

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

BRUNA KEIKO SIGNORELLI

**Análise de metodologias de avaliação do potencial de absorção de CO₂ via
carbonatação de cimentos magnesianos**

São Paulo
2021

BRUNA KEIKO SIGNORELLI

**Análise de metodologias de avaliação do potencial de absorção de CO₂ via
carbonatação de cimentos magnesianos**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título de
bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva

São Paulo
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Signorelli, Bruna Keiko

Análise de metodologias de avaliação do potencial de absorção de CO₂ via carbonatação de cimentos magnesianos / B. K. Signorelli -- São Paulo, 2021.

66 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.cimento 2.carbonatação 3.sequestro de CO₂ 4.avaliação 5.metodologias
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Nome: SIGNORELLI, Bruna Keiko

Título: Análise de metodologias de avaliação do potencial de absorção de CO₂ via carbonatação de cimentos magnesianos

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em: 07/12/2021 às 14h, via vídeo conferência

Banca Examinadora

Prof. Dr.	Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva
Instituição:	Escola Politécnica da USP - PMT
Julgamento:	10,0

Prof. Dr.	Alan Boss
Instituição:	Escola Politécnica da USP - PMT
Julgamento:	9,0

Prof. Dr.	Fábio Alonso Cardoso
Instituição:	Escola Politécnica da USP - PCC
Julgamento:	8,0

Média final: 9,0 (nove, zero)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Guilherme Lenz por ter aceitado ser meu orientador neste trabalho, me apresentado um tema inovador e com foco em sustentabilidade, e por todo o apoio e direcionamento ao longo da execução do Trabalho de Formatura. Além disso, também o agradeço por toda ajuda e mentoria desde o início da graduação, que me proporcionaram uma monitoria e bolsa para cursar alemão, me inspirando a fazer intercâmbio para a Alemanha.

Gostaria de agradecer também à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo por todo o ensino de conhecimento técnico e possibilidade de intercâmbio internacional, como também todas as oportunidades além da grade curricular, que nos faz tornarmos pessoas mais organizadas, resilientes, compromissadas e com maior senso crítico.

Também gostaria de agradecer infinitamente aos meus pais, Liney Atsuko Yamashita e Denilson Signorelli, por todo amor, carinho, apoio e paciência antes e durante minha graduação. Tenham a certeza de que, entendo e valorizo, que tudo que conquistei hoje também é fruto da dedicação e trabalho árduo que vocês tiveram ao longo de suas vidas.

Agradeço imensamente ao Futsal Feminino da Poli por todas as grandes amizades que fiz ao longo da graduação. Vocês são minha família, minhas inspirações e tiveram enorme participação na construção do que sou hoje. As InterUSPs jogando juntas vão acabar, mas as amizades serão eternas! (Raça! É isso...)

Agradeço também à Atlética da Poli, por ter me desenvolvido como pessoa e como profissional, proporcionando momentos únicos, de muito amor e dedicação ao esporte na Poli, que nunca esquecerei. Também às grandes amizades que fizeram parte de todo esse trabalho, meu muito obrigada!

Também gostaria de agradecer à minha namorada, Carolina Yuki Kina de Oliveira que, mesmo aparecendo na minha vida nos últimos anos de graduação, me proporcionou grande apoio, carinho, amor e inspiração, que me deram mais confiança para finalizar meu ciclo na Poli.

E por fim, agradeço também aos meus amigos e colegas do PMT e de todo o resto da Poli, por todas as experiências que vivemos e por tornar tudo mais divertido. Foram momentos inesquecíveis que levarei para o resto da vida.

RESUMO

SIGNORELLI, Bruna Keiko. **Análise de metodologias de avaliação do potencial de absorção de CO₂ via carbonatação de cimentos magnesianos.** São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2021.

As emissões de cimento correspondem à cerca de 7% das emissões totais antropogênicas globalmente e, justamente por isso, têm-se aumentado os estudos acerca deste tema. Esses estudos por vezes analisam a quantificação das emissões de CO₂ em cada etapa do processo de manufatura, a fim de tentar mitigar suas emissões alterando alguma etapa do processo, ou por vezes buscam inovações e revisões de estudos para entender mais sobre a etapa de carbonatação do cimento e consequente sequestro de carbono.

Neste último caso, vê-se que é necessário um maior aprofundamento dos experimentos para conseguir medir a taxa de carbonatação dos materiais, já que diversos fatores podem influenciar esta taxa, como concentração de CO₂ na atmosfera onde o material se encontra, temperatura, umidade, entre outros indicadores. Diversas são as abordagens utilizadas nos estudos, mas falta-se uma visão consolidada dos principais conhecimentos adquiridos ao longo do tempo e metodologias utilizadas para avaliação do potencial de absorção de CO₂ pelos cimentos.

Dessa maneira, a fim de buscar maiores informações sobre o assunto, analisar estudos e seus métodos — materiais utilizados, como foram feitos, principais descobertas e comparação das abordagens entre si — foi feita uma análise crítica de quatro estudos que foram priorizados levando-se em conta suas palavras-chaves, ano de lançamento, número de citações e impacto das revistas que foram publicadas. Além disso, também foi feita uma priorização na escolha dos estudos levando-se em conta os objetivos dos mesmos e abrangência do método de avaliação do sequestro de CO₂.

ABSTRACT

SIGNORELLI, Bruna Keiko. **Análise de metodologias de avaliação do potencial de absorção de CO₂ via carbonatação de cimentos magnesianos.** São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2021.

Cement emissions correspond to about 7% of total global anthropogenic emissions and due this fact, studies on this topic have increased. These studies normally analyze the quantification of CO₂ emissions at each stage of the cement manufacturing process, in order to try to mitigate their emissions changing some stage of the process, or seek innovations and study academic reviews to understand more about the cement carbonation stage and its carbon sequestration.

In the latter case, it is seen that further experiments are needed to measure the carbonation rate of materials, as several factors can influence this rate, such as CO₂ concentration, temperature, humidity, among other indicators. There are several approaches used in the studies, but a consolidated view of the main knowledge acquired over time and methodologies used to assess the potential for CO₂ sequestration by cements is lacking.

Thus, in order to seek more information on the subject, analyze studies and their methods — such as materials used, how they were made, main findings and comparison of approaches — a critical analysis of four prioritized studies was made, taking into account their keywords, year of release, number of citations and impact of the journals that were published. In addition, the studies were chosen also taking into account their objectives and the scope of the CO₂ sequestration assessment method.

Keywords: cement, carbonation, CO₂ sequestration, evaluation, methodologies.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo simplificado de fabricação de cimento, com foco nas emissões de CO ₂ . A espessura das setas é proporcional à quantidade do material.	14
Figura 2: Produção global de cimento de 1990, 2000 e 2010, com previsão para 2020 e 2030	14
Figura 3: Processo simplificado de produção do cimento	20
Figura 4: Trabalhadores colocando concreto em uma plataforma de ponte que possui aço de reforço revestido com epóxi (<i>Portland Cement Association</i>)	25
Figura 5: Representação do avanço da carbonatação e mudança de pH no concreto ao longo do tempo	36
Figura 6: Micrografia eletrônica de varredura das placas MOC de 15 anos (placas #4 e #5)	43
Figura 7: Parcelas de massa de CO ₂ de carbono secundário por área de placa (A) e por tonelada de placa (B) em relação à idade da placa em anos.	45
Figura 8: Análise de DRX para fases 3 e 5 dos cimentos de oxiclreto de magnésio (MOC) após 7 dias.....	47
Figura 9: Análise DRX das fases 3 e 5 do MOC depois de 50 dias	48
Figura 10: Composição da superfície das amostras de fases 3 e 5 depois de 7, 50, 100, 150, 200 e 250 dias.....	48
Figura 11: Identificação da carbonatação do concreto utilizando indicador de pH	51
Figura 12: estágios do processo de mensuração da carbonatação (a) aplicação do spray de fenolftaleína (b) mensuração da profundidade da carbonatação	52
Figura 13: Sequestro anual de carbono pelo cimento entre 1930 – 2013. (a) absorção de CO ₂ anual mundial pelo cimento, dividido entre regiões (b) dividido entre materiais de cimento (c) e por ano em que foi produzido.....	56
Figura 14: Emissão média de cimento e taxa de sequestro anual entre 1930-2013. (a) entre 1930 – 2013, 10,4 GtC foi emitido pelo processo industrial de cimento, enquanto no mesmo período absorveu 4,5 GtC ou 43% das emissões (b) cimento existente é um grande sequestrador de carbono, sequestrando quase 44% das emissões do carbono desde 1980	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Limites de composição do cimento Portland (% massa), segundo ABNT NBR 16697	19
Tabela 2: Limites de composição aproximados dos óxidos do cimento Portland	23
Tabela 3: Minerais de magnésio identificados em cimentos magnesianos	37
Tabela 4: Placas de MOC e materiais iniciais.....	42
Tabela 5: amostras e dados de exposição do ambiente.....	51

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

PC	Cimento Portland
MOC	Cimento de oxicleto de magnésio
GHG	Gás de efeito estufa global

SUMÁRIO

1	OBJETIVO.....	12
2	INTRODUÇÃO	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1.	Cimentos e seus produtos.....	17
3.1.1.	Cimento Portland.....	22
3.1.2.	Cimento Magnésiano.....	27
3.2.	Emissões de CO ₂ na indústria cimenteira.....	33
3.2.1.	Emissão de CO ₂ devido à calcinação	33
3.2.2.	Emissão de CO ₂ devido ao uso de combustíveis fósseis	33
3.3.	Absorção de CO ₂ via carbonatação dos cimentos.....	35
3.3.1.	Carbonatação de cimento Portland.....	35
3.3.2.	Carbonatação de cimentos magnesianos	37
4.	METODOLOGIA	39
4.1.	Estudos e suas metodologias utilizadas para mensuração de absorção de CO ₂ via carbonatação de cimentos e seus produtos	41
4.1.1.	“Assessing the carbon sequestration potential of magnesium oxychloride cement building materials” (POWER; DIPPLE; FRANCIS, 2017)	41
4.1.2.	“Carbon dioxide uptake by MOC-based materials” (JANKOVSKÝ et al., 2020)	46
4.1.3.	“CO ₂ uptake potential due to concrete carbonation: a case study” (POSSAN et al., 2017) 50	
4.1.4.	“Substantial global carbon uptake by cement carbonation” (XI et al., 2016)	53
5.	DISCUSSÃO	59
6.	CONCLUSÃO	63
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1 OBJETIVO

