de cálcio hidratado; B - cristais de hidróxido de cálcio; C - espaço vazio

Materiais e Métodos

Para persecução dos objetivos do presente trabalho realizaram-se diversos ensaios com a incorporação de vários tipos de vidro (vidro castanho, verde e para-brisas de automóveis) e em diversas percentagens numa amostra de CEM 142,5R (cimento constituído por um mínimo de 95% de clínquer e o restante por gesso). Em primeiro lugar foi moído vidro e incorporado em amostras de CEM 142,5R que contêm apenas clínquer e uma quantidade máxima de 5%. Foram feitas diversas misturas incorporando 2, 5, 10, 20, 35 e 45%.

Posteriormente, o cimento obtido foi testado, por forma a verificar se cumpria com os limites permitidos pela NP EN 197-1:2012, que especifica os critérios de conformidade do cimento [2].

As misturas dos diferentes tipos de vidro e nas várias percentagens de incorporação foram testadas nos seguintes parâmetros especificados na norma:

- Ensaios químicos: perda ao fogo, cloretos, trióxido de enxofre e alcalis e pozolanicidade;
- Ensaios físicos: índice de atividade pozolânica, tempo de início de presa.

Agradecimentos: Cimpor-Indústria de Cimentos, S.A.

Apresentação e Discussão dos Resultados Obtidos

Na Figura 2 apresenta-se o vidro de para-brisas (PB) utilizados nos ensaios de produção de Clínquer. Nos ensaios de compressão das amostras com PB observou-se que a mistura com 20% foi a que apresentou maior resistência à compressão (Figura 3).



Figura 2. Vidro de PB moído

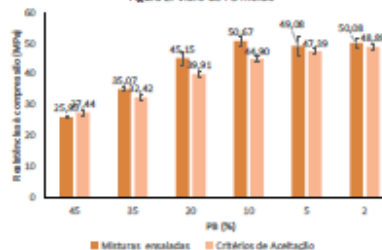


Figura 3. Ensaio de compressão amostras com vidro de para-brisas

Conclusões

- 1 Os resíduos de vidro ensaiados possuem potencialidade para utilização como material pozolânico na fabricação do cimento. Para todos os tipos de resíduos de vidro testados foi possível aplicar taxas de substituição até 45%.
- 2 Dada a heterogeneidade da mistura, para os três tipos de resíduos de vidro testados foi encontrada uma elevada variabilidade nas características das amostras ensaiadas.
- 3 Taxas de substituição de 45% não cumprem a NP EN 4220 possuindo máximos de alcalis que excedem os 5%, apesar de teores de trióxido de enxofre e cloretos estarem conformes.
- 4 A incorporação de resíduos de vidro verde mostrou-se inadequada apresentando baixas resistências à compressão a 28 dias.
- 5 O resíduo de vidro castanho numa taxa de substituição de 35% e o de vidro de para-brisas em taxas de substituição de 20 e 35%, mantêm o cimento apto a ser utilizado.
- 6 O resíduo de vidro de para-brisas com uma taxa de substituição de 20%, é o que possui maior capacidade para a reação pozolânica, apresentando características melhoradas relativamente aos critérios de aceitação do cimento.

Referências

- [1] Silva, G. J. B. (2005) Estudo do Comportamento do Concreto de Cimento Portland produzido com a Adição do Resíduo de Polimento do Porcelanato. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais.
- [2] NP EN 197-1 (2012), Cimento ; Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes, IFQ.

Anexo II – Tipos de cimentos: NP EN 197-1

Tipos principais	Notação dos 27 produtos (tipos de cimento corrente)		Composição (percentagem em massa ⁰⁾										Constituintes adicionais minoritários	
			Constituintes principais								Xisto cozido T	Calcário		
			Cinquer K	Escória de alto forno S	Sílica de fumo D ^{b)}	Pozolana		Cinza volante		L		LL		
natural P	natural calcinada Q	siliciosa V				calcária W								
CEM I	Cimento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cimento Portland de escória	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de sílica de fumo	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de pozolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de cinza volante	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de xisto cozido	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de calcário	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
CEM II/B-LL		65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5	
Cimento Portland composto ^{c)}	CEM II/A-M	80-88	<----- 12-20 ----->								-	-	0-5	
	CEM II/B-M	65-79	<----- 21-35 ----->								-	-	0-5	
CEM III	Cimento de alto-forno	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cimento pozolânico ^{c)}	CEM IV/A	65-89	-	<----- 11-35 ----->				-	-	-	0-5		
		CEM IV/B	45-64	-	<----- 36-55 ----->				-	-	-	0-5		
CEM V	Cimento composto ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	-	<----- 18-30 ----->			-	-	-	0-5		
		CEM V/B	20-38	31-49	-	<----- 31-49 ----->			-	-	-	0-5		