Por muito tempo, a maioria dos estudos relacionados ao cimento abordavam principalmente a sua fabricação, adições minerais e como modular suas propriedades de acordo com as especificações do mercado. Mais recentemente, com maior foco em sustentabilidade e para tentar mitigar as emissões de CO₂ na atmosfera, muitos estudos foram relacionados à quantificação de CO₂ durante toda a fabricação do cimento, em cada uma das suas etapas e até mesmo suas emissões indiretas da sua produção, como em (WORRELL et al., 2001), para assim tentar entender em que etapa seria mais efetivo atuar para reduzir as emissões. Porém, pouca atenção foi dada para uma reação de significativa importância sustentável para a indústria cimenteira: a capacidade de absorção de CO₂ dos cimentos devido à carbonatação, que pode ocorrer durante a vida útil do material e até mesmo depois de demolido. Tal reação possibilita aos cimentos e seus derivados absorverem, em condições favoráveis para tal reação, até mesmo metade da quantidade de CO₂ que foi necessária para formá-los, como visto em (POSSAN et al., 2017).

A fim de contribuir com maiores estudos posteriores em relação aos cimentos magnesianos e com foco principalmente nas questões sustentáveis em relação às suas propriedades, esse estudo visa fazer uma análise crítica de estudos acerca do tema de carbonatação de cimentos magnesianos e seus derivados, a partir de uma priorização de filtros baseada nas palavras-chaves dos estudos, ano de lançamento, número de citações e impacto das revistas que foram publicadas. Além disso, também é feita uma priorização dentro dos trabalhos levando-se em conta os objetivos dos mesmos, uma vez que devem focar nos cálculos e estimativas de potencial de sequestro de CO₂ do material, e abrangência do método de avaliação do sequestro de CO₂.

Este estudo busca maiores informações sobre a propriedade de sequestro de CO₂ dos cimentos magnesianos e analisa os métodos atualmente utilizados que abordam a avaliação de absorção de CO₂, como por exemplo, materiais utilizados, como foram feitos, principais descobertas e comparação das abordagens entre si.

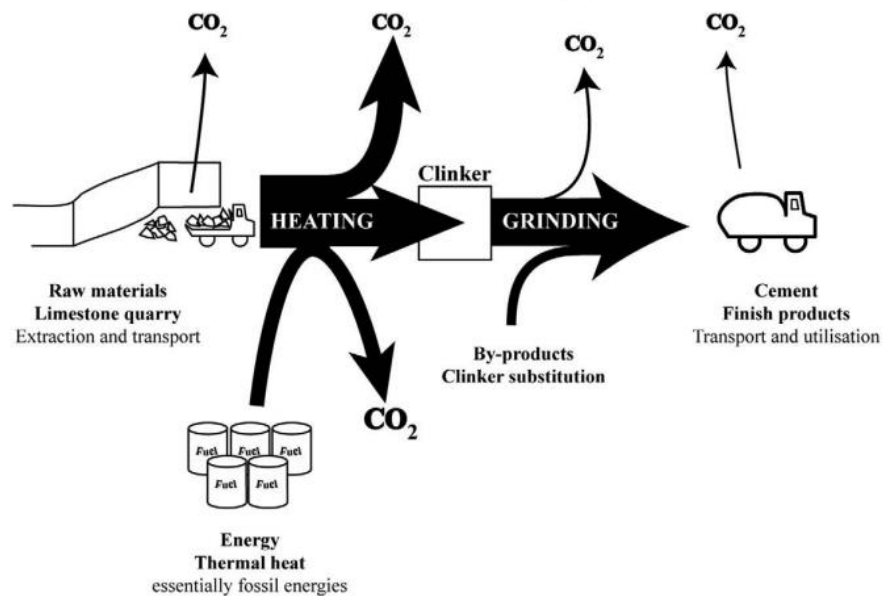
2 INTRODUÇÃO

Vivemos atualmente uma transformação de conceitos estruturais há muito tempo estabelecidos. Uma onda de reformulações, reavaliações e desenvolvimentos de pensamentos e estudos que quebram barreiras e preconceitos anteriormente seguidos inconsequentemente, tanto na esfera econômica quanto na social.

Nesse sentido, vê-se um aumento significativo recente no interesse das indústrias em se tornarem mais sustentáveis, desenvolvendo ou otimizando processos que levam em conta, além do lucro e aumento da eficiência, as consequências na natureza e no futuro da produção em si. Segundo estudo realizado pela IBM, 9 entre 10 empresas entrevistadas disseram que iriam desenvolver várias iniciativas de sustentabilidade até o final de 2021, e 7 entre 10 executivos(as) disseram que metas de desenvolvimento de sustentabilidade podem melhorar a eficiência operacional, agilidade e direcionar os resultados do negócio (IBM, 2021). Dessa maneira, é possível concluir que o mercado está se direcionando a uma economia e produção mais sustentável, e quem não seguir essa tendência provavelmente perderá espaço para novas empresas e/ou inovações tecnológicas.

Seguindo então os pensamentos contemporâneos previamente mencionados e trazendo-os para o contexto acadêmico e de pesquisa focado para construção civil, há um grande desafio nesse segmento. Especificamente na área de cimentos, estimativas indicam que essa indústria corresponde até à 7% do total de emissões antropogênicas globais e para cada tonelada de clínquer produzida, 0,92 t de CO₂ é liberada na atmosfera, sendo dividida entre 0,53 t para descarbonatação de calcário e 0,39 t da queima de combustíveis fósseis para geração de energia para a indústria (HABERT et al., 2010).

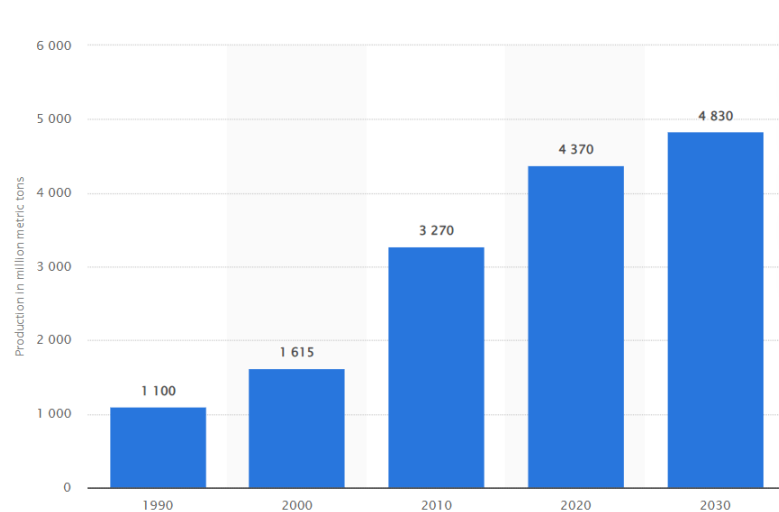
Figura 1: Processo simplificado de fabricação de cimento, com foco nas emissões de CO₂. A espessura das setas é proporcional à quantidade do material.



Fonte: (HABERT et al., 2010)

Sabe-se que em 2020 o mundo produziu 4,1 bilhões de toneladas de cimento (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2021) e é esperado que até 2030 esse número aumente, seguindo a proporção de aumento entre 2020 e 2030 na Figura 2.

Figura 2: Produção global de cimento de 1990, 2000 e 2010, com previsão para 2020 e 2030



Fonte: (STATISTA, 2021)

Adicionalmente, o crescimento da produção de cimento está alinhado com um aumento no uso de CO₂ para produção do cimento de 1,8% por ano, como visto entre 2015 e 2020 (IEA, 2021). Dessa maneira, vê-se urgente para essa indústria o desenvolvimento de estratégias de mitigação de suas emissões, como iniciativas para uma produção mais sustentável, desenvolvimento de novas tecnologias e estudos contínuos com esse direcionamento.

É necessário reforçar também que existe a necessidade não só do desenvolvimento de métodos e processos alternativos de fabricação do cimento, mas também da busca e extração de matérias-primas menos poluidoras para substituir as usadas atualmente. E isso envolve tanto a disponibilidade como a facilidade de retirada desses produtos, visando suprir a demanda da indústria de construção civil que é global e crescente, como visto anteriormente.

A demanda de cimento global não vai diminuir e, até o momento, não há perspectiva de que outros materiais mais sustentáveis sejam usados para substituir o cimento na construção civil. Felizmente, existem três iniciativas que estão atualmente sendo executadas a nível global com o intuito de mitigar as emissões de CO₂ causadas por essa indústria (UNLUER; AL-TABBAA, 2013):

- a) Melhoria geral da eficiência energética com a utilização de matérias-primas alternativas, fontes de energia renováveis e métodos de produção que utilizam pouca energia;
- b) Substituição parcial do clínquer com produtos cimentícios alternativos;
- c) Desenvolvimento de novas formulações de cimento com baixo consumo de energia e pegada de carbono.

Em relação ao ponto (c), temos como uma das principais formulações de cimento em estudo os cimentos baseados em óxido de magnésio reativo (MgO), que vêm emergindo como uma alternativa mais sustentável e tecnicamente superior ao cimento Portland. Eles são uma mistura de cimento Portland com óxido de magnésio reativo em diferentes proporções, dependendo de sua aplicação (HARRISON, 2001).

As vantagens sustentáveis desse tipo de cimento incluem (UNLUER; AL-TABBAA, 2013):

- a) Possibilidade de sequestro de quantidades significativas de CO₂;
- b) Aumento considerável da durabilidade devido à maior resistência dos produtos de hidratação e carbonatação em ambientes onde o reforço não é presente;
- c) Possuem maior resistência a impurezas, possibilitando a utilização de grandes quantidades de desperdícios e subprodutos da indústria;
- d) Existe a possibilidade de serem totalmente reciclados, no caso em que somente o MgO é utilizado como adesivo, sem nenhum outro material ou componente adicional. Isso porque seu processo de carbonatação produz carbonatos de magnésio, os quais são predominantemente usados como fonte para a produção de óxido de magnésio. Porém, é importante ressaltar que normalmente esses materiais são ligados com outros componentes, o que dificulta a sua reciclagem total.

Além disso, atualmente estão sendo feitas pesquisas sobre o uso exclusivo de MgO reativo e também misturas de PC (Cimento Portland) e MgO em relação aos seus comportamentos à hidratação, carbonatação e posterior observação da sua microestrutura. Foi descoberto que o uso exclusivo de MgO possui vantagens especiais em termos de performance mecânica e durabilidade, além de potencial sequestro de CO₂, em relação às misturas de PC-MgO dependendo da sua aplicação (LISKA; AL-TABBAA, 2008, 2009; LISKA; VANDEPERRE; AL-TABBAA, 2008; LISKA, 2010).

Porém, existem certas limitações em relação à produção e implementação de cimentos baseados em MgO na construção civil. Algumas delas são o desconhecimento, pesquisas e documentações insuficientes e baixo registro de confiabilidade em oposição à alta utilização, validação e confiabilidade do mercado em relação ao PC (UNLUER; AL-TABBAA, 2013).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para realização da revisão bibliográfica deste trabalho, utilizou-se material científico (artigos, teses de doutorado, patentes, relatórios da indústria, sites de entidades oficiais) desenvolvidos até 2021. No caso, foi possível levantar 33 referências ao todo para o desenvolvimento do documento em questão.

As plataformas de busca utilizadas para levantamento do material de referência podem ser divididas em Science Direct, ReaserchGate, ACS Publications e Nature.

3.1. Cimentos e seus produtos

Os cimentos são um dos materiais para construção mais importantes no mundo inteiro. São usados principalmente na fabricação de concreto, material no qual seu consumo é relacionado à construção civil e, conseqüentemente, à atividade geral econômica. Por causa da importância do cimento como material de construção e por conta da abundância geográfica de suas principais matérias-primas, o cimento é produzido em quase todos os países. A produção difundida globalmente se dá também devido ao seu relativo custo baixo e alta densidade do material, que limita seu transporte para outros locais por conta do alto custo que isso teria (WORRELL et al., 2001).

Em sua definição, cimentos são, de maneira geral, materiais adesivos capazes de unir fragmentos ou partículas sólidas em um único material compacto. Essa definição cobre uma grande variedade de materiais, mas para fins de engenharia, essa definição é normalmente restrita a cimentos calcários, como por exemplo aqueles que contém em sua composição a cal como principal constituinte ou, às vezes, algum composto de magnésio (SOROKA, 1979).

Cimentos podem ser classificados em dois grupos:

- a) Cimentos não-hidráulicos: cimentos que não são capazes de endurecer na água ou que não são estáveis em água.

- b) Cimentos hidráulicos: cimentos que são capazes de endurecer na água e são produtos sólidos estáveis em água. Nesse tipo, o cimento Portland é, de longe, o cimento hidráulico mais importante e mais utilizado na indústria cimenteira.

Dando enfoque ao tipo (b), o mais utilizado e de maior importância como mencionado anteriormente, eles são definidos como materiais inorgânicos, não-metálicos com propriedades de ligação hidráulica. Misturado com água, forma uma pasta que endurece devido à formação de hidratos. Depois de endurecido, o cimento retém sua resistência. Existem inúmeros tipos de cimento hidráulico por conta das diferentes fontes de cálcio e diferentes adições minerais que regulam suas propriedades. A Tabela 1 nos mostra uma visão geral dos tipos de cimentos Portland que existem atualmente no Brasil e seus limites de composição, segundo ABNT NBR 16697 (ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2021).

Tabela 1: Limites de composição do cimento Portland (% massa), segundo ABNT NBR 16697

Tabela 2 - Limites de composição do cimento Portland (porcentagem de massa)

Designação normalizada		Sigla	Classe de resistência	Sufixo	Clínquer + sulfatos de cálcio	Escória granulada de alto-forno	Material pozolânico	Material carbonático
Cimento Portland comum		CP I	25, 32 ou 40	RS ou BC	95 – 100	0 – 5		
		CP I-S			90 – 94	0	0	6 – 10
Cimento Portland composto com escória granulada de alto-forno		CP II-E			51 – 94	6 – 34	0	0 – 15
Cimento Portland composto com material pozolânico		CP II-Z			71 – 94	0	6 – 14	0 – 15
Cimento Portland composto com material carbonático		CP II-F			75 – 89	0	0	11 – 25
Cimento Portland de alto forno ^b		CP III			25 – 65	35 – 75	0	0 – 10
Cimento Portland pozolânico ^c		CP IV			45 – 85	0	15 – 50	0 – 10
Cimento Portland de alta resistência inicial		CP V ^a	ARI	90 – 100	0	0	0 – 10	
Cimento Portland branco	Estrutural	CPB	25, 32 ou 40	75 – 100	—	—	0 – 25	
	Não estrutural		—	—	50 – 74	—	—	26 – 50

^a No caso de cimento Portland de alta resistência inicial resistente a sulfatos (CP V-ARI RS), podem ser adicionadas escórias granuladas de alto-forno ou materiais pozolânicos.

^b O teor máximo da somatória de adições (escória granulada de alto –forno e material carbonático) deve ser de 75%.

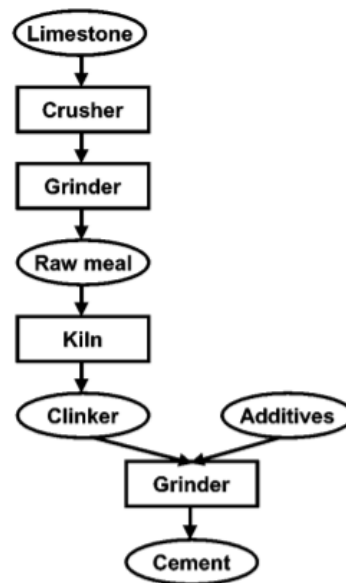
^c O teor máximo da somatória de adições (material pozolânico e material carbonático) deve ser de 55%.

Fonte: (ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2021)

A fabricação do cimento é um processo de consumo intenso de energia. Ela é dividida em três principais processos (Figura 3): (a) preparação das matérias-primas, (b) fabricação do clínquer no forno e (c) produção do cimento. As etapas (a) e (c) são os processos de maior consumo de energia elétrica, enquanto a etapa (b) utiliza quase todo o combustível da cimenteira. A produção do clínquer é a etapa de uso mais intensivo de energia, responsável por cerca de 70 – 80% do total de energia consumida na fabricação do cimento. A indústria de cimento como um todo é

responsável por cerca de 2% do consumo primário global de energia (WORRELL et al., 2001).

Figura 3: Processo simplificado de produção do cimento



Fonte: (WORRELL et al., 2001)

O processo acima não contempla a adição de aditivos na parte de moagem e trituração, que são normalmente feitos na produção atual de cimento. Foi tentado procurar fontes mais atuais de produção de cimento na ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland), mas um esquema de fabricação não foi encontrado.

Abaixo explica-se cada etapa da fabricação do cimento:

a) Preparação das matérias primas

As matérias-primas mais comumente utilizadas para produção do cimento são calcário e argila, embora mais de 30 outros materiais possam ser utilizados. Uma composição exata e constante desses materiais são importantes para a qualidade e uniformidade do cimento.

As matérias-primas coletadas são selecionadas, trituradas e moídas para que a mistura final tenha a finura e composição química desejadas para envio aos sistemas de piroprocessamento. Um britador giratório ou de mandíbula, um rolo ou um moinho de martelo são utilizados para triturar o calcário, depois o material triturado é peneirado e as pedras são removidas. Após a trituração, as matérias-primas são processadas posteriormente. O processo de moagem difere com o tipo de piroprocessamento utilizado posteriormente, seja usando moinhos de esferas ou de laminação. O material final é chamado de “cru cimenteiro”, e é necessário aproximadamente 1,65 – 1,75 t desse material para produção de 1 t de clínquer.

b) Fabricação do clínquer no forno (piroprocessamento)

Após obtenção do cru cimenteiro, ele é calcinado — queimado a altas temperaturas, seguido da clinquerização para produção do clínquer. Para esse processo, vários tipos de forno foram usados historicamente no mundo inteiro. Além do forno rotativo, o forno de eixo vertical é usado principalmente em países em desenvolvimento.

Fornos de eixo vertical para produção de clínquer têm sido usados desde a invenção do cimento Portland em 1824. Após algum tempo, foi criado o processo úmido alimentado por lama, introduzido para obter-se uma melhor homogeneização da alimentação do forno, facilidade na operação, menos poeira e maior uniformidade do cimento.

Em 1928, o processo Lepol, ou semi-seco, foi introduzido, reduzindo o teor de umidade do material que entra no forno e reduzindo o consumo de combustível. Sistemas aprimorados de homogeneização do cru cimenteiro e equipamentos de coleta de pó melhoraram a qualidade do produto no processo à seco.

Após um tempo, houve a introdução de um forno a seco com pré-aquecimento de material (suspensão), o qual reduziu os custos de energia em comparação com os processos usados comercialmente na década de 1950. Já na década de 1970, houve a introdução do pré-calcinador, que reduziu a necessidade de mais energia, ao mesmo tempo que aumentou a produtividade ao reconstruir fornos existentes.