Anexo III – Ficha técnica do CEM I 42,5R



FICHA TÉCNICA

Cimento Portland CEM I 42,5 R



EN 197-1 0856

▶ Constituintes

Clinker $\geq 95\%$
Constituintes adicionais minoritários $\leq 5\%$
Sulfato de cálcio regulador de presa



▶ Características

▶ Químicas

Perda ao fogo (P.F.) $\leq 5,0\%$
Resíduo insolúvel (R.I.) $\leq 5,0\%$
Sulfatos (SO_3) $\leq 4,0\%$
Cloretos (Cl) $\leq 0,10\%$

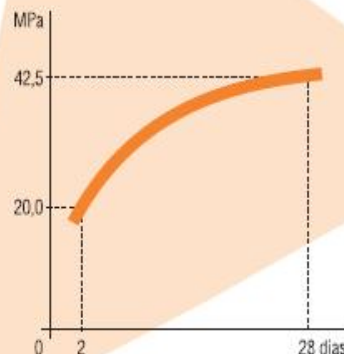
▶ Físicas

Início de presa (min) ≥ 60
Expansibilidade (mm) ≤ 10

▶ Mecânicas

Resistência à compressão
Valores mínimos
2 dias: 20,0 MPa
28 dias: 42,5 MPa

Resistência mecânica à compressão
Curva de crescimento mínimo



▶ Propriedades especiais do betão fabricado com este cimento

- ▶ Desenvolvimento rápido das resistências mecânicas
- ▶ Elevadas resistências a todas as idades
- ▶ Particularmente adequado para Classes de Exposição XC

Cimento Portland CIMPOR
CEM I 42,5 R

Anexo IV – Equipamentos Utilizados

Equipamentos utilizados para preparação das amostras

Equipamento	Marca	Modelo
Moinho de anéis	Equilab	EQR-100
Moinho de discos	Retsch	DH 200
Peneiros (várias granulometrias)	Retsch	-

Equipamentos utilizados para realização dos ensaios mecânicos

Equipamento	Marca	Modelo
Câmara climática (Conservar provetes-primeiras 24 horas)	Fitoclima	D 1200P
Câmara climática	Fitoclima	1500 EDTU
Máquina ensaio à compressão-Módulo flexão	Toni Technick	1210 APA-2K
Máquina ensaio à compressão	Toni Technick	1210 APA-2K
Dispositivo indicador (acoplado aos dois anteriores)	Toni Technick	Toni Trol
Compactador	RMU	UM 63.4
Misturadora	Toni Technick	6210
Balança	Sartorius	AX 4202

Equipamentos utilizados nos ensaios químicos

Equipamento	Marca	Modelo
Balança	AND	GR 200 EC
Peroladora	Claisse	EAGON 2
Mufla	Nabertherm	L5/11/C6%
Estufa	Memmert	UE200
RX	Panalytical	mAX-Advanced

Anexo V – Determinação de pozolanicidade: NP EN 196-5

Preparação da amostra: Peneirar a amostra no peneiro de 125 ou 150 μm .

Solução	Concentração	Preparação	Reagentes	Fator de normalidade
Ácido clorídrico	0,1 M	A um balão volumétrico de 1000 ml contendo 500 ml de água adiciona-se 8,5 ml de HCl. Perfazer volume com água.	HCL ($\rho=1,18\text{g/cm}^3$ a $1,19\text{g/cm}^3$)	0,946
Indicador alaranjado de metilo	-	Dissolver (0,020 \pm 0,002) g de alaranjado de metilo num balão volumétrico de 1000 ml. Perfazer com água.	Dimetilo-amino-azop-sulfonato de sódio	-
Indicador de Calcon	-	Moer (1,0 \pm 0,1) g de calcon com (100 \pm 1) g de sulfato de sódio anidro.	Calcon: 2-hidróxi-4-(2-hidróxi-1-naftilazo)	-
Hidróxido de sódio diluído		Dissolver (100 \pm 1) g de hidróxido de sódio, em água, em balão de 1000 ml.	Hidróxido de sódio	-
EDTA	0,03 mol/L	Dissolver (11,17 \pm 0,01) g de EDTA em água. Perfazer até volume de 1000 ml. Aferir a solução.	EDTA: Sal dissódico dihidratado do ácido etileno-diamino tetraacético	1,003

Procedimento:

1° Misturar 20 g de cimento com 100 ml de água recentemente fervida e estabilizada na estufa a 40°C;

2° Manter numa estufa a cerca de 40°C. Após 8 dias, filtrar a amostra, a vácuo, e fechar o kitasato até atingir a temperatura ambiente;

3° Titular a solução com ácido clorídrico 0,1 M, usando como indicador o alaranjado de metilo (alteração de cor de amarelo para laranja);

4° Ajustar o pH da solução resultante até cerca de 12,5. Titulação com solução de EDTA usando indicador de Calcon (mudança de cor de rosa para azul);

5° Se se verificar que o ensaio tem um resultado negativo ao oitavo dia repetir ao fim de 15 dias.