Atualmente, nos países industrializados, as matérias-primas são predominantemente processado em fornos rotativos. Já os fornos de eixo são usados em países com falta de infraestrutura para transporte de matérias-primas ou cimento, ou para a produção de cimentos especiais.

c) Produção do cimento (acabamento de moagem)

Por fim, é feita a moagem de clínquer junto com adições minerais (por exemplo, cinzas, escória de alto forno, pozolana, gipsita e anidrita) a fim de controlar as propriedades do cimento. Ela pode ser feita em moinhos de bolas, moinhos de rolos ou prensas de rolos. As combinações dessas técnicas de moagem são frequentemente aplicadas. O material grosso é separado para ser devolvido para uma moagem adicional. O consumo de energia para moagem depende principalmente da finura necessária para o produto final, a qual influencia nas propriedades do cimento e no seu tempo de assentamento, e das adições minerais utilizadas.

Abaixo explica-se um pouco mais profundamente alguns tipos de cimentos que serão de maior importância para este estudo.

3.1.1. Cimento Portland

O cimento Portland é o material de construção mais utilizado globalmente, com uma produção de mais de 3 bilhões de toneladas por ano (UNLUER; AL-TABBAA, 2013). É um material obtido por meio da mistura de materiais calcários com materiais argilosos e/ou outros materiais com óxido de sílica, alumínio ou ferro, queimando-os em temperatura de clinquerização para formar o clínquer e, por fim, moendo esse último produto (SOROKA, 1979).

Uma pequena quantidade de gipsita é adicionada durante o período de pega para regular o período de estabilização do cimento. Portanto, o cimento Portland consiste basicamente de cal (CaO), sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). A combinação dos quatro óxidos corresponde a aproximadamente 90% do

peso do cimento. Os outros 10% consistem de magnésia (MgO), óxidos alcalinos (Na₂O ou K₂O), titânia (TiO₂), pentóxido de fósforo (P₂O₅) e gipsita.

É possível ter uma ideia da composição de cimento com limites aproximados dos seus componentes na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2: Limites de composição aproximados dos óxidos do cimento Portland

Óxido	Composição (% peso)
CaO	60 – 67
SiO ₂	17 – 25
Al ₂ O ₃	3 – 8
Fe ₂ O ₃	0,5 – 6,0
MgO	0,1 – 5,5
Na ₂ O + K ₂ O	0,5 – 1,3
TiO ₂	0,1 – 0,4
P ₂ O ₅	0,1 – 0,2
SO ₃	1 – 3

Fonte: (SOROKA, 1979)

Normalmente a quantidade de cal na composição do cimento fica acima dos 65%, pois menos que isso a velocidade de endurecimento é mais devagar, enquanto mais que isso pode sobrar cal que não reagiu, que pode causar instabilidade no volume da pasta de cimento endurecida.

A alumina e o óxido de ferro agem como um fluxo e baixam a temperatura de queima do cimento. A mínima quantidade desses óxidos é principalmente determinada pela necessidade de evitar dificuldades associadas com altas temperaturas de clínquerização, mais do que necessidades de composição em si.

Normalmente, o cimento é misturado com uma variedade de materiais suplementares, incluindo cinzas de carvão, escória de alto forno e outros pós de silicatos ou aluminosilicatos para melhorar suas propriedades, custo e/ou sustentabilidade.

Além disso, um dos maiores usos do PC é justamente a sua mistura com areia para produzir argamassa, ou com agregados finos e grossos para formação do

concreto. Esses dois materiais compõem os principais materiais cimentícios que serão explicados abaixo, além do fibrocimento que está emergindo com grande utilização no mercado:

a) Argamassa

A argamassa é um agente de ligação normalmente produzido pela mistura de cimento, cal hidratada, agregado miúdo (areia) e água. Pode também levar outras adições minerais, que as concedem propriedades diversas como maior aderência ou resistência, de acordo a necessidade (QUARTZOLIT SAINT-GOBAIN, 2021).

É utilizada principalmente como rejunte de pisos, azulejos e pastilhas, assentamento de tijolos e blocos, e para acabamento de superfícies. Tem como finalidade revestir e preparar a superfície para acabamento final, aprimorando o acabamento, protegendo as estruturas de vedação por meio do aumento do conforto térmico e acústico da edificação, além da estanqueidade da água e gases (MAZURANA, 2019).

As principais características da argamassa são resistência, trabalhabilidade, durabilidade e aderência. Elas podem ser classificadas de diversas formas, sendo uma delas a classificação por tipo de aglomerante utilizado, que pode ser simples (cimento ou cal) ou mistas (cimento e cal).

O cimento utilizado para fabricação da argamassa pode influenciar em sua resistência mecânica, na aderência e estanqueidade à água, consequentemente influenciando na qualidade e desempenho do revestimento. Seu uso em quantidades excessivas pode aumentar sua resistência mecânica, gerando aumento do módulo de elasticidade e retração do material, aumentando a possibilidade de geração de trincas e fissuras no material (SILVA, 2006).

Já a cal hidratada pode aumentar a plasticidade e retenção de água das argamassas, melhora sua trabalhabilidade e absorve acomodamentos estruturais iniciais. Com essas propriedades, a cal hidratada consegue deixar a argamassa com menor propensão a fissuras. Além disso, principalmente nas argamassas mistas, como a cal aumenta a absorção de água, ela contribui também na reação química de

endurecimento, por meio da carbonatação do hidróxido de cálcio, formando carbonato de cálcio (CARASEK, 2017).

As adições minerais possuem a finalidade de modificar determinadas propriedades no estado fresco e endurecido da argamassa, gerando maior economia e eficiência. Elas podem ser incorporadores de ar, plastificantes, hidrofugantes, retardadores de pega e retentores de água. A mais utilizada é o incorporador de ar, que aumenta a retenção de água na argamassa por meio da inclusão de bolhas de ar, reduzindo a exsudação e melhoram sua plasticidade (MAZURANA, 2019).

b) Concreto

O concreto é um material compósito que consiste de um meio aglomerante, sendo o mais utilizado o cimento Portland junto à água, adicionado a partículas ou fragmentos de agregados, normalmente sendo uma mistura de agregados graúdos (pedra, brita) e miúdos (areia) (MCGRAW-HILL, 2003).

Este material é um dos materiais de construção mais versáteis e mais utilizados no mundo, já que pode ser adaptado a uma grande variedade de propriedades e especificações, diferentemente de outros materiais que devem ser usados do exato jeito que se encontram, como pedras naturais. Como sua resistência à tração é muito menor que sua resistência à compressão, normalmente o concreto é reforçado com barras de aço, e nesse caso são conhecidos como concreto armado.

Figura 4: Trabalhadores colocando concreto em uma plataforma de ponte que possui aço de reforço revestido com epóxi (*Portland Cement Association*)



Fonte: (MCGRAW-HILL, 2003)

No concreto, o cimento mais utilizado é o PC, cimento hidráulico que endurece devido às reações químicas com a água e é capaz de continuar endurecido abaixo d'água. O cimento é a “cola” que junta os materiais do concreto e é essencial para a resistência do compósito.

Já os agregados, materiais granulares como areia, cascalho, brita, etc., são divididos entre grãos e miúdos. Quando são passados nas peneiras, os miúdos são aqueles que conseguem ultrapassar a peneira #4 (4,75 mm), enquanto os grãos são retidos. Os principais exemplos de miúdos e grãos são areia e brita, respectivamente. Se utilizada uma distribuição de tamanho otimizada desses agregados, uma máxima densidade pode ser alcançada, nas quais os agregados miúdos preenchem os espaços dos agregados grãos. Nesses casos, o uso de cimento pode ser reduzido, promovendo melhorias mecânicas e de durabilidade no concreto.

Os agregados constituem quase 75% do volume do concreto e, por isso, suas propriedades determinam majoritariamente as propriedades do concreto. Para o concreto ter boa qualidade, seus agregados devem ser resistentes, duráveis e com poucas impurezas. Uma alternativa às impurezas seria a limpeza dos agregados antes de serem utilizados, pois qualquer impureza pode diminuir a velocidade ou prevenir o cimento de se hidratar ou então diminuir suas propriedades aglomerantes.

Além dos agregados, do cimento e da água, existe também uma grande quantidade de minerais e misturas químicas que podem ser adicionadas ao concreto, sendo as quatro principais:

- Agentes incorporadores de ar: melhoram a resistência ao congelamento e descongelamento;
- Diminuidores de água ou superplastificantes: produtos químicos que reduzem a viscosidade do concreto em seu estado líquido, aumentando assim a fluidez da mistura, permitindo o uso de menos água resultando em aumento de resistência e durabilidade do concreto;

- Adições minerais retardantes/aceleradores: que atrasam o tempo de pega, que pode ser necessário em situações onde ocorre atraso na colocação do concreto; ou que diminuem o período necessário para iniciar a hidratação do cimento, necessário em momentos urgentes que demandam rápido desenvolvimento da rigidez e endurecimento;
- Pigmentos coloridos em pó ou líquido: podem ser adicionados à mistura de concreto para produzir concreto colorido.

c) Fibrocimentos

Fibrocimentos são materiais utilizados na construção civil feitos à base de cimento reforçado com fios sintéticos, que estão disponíveis no mercado brasileiro desde o início dos anos 2000. Os fios sintéticos mais comumente utilizados para esta aplicação são os de PP (polipropileno) e os de PVA (poliálcool vinílico).

Os produtos de fibrocimento possuem composição de proporções variadas de PC, de agregados minerais moídos (por exemplo, calcário) e de fibras de celulose, além dos fios sintéticos de reforço. Cada produtor possui suas próprias formulações e definições específicas para fabricá-los, podendo ser curados ao ar ou em autoclaves com condições de pressão e umidade controladas.

Atualmente, os principais produtos de fibrocimento fabricados e comercializados no Brasil são telhas e acessórios para coberturas. Nos últimos tempos, placas planas e painéis cimentícios também passaram a ser produzidos e utilizados em aplicações de construção à seco e em sistemas de fachadas de prédios, havendo ainda outras múltiplas possibilidades de uso (ANF - ASSOCIAÇÃO NACIONAL DO FIBROCIMENTO, 2021).

3.1.2. Cimento Magnesiano

Emergindo como uma alternativa sustentável entre os tipos de cimentos

existentes, o cimento magnesiano vem sendo “redescoberto” pela indústria global com interesses de larga escala para sua produção, a qual que antigamente era somente focado em um setor nichado. Isso levou a um redescobrimento de informações que há muito tempo já eram conhecidas e mais amplamente discutidas, e esse interesse e busca por novos estudos vem sendo uma crescente dentro desse segmento (WALLING; PROVIS, 2016).

O cimento magnesiano é uma mistura do cimento Portland e óxido de magnésio (MgO) em diferentes proporções, que são definidas a partir do objetivo de uso do cimento. As vantagens do uso deste cimento incluem: a capacidade de absorção de quantidades significativas de CO₂; melhora considerável da durabilidade devido ao aumento da resistência dos produtos de hidratação e carbonatação; baixa sensibilidade à impurezas, o que permite a utilização de variados tipos de rejeitos industriais em maiores quantidades; e potencial reciclagem completa dos produtos nos casos em que somente MgO é usado como aglutinante, uma vez que o processo de carbonatação do óxido resulta em carbonato de magnésio, que pode ser utilizado para produção de MgO (UNLUER; AL-TABBAA, 2013). Além disso, a produção de MgO demanda menor temperatura em comparação com a conversão do CaCO₃ para PC (WALLING; PROVIS, 2016).

Ao mesmo tempo, existem algumas limitações no uso de cimentos baseados em MgO para o setor de construção. Isso ocorre devido ao baixo número de pesquisas e validações insuficientes sobre este tipo de cimento em comparação ao cimento Portland, altamente conhecido e utilizado pela indústria. Além disso, existe também uma questão de baixa disponibilidade das matérias-primas e de indústrias que possuem as instalações necessárias para sua produção, dificultando seu uso em grande escala.

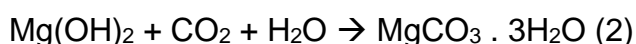
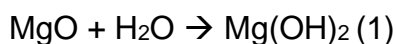
A calcinação da magnesita (MgCO₃) é a principal rota pela qual o MgO é obtido para uso como matéria-prima nos cimentos magnesianos, mas as reservas de magnesita são geograficamente limitadas, com depósitos de grande escala encontrados em apenas alguns países. Na Europa, a magnesita é escassa, porém tão procurada que foi listada na lista de “Matérias-primas críticas” de 2014 da União Europeia, mesmo sem existir uma produção de grande escala de cimentos à base de MgO naquela região. China, Coreia do Norte e Rússia são responsáveis por mais de 65% das reservas globais, sendo a China o maior produtor de magnesita. A produção

de MgO também pode ocorrer perto de lagos salinos ou por precipitação da água do mar como Mg(OH)_2 , embora a última opção seja necessário uso intensivo de energia, a menos que a salmoura já esteja altamente concentrada, como em uma operação de dessalinização (WALLING; PROVIS, 2016).

Existe alguns tipos de cimento magnesianos com diferentes formulações e aplicações que serão explicados abaixo:

a) Cimentos de carbonato de magnésio e magnésia reativa

Os materiais descritos na literatura técnica como cimentos de magnésia reativos frequentemente envolvem a adição de MgO reativo fino a sistemas de PC convencionais, resultando na formação de Mg(OH)_2 e subsequente carbonatação em um carbonato de magnésio hidratado, como exemplificado para o caso de $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nas Equações 1 e 2:



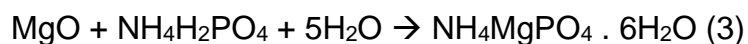
Ainda não foi demonstrado que cimentos de magnésia reativa funcionam com sucesso em condições ambientais, uma vez que é necessário produzi-los como unidades ou estruturas porosas, exigem um alto controle de umidade interna e níveis aumentados de CO_2 para formar fases de carbonato de magnésio de ligação. Uma vez produzidos, esses cimentos formam produtos fortes o suficiente para uso como materiais pré-moldados, especialmente blocos ou telhas, embora a durabilidade a longo prazo das fases formadas esteja atualmente em questão. É imperativo para o sucesso desses cimentos que o MgO possa ser produzido de maneira econômica e sustentável a partir de silicato de magnésio ou salmouras com um rendimento comercialmente sustentável.

Em última análise, os cimentos de magnésia reativos não são simplesmente

classificados como “ecocimentos”, como tem sido feito em algumas áreas da literatura, embora certamente haja espaço para que essa classificação seja alcançada. Os exemplos que formam carbonatos estão, até o momento, restritos a produtos porosos expostos a condições de cura de CO₂ elevadas. Esses materiais têm algum potencial para se tornarem neutros em carbono, se produzidos a partir de depósitos naturais de brucita, usando combustíveis renováveis para calcinação e garantindo a carbonatação em todo o produto (WALLING; PROVIS, 2016).

b) Cimentos de fosfato de magnésio

Os cimentos de fosfato de magnésio são formados por meio de uma reação ácido-base entre MgO e um fosfato ácido solúvel (normalmente um fosfato de amônio ou potássio), formando um sal de fosfato de magnésio com propriedades cimentícias, conforme exemplificado pela Equação 3:



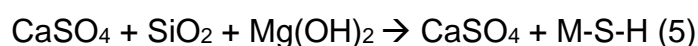
Os cimentos de fosfato de magnésio foram popularizados como materiais de reparo rápido usando uma mistura de fosfato de monoamônio e óxido de magnésio, geralmente ligando-se por meio de uma formação ácido-base de estruvita. Isso permitiu uma pega rápida e uso em ambientes frios que podem impedir outros cimentos. Vários retardadores foram implementados para estender os tempos de pega, sendo o borato o retardador mais popular atualmente. Nos últimos 15 a 20 anos, o interesse por esse cimento diminuiu em favor dos cimentos de potássio-estruvita, em grande parte por causa da redução da produção de calor e da eliminação da liberação de amônia durante a polimerização.

Os cimentos de fosfato de magnésio encontraram um nicho como potenciais matrizes de imobilização de resíduos nucleares, especialmente para o tratamento de metais reativos inadequados para misturas de PC convencionais. No entanto, o pH interno desses cimentos é muito baixo e o custo é muito alto para permitir seu uso em

concreto armado com aço estrutural, o que continuará a restringir esses cimentos a aplicações de nicho de menor volume (WALLING; PROVIS, 2016).

c) Cimentos de hidrato de silicato de magnésio (M-S-H)

Os cimentos M-S-H modernos são geralmente formados a partir de uma fonte de magnésio (normalmente MgO) e uma fonte de sílica altamente reativa (por exemplo, sílica ativa), ao invés de se formarem a partir da hidratação de um clínquer de silicato de magnésio, porque os silicatos de magnésio são não hidráulicos. Seguem as Equações 4 e 5 abaixo:



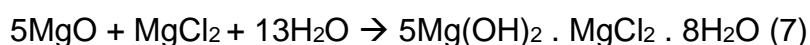
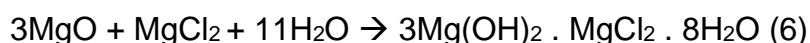
Até o momento, nenhum estudo descreveu o aumento de escala de M-S-H para aplicações de cimentação comercial, e pouco trabalho foi realizado nas propriedades mecânicas de M-S-H além da resistência à compressão ou sua durabilidade a longo prazo. Como um cimento, M-S-H parece ser restrito pelo seu tempo de pega muito lento em temperaturas ambientes, o que pode limitar a utilização em larga escala na construção, mas que é provável que seja um pouco menos problemático em aplicações específicas envolvendo a imobilização e descarte de resíduos de material nuclear.

Os detalhes estruturais precisos da(s) fase(s) de gel que se formam nos sistemas adesivos de M-S-H também permanecem, em certa medida, obscuros. O custo relativamente alto da sílica altamente reativa em comparação com o PC significa que é provável que o M-S-H permanecerá um cimento de nicho, a menos que fontes mais econômicas de sílica possam ser utilizadas, com posteriores pesquisas focando em produtos de alteração do M-S-H em sistemas de cimento à base de PC. No entanto, o potencial para melhorias nas propriedades mecânicas e químicas e velocidades de reação são importantes, e podem possivelmente anunciar um futuro

mais brilhante para este cimento através de uma maior compreensão do nível químico e microestrutural para a otimização de suas propriedades de engenharia (WALLING; PROVIS, 2016).

d) Cimentos de oxiclreto de magnésio (MOC/Sorel)

Os cimentos de oxiclreto de magnésio (MOC) se baseiam na reação aquosa entre MgO e MgCl₂, por exemplo:



Eles formam uma variedade de fases que são altamente dependentes das proporções molares, temperatura e reatividade do magnésio.

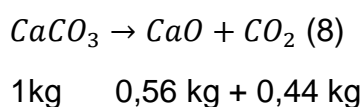
Além dos seus usos técnicos como cimento temporário de poços de petróleo, selamento de intrusões em salmouras, estabilização de depósitos de resíduos nucleares hospedados em minas de sal e aplicações na produção de painéis de parede, provavelmente há poucas perspectivas de um ressurgimento em larga escala dos ligantes MOC. A complexidade contínua associada à garantia de um sistema de adesão bem desenvolvido, combinada com os problemas inerentes de instabilidade e solubilidade das fases principais quando em contato com a água, continuará a limitar sua aplicabilidade. Nas aplicações de painéis de parede, o mercado está mais acostumado a produtos à base de gesso, que são produzidos em uma escala muito maior e a um custo menor em muitos países. Os cimentos MOC são, portanto, suscetíveis a permanecer como um produto de nicho para aplicações especializadas, exceto em áreas onde os sais de magnésio são muito baratos e onde podem oferecer economia de custos em comparação com o gesso (WALLING; PROVIS, 2016).

3.2. Emissões de CO₂ na indústria cimenteira

Existem dois tipos de emissão de CO₂ principais na indústria cimenteira: provinda das matérias-primas durante a calcinação e da combustão de combustíveis fósseis. O primeiro é muito mais fácil de medir devido à reação estequiométrica, porém o segundo é mais difícil pois depende do tipo de equipamento e sua operação, e do combustível utilizado. Além disso, existe também a emissão indireta e significativamente menor do consumo de energia elétrica em geral, assumindo que ela provém também da combustão de combustíveis fósseis.

3.2.1. Emissão de CO₂ devido à calcinação

A formação de CO₂ no processo de calcinação pode ser expressada pela seguinte Equação 8:



Fonte: (WORRELL et al., 2001)

Como podemos observar, as emissões de CO₂ na produção de clínquer equivalem a aproximadamente 0,5kg/kg. Este número varia em relação à tonelada de cimento, pois depende da fração de clínquer/cimento, que normalmente fica entre 0,5 a 0,95 (WORRELL et al., 2001).

3.2.2. Emissão de CO₂ devido ao uso de combustíveis fósseis

Algumas diferenças em relação às emissões de combustíveis entre indústrias têm relação com o sistema tecnológico de processo que elas usam (mais ou menos eficiente — processo seco ou molhado), além dos próprios equipamentos. Em teoria, para produção de Cimento Portland é necessário aquecimento de 1,7GJ/t se começamos e terminamos o processo a 20°C (GARTNER, 2004), sem contar perdas

de calor. Porém, sabemos que isso é impossível em escala industrial, começando pelo equipamento que não pode ser completamente isolado termicamente, além da própria eficiência de queima do processo. Para o processo de calcinação é necessária a temperatura acima de 900°C , demandando a maior quantidade de energia do processo. E essa conta não é feita somente levando em conta os combustíveis, mas também o ar que é inserido para combustão (não eficiente), e o equipamento, que em média, deve produzir pelo menos 3GJ/t para fazer o processo. Conseguimos ver então que, na vida real da indústria, precisamos gerar quase 3x a quantidade de energia necessária estequiométrica para fazer o processo acontecer. Talvez a introdução de metano ou outros compostos com menor quantidade de CO_2 ou maior eficiência energética como combustível, pudesse melhorar esses índices. Também pode ser possível a inserção de ar com composição específica para melhorar a performance do processo, tornando-o mais controlado e com emissão mais eficiente.

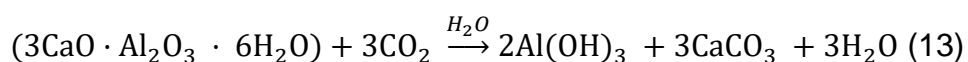
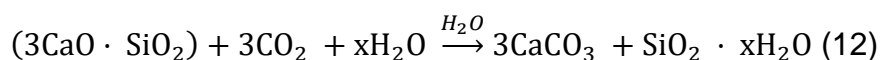
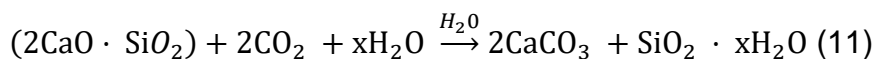
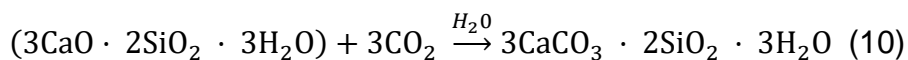
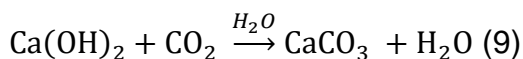
Além disso, existem algumas soluções: melhorar o isolamento do forno, reduzir tempo de produção de clínquer e temperaturas (adição de catalisadores), e reduzir volume de gases de exaustão. Porém, nenhuma delas é tão eficiente a ponto de mudar o quadro de emissões drasticamente. É necessária uma revisão do processo de produção do clínquer para um que use menos calcário, já que ambos os tipos de emissão (advinda das matérias-primas e da combustão de combustíveis na fabricação do cimento) são proporcionais ao conteúdo de CaCO_3 inserido no forno.

3.3. Absorção de CO₂ via carbonatação dos cimentos

3.3.1. Carbonatação de cimento Portland

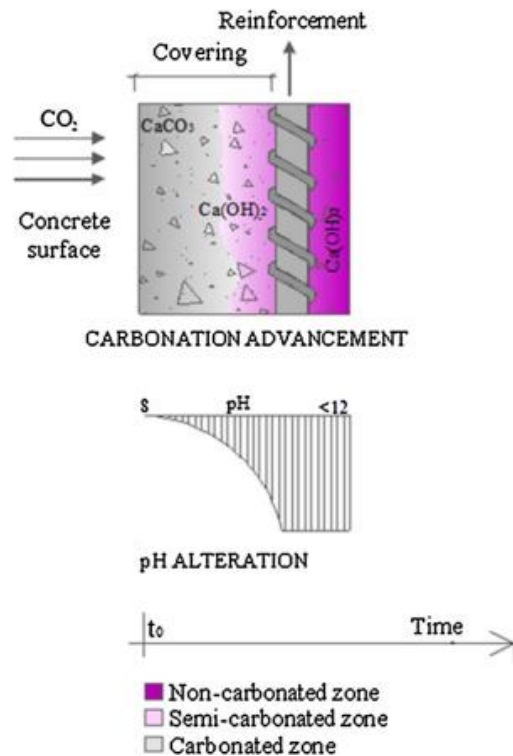
A avaliação de absorção ou reabsorção de CO₂ na atmosfera pelos materiais de construção é uma prática que tem sido estudada frequentemente nos últimos tempos. Por meio do processo de carbonatação, a argamassa e o concreto, materiais que possuem cimento em sua composição, possuem a capacidade de absorver o CO₂ durante a vida útil de sua estrutura e após demolição (PADE; GUIMARAES, 2007). E justamente essa capacidade de absorção de CO₂ pode compensar as emissões de CO₂ que provém da indústria cimenteira.

A carbonatação é um processo físico-químico que ocorre entre o dióxido de carbono e os compostos alcalinos que se encontram na pasta de cimento hidratado. As principais reações que podem acontecer durante a carbonatação estão representadas nas Equações 9, 10, 11, 12 e 13, sendo a Equação 9 a principal e as outras secundárias, que ocorrem com silicatos e aluminatos (XI et al., 2016). Devido à primeira fórmula, com o consumo de CO₂ pelo H₂O, é formado o H₂CO₃, que reage com o Ca(OH)₂ formando os cristais de CaCO₃. O resultado é a acidificação do local da reação, que deixa o material armado suscetível à corrosão, comprometendo a durabilidade das suas estruturas (CAFANGE, 2011), conforme pode ser observado também na Figura 5. Isso acontece normalmente em construções civis urbanas, em que a água entra dentro das fissuras do concreto armado, prejudicando sua durabilidade.



Fonte: (XI et al., 2016)

Figura 5: Representação do avanço da carbonatação e mudança de pH no concreto ao longo do tempo



Fonte: (POSSAN et al., 2017)

Porém, em estruturas que não são armadas, a carbonatação é vista como benéfica, pois atua como um processo de captura de CO_2 (POSSAN et al., 2017). Pavimentos em concretos, meios fios, calçadas, etc. possuem grandes áreas superficiais e pouca espessura, características que têm condições propícias para a captura de CO_2 (MAZURANA, 2019).

O potencial de absorção do CO_2 pela argamassa e concreto pode ser influenciado tanto por fatores externos como internos. Entre os externos se incluem o ambiente de exposição, sua concentração de dióxido de carbono, a umidade e a temperatura (KALIYAVARADHAN; LING, 2017).

Em média, 97,9% das emissões iniciais de CO_2 oriundas do processo de fabricação do cimento são absorvidas durante a vida útil das argamassas, e 2,1% no período de demolição. Argamassas de cimento podem capturar até 26,4 g de CO_2 / kg de argamassa. Dependendo do ambiente de exposição, a absorção média de CO_2

também pode variar, podendo ser entre 70 g CO₂/m² para revestimentos de ambiente interno, e 50 g CO₂/m² para revestimento externo protegido da chuva (MAZURANA, 2019).

3.3.2. Carbonatação de cimentos magnesianos

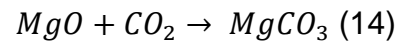
Cimentos baseados em carbonatos de magnésio e magnésia reativa (MgO) ganharam significativa popularidade durante a última década, principalmente devido à preocupações climáticas e, dentro da indústria cimenteira, à intenção e necessidade de mitigar as emissões de CO₂ associadas à fabricação tradicional de PC. O magnésio pode formar uma grande variedade de carbonatos e hidrocarbonatos, como podemos ver na Tabela 3, mostrando que é possível desenvolver produção de larga escala de cimentos com baixa emissão de CO₂ ou até cimentos com “CO₂ negativo”, já que absorvem CO₂ da atmosfera para serem produzidos (WALLING; PROVIS, 2016).

Tabela 3: Minerais de magnésio identificados em cimentos magnesianos

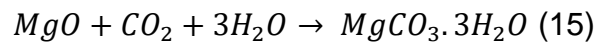
Mineral	Composição	Densidade (g/cm ³)
Brucita	Mg(OH) ₂	2,38
Magnesita	MgCO ₃	3,01
Nesquehonita	MgCO ₃ . 3H ₂ O	1,85
Lansfordita	MgCO ₃ . 5H ₂ O	1,70
Artinita	Mg ₂ (CO ₃)(OH) ₂ . 3H ₂ O	2,03
Hidromagnesita	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ . 4H ₂ O	2,25
Dipingita	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ . 5H ₂ O	2,15
Huntita	CaMg ₃ (CO ₃) ₄	2,70

Fonte: (WALLING; PROVIS, 2016)

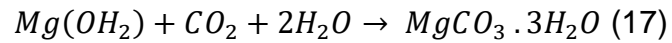
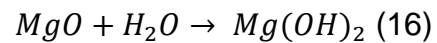
A carbonatação do MgO pode ser descrita em geral como a formação de magnesita por meio da absorção de CO₂, como na Equação 14:



Ou então com a incorporação de água para formação da nesquehonita ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) como na Equação 15:



Em relação à magnésia reativa, que normalmente é utilizada como adição mineral do PC convencional, resulta na formação de $Mg(OH)_2$, e subsequente carbonatação para um carbonato de magnésio hidratado, como é exemplificado no caso do $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ nas Equações 16 e 17:



4. METODOLOGIA

A fim de contribuir com posteriores análises em relação aos cimentos magnesianos e sua capacidade de carbonatação e sequestro de CO₂, foram escolhidos alguns artigos a partir de uma priorização de filtros baseada nas palavras-chaves dos estudos, ano de lançamento, número de citações e impacto das revistas que foram publicadas. Após priorização dos filtros, dentro dos trabalhos levou-se em conta os objetivos dos mesmos, uma vez que devem focar nos cálculos e estimativas de potencial de sequestro de CO₂ do material, e abrangência do método de avaliação do sequestro de CO₂ para possível utilização em estudos posteriores.

Como o presente estudo visa auxiliar análises futuras de cimentos em geral, mas com maior foco nos magnesianos, na primeira busca por artigos foram pesquisadas as palavras-chaves “MgO”, “cement” e “carbonation” no site Science Direct, exibindo 6263 resultados. Como o site possibilita o uso de filtros, foram restringidos artigos de pesquisa dos últimos 5 anos (2016 a 2021) e do jornal “Cement and Concrete Composites”, que possuía maior relação com o tema e um dos maiores índices de CiteScore do Science Direct (10,9), exibindo então 296 resultados. Levando em conta a priorização dos objetivos e análises dos trabalhos previamente mencionados, foi então escolhido o artigo “Assessing the carbon sequestration potential of magnesium oxychloride cement building materials” (POWER; DIPPLE; FRANCIS, 2017), que estava na 44ª posição de relevância e possuía 38 citações.

Seguindo o foco em cimentos magnesianos, foi então pesquisado no site “ResearchGate”, a fim de mudar o site acadêmico, as palavras-chaves “magnesium cement”, “carbonation”, “carbon dioxide uptake” e restringindo para artigos. Como não é possível filtrar publicações, foram analisados os primeiros resultados e, levando em conta o ano de divulgação e os objetivos e análises dos trabalhos, foi escolhido o artigo “Carbon dioxide uptake by MOC-based materials” (JANKOVSKÝ et al., 2020).

Com a finalidade de mudar o material analisado e analisar estudos que abordavam casos reais de carbonatação, foi então pesquisado no site “Science Direct” as palavras-chaves “concrete”, “carbonation”, “co2 uptake” e “case study”, as quais exibiram 337 resultados. Foram restringidos artigos dos últimos 5 anos (2016 a 2021) e, levando em conta a relevância dos resultados e a priorização de objetivos e análises, foi escolhido o primeiro estudo da busca “CO₂ uptake potential due to

concrete carbonation: a case study” (POSSAN et al., 2017), que também foi interessante pois abordava um caso de estudo brasileiro da represa de Itaipu.

Por fim, com a finalidade de buscar abordagem e análises mais abrangentes que não se restringiam a experimentos, foram buscadas no site “Research Gate” as palavras-chaves “cement”, “carbonation” e “global carbon uptake” e restringido para artigos. Como não é possível filtrar publicações, foram analisados os primeiros resultados e, levando em conta os objetivos e análises dos trabalhos, foi escolhido o artigo “Substantial global carbon uptake by cement carbonation” (XI et al., 2016).

Considerando que todos os estudos tinham como objetivo avaliar o potencial de sequestro de CO₂ pelo cimento e/ou derivados, exibiremos os principais resultados dos estudos na próxima seção e posteriormente será realizada uma análise crítica e comparativa entre eles, priorizando três pontos principais que serão comparados entre si:

- Material utilizado para análise;
- Método de avaliação da absorção de CO₂ e variáveis observadas;
- Principais informações das conclusões dos estudos.

4.1. Estudos e suas metodologias utilizadas para mensuração de absorção de CO₂ via carbonatação de cimentos e seus produtos

Atualmente existem estudos que medem a absorção de CO₂ por cimentos magnesianos e outros materiais relacionados, a fim de avaliar seus potenciais para serem utilizados em larga escala pela indústria, como forma de deixar mais sustentável a utilização e fabricação do cimento.

A seguir iremos analisar algumas metodologias utilizadas na academia para avaliar a absorção de CO₂ e suas principais conclusões, para que sejam discutidas na próxima seção e as percepções sejam usadas em trabalhos posteriores sobre este tema.

4.1.1. “Assessing the carbon sequestration potential of magnesium oxychloride cement building materials” (POWER; DIPPLE; FRANCIS, 2017)

Os objetivos deste estudo científico foram (a) identificar minerais absorvedores de CO₂ atmosférico, (b) elucidar processo de carbonatação, (c) determinar fontes de carbono para confirmar valores de compensação de GHG (gás de efeito estufa global), (d) estimar a taxa passiva de sequestro de CO₂ atmosférico em placas MOC (cimento de oxicleto de magnésio) sob condições de fabricação, e (e) determinar em qual extensão a carbonatação de placas MOC podem ser aceleradas usando gases ricos em CO₂. Neste estudo o foco será principalmente nos objetivos (d) e (e).

Para avaliar a taxa passiva de sequestro de CO₂ atmosférico, foram utilizadas nove placas MOC entre 0 e 15 anos de fabricação (Tabela 4), três pós de óxido de magnésio, sal e salmoura de cloreto de magnésio. Espera-se que variações nas composições e estruturas iniciais da placa, bem como suas condições de armazenamento, tenham influenciado na taxa e extensão da carbonatação. As dimensões e massas da placa foram registradas para determinar a densidade da placa e normalizar o conteúdo de carbono para a área de superfície e massa da placa.

Tabela 4: Placas de MOC e materiais iniciais

MOC boards and starting materials.

Board sample name	Age (years)	Thickness (cm)	Density (g/cm ³) ^b	Avg. Bulk %C (n = 3)
Board#1	3	1.2	1.20	2.21 ± 0.15
Board#2 ^a	5.3	1.6	1.25	2.68 ± 0.03
Board#3 ^a	6.8	0.9	1.00	2.41 ± 0.06
Board#4 ^a	15.0	0.55	1.26	4.70 ± 0.10
Surface subsample				7.19
Surface subsample				7.42
Board#5	15.0	0.55	1.24	4.24 ± 0.06
Surface subsample				7.37
Surface subsample				7.26
Board#6	4	0.8	0.98	2.99 ± 0.01
Board#7 ^a	1.5	0.8	1.10	1.04 ± 0.50
Board#8 ^a	5	1.5	1.18	2.91 ± 0.74
Board#9 ^a	0	1.5	1.13	1.13 ± 0.19
Starting material name			Density (g/mL)	Bulk %C
MgO#1			n/a	0.59 ± 0.04
MgO#2			n/a	0.51 ± 0.06
MgO#3			n/a	1.04 ± 0.27
MgCl salt			n/a	<0.01
MgCl brine			1.29	n/a

^a Indicates that board was used in carbonation experiments.^b Densities were determined by board dimensions and masses, and therefore include porosity.

Fonte: (POWER; DIPPLE; FRANCIS, 2017)

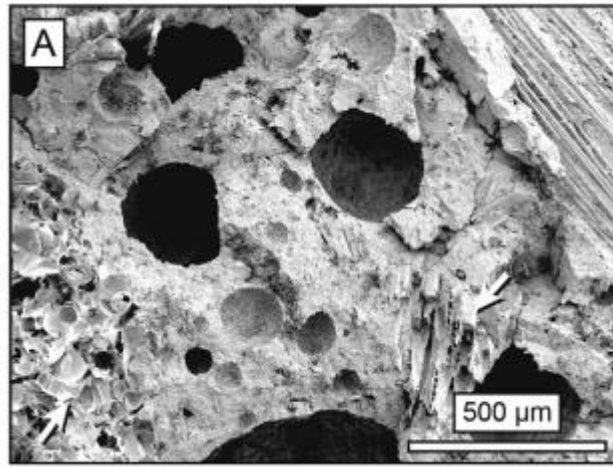
As análises utilizadas para objetivos (d) e (e) foram:

- Difração de Raio-X (DRX) foi utilizada para caracterização dos materiais do cimento e quantificação da sua composição mineralógica. Dessa maneira, foi possível também identificar a quantidade de carbono primário e secundário, no qual o primário é definido como o carbono formado por meio de processo geológicos e estão nas placas de MOC como impurezas, enquanto o secundário é aquele formado após manufatura da placa, sendo então o que sofreu carbonatação. Isso é possível, pois os primários são altamente cristalinos e prontamente identificados usando dados do DRX e refinamentos Rietveld.
- A porcentagem de carbono das amostras sólidas foi determinada utilizando um coulômetro de CO₂ modelo CM501C4 da UIC Inc.
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para identificar a microestrutura dos materiais, especificamente o diâmetro dos poros.

Como resultado, as amostras de superfície das placas #4 e # 5 tinham muito mais abundância de carbono inorgânico (até 7,4% em peso) em comparação com as outras placas comparativas em massa (Tabela 4). Houve um gradiente na abundância

de carbono da superfície em direção ao meio da placa, que é provavelmente causado pela reação do CO₂ atmosférico com a superfície exposta da placa. Com base nas dimensões, abundância de minerais e densidades das placas, as placas tinham uma porosidade média de 46% com poros de até 0,5 mm de diâmetro (Figura 6). Essa alta porosidade facilitaria a exposição do MOC ao CO₂ na atmosfera.

Figura 6: Micrografia eletrônica de varredura das placas MOC de 15 anos (placas #4 e #5)



Fonte: (POWER; DIPPLE; FRANCIS, 2017)

As placas MOC continham ~1 a 5% em peso de carbono inorgânico total com quantidades crescentes geralmente correlacionadas com as placas mais antigas (Tabela 4). A massa de CO₂ dos carbonatos secundários foi calculada com a Equação 18:

$$mCO_2 \text{ por área da placa} = \frac{(\%C_{Total} - \%C_{pc})}{100} \times \frac{MCO_2}{M_C} \times \rho \times V \quad (18)$$

Sendo:

%C_{Total} = conteúdo total de carbono inorgânico das placas;

%C_{pc} = carbono inorgânico atribuído ao carbonato primário minerais, que foi calculado com base nas abundâncias minerais de magnesita, dolomita e calcita dentro de cada placa;

M_{CO_2} = massa molar do dióxido de carbono;

M_C = massa molar do carbono;

ρ = densidade;

V = volume da placa por metro quadrado da placa.

É importante ressaltar que foi utilizada a densidade aparente da placa, que inclui porosidade em oposição à densidade real do material sólido. Dessa maneira, o cálculo do sequestro de CO_2 por área das placas leva em consideração as diferenças de espessura e densidade das placas, o que permite uma melhor comparação entre as placas.

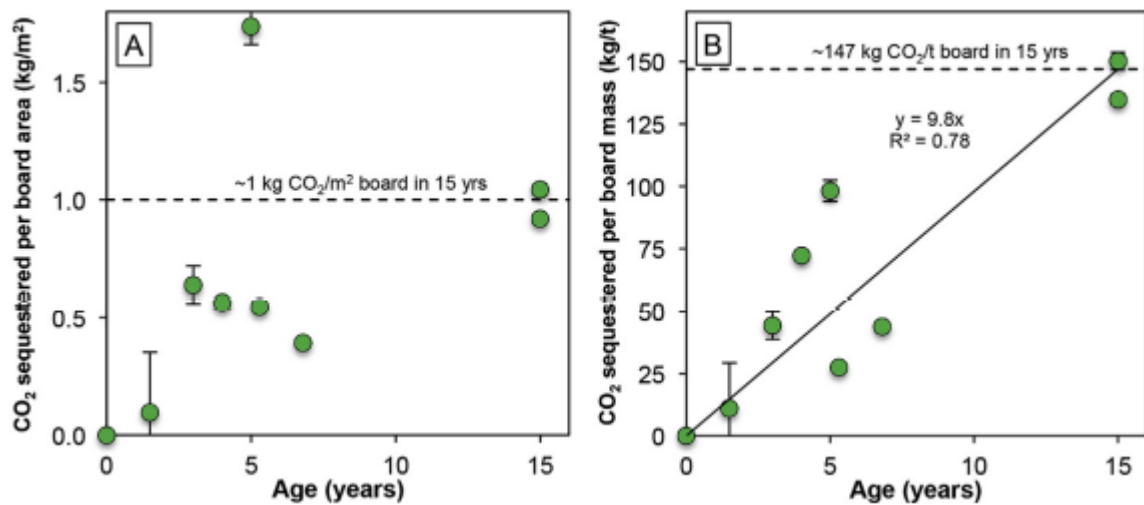
A taxa de carbonatação encontrada não era linear, parecendo diminuir nos anos posteriores. Com base nas placas com 15 anos de idade, uma taxa média de carbonatação de 0,07 kg de CO_2 por m^2 da placa ao ano seria esperada com taxas mais rápidas no início da vida útil da placa. A placa #8 (5 anos) tinha uma quantidade notavelmente maior de CO_2 sequestrado por área (1,7 kg de CO_2 por m^2) em comparação com outras placas de idade semelhante. Essa placa foi obtida de um fabricante diferente das outras placas e pode ter passado por diferentes condições de armazenamento, como maior umidade que pode aumentar a taxa de carbonatação.

O sequestro de CO_2 dentro das placas também foi calculado como uma massa de CO_2 por massa da placa de acordo com a Equação 19:

$$m_{CO_2} \text{ por massa da placa} = \frac{(\%C_{Total} - \%C_{pc})}{100} \times \frac{M_{CO_2}}{M_C} \quad (19)$$

A fração de massa de CO_2 foi convertida em unidades de kg de CO_2 por tonelada da placa e a taxa média de sequestro de CO_2 em 15 anos foi de 9,8 kg por tonelada da placa ao ano.

Figura 7: Parcelas de massa de CO₂ de carbono secundário por área de placa (A) e por tonelada de placa (B) em relação à idade da placa em anos.



Fonte: (POWER; DIPPLE; FRANCIS, 2017)

A carbonatação de placas MOC usando gases ricos em CO₂ é uma abordagem ativa e mais rápida para o sequestro de carbono em comparação com as reações passivas com o CO₂ atmosférico. As placas MOC podem ser curadas ou armazenadas sob uma atmosfera de alto CO₂, embora a última possa ser mais vantajosa, pois haveria menos probabilidade de carbonatação interferir na microestrutura interna do cimento. Os principais parâmetros que afetam a taxa de carbonatação das placas MOC são a temperatura — que afeta diretamente a cinética da reação, a umidade relativa — visto que a água é um meio para reações químicas e um componente de minerais carbonato de Mg hidratados, e a concentração de CO₂ na fase gasosa.

Foram feitos dois experimentos nesse sentido: um utilizando câmara com 100% de umidade relativa e CO₂ e outro com 10%. Em ambos os experimentos, a extensão da carbonatação pareceu se estabilizar após um certo período: 1 – 2 semanas no experimento com 100% de CO₂ e 6 semanas no experimento com 10% de CO₂. Conforme observado com as placas mais antigas, a carbonatação de MOC com CO₂ atmosférico também parece se estabilizar em um período de uma década ou mais. Esta estabilização no conteúdo de carbono é provavelmente causada por superfícies de poros tornando-se passivadas por minerais carbonáticos que retardam ou interrompem as reações de carbonatação.

Com exceção da placa de 15 anos de idade (placa #4), a taxa média de carbonatação no experimento de 100% CO₂ durante os primeiros 3 dias foi de 110 ± 30 kg de CO₂ por m² ao ano. A placa # 9 foi carbonatada a uma taxa de 30 kg de CO₂ por m² ao ano durante a primeira semana usando 10% de CO₂. Essas taxas são aproximadamente 1600 e 400 vezes mais rápidas do que a taxa passiva de 0,07 kg de CO₂ por m² ao ano. Essas taxas aceleradas de carbonatação sequestrariam uma quantidade equivalente de CO₂ em dias ou semanas que, de outra forma, exigiriam anos de carbonatação passiva, portanto fornecendo um benefício de GHG imediato e facilmente verificável.

Como conclusão, o estudo obteve que as taxas de carbonatação passiva em 15 anos foram de aproximadamente 0,07kg de CO₂ por m² de placa ao ano ou 9,8 kg de CO₂ por tonelada de placa ao ano. E carbonatação de placas MOC sob exposição de gás rico em CO₂ depois de manufaturados acelera o sequestro de carbono de anos para dias, proporcionando assim uma imediata e facilmente verificável compensação de carbono.

4.1.2. “Carbon dioxide uptake by MOC-based materials” (JANKOVSKÝ et al., 2020)

O objetivo deste estudo científico foi descrever a absorção de CO₂ por materiais à base de cimento de oxicloreto de magnésio (MOC), especificamente da fase 3 (3Mg(OH)₂.MgCl₂.8H₂O) e fase 5 (5Mg(OH)₂.MgCl₂.8H₂O).

Os materiais utilizados foram MgCl₂.6H₂O, MgO e água desionizada. Para fazer o MOC fase 5, foi utilizada a proporção de 5 MgO para 1 MgCl₂.6H₂O, enquanto para a fase 3 foi utilizada a proporção 3:1:5.

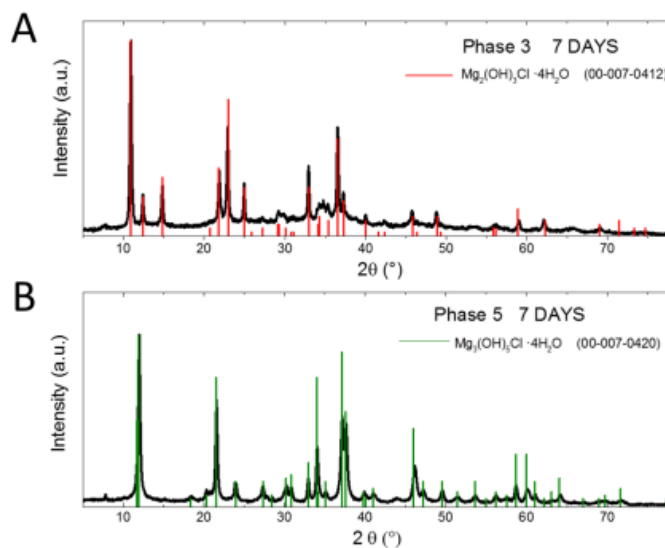
As análises utilizadas foram:

- a) Difração de Raio-X (DRX) foi utilizada para caracterizar os materiais e quantificar sua composição mineralógica, utilizando também a análise Rietveld. Foram feitas mensurações nas amostras após 7, 28, 50, 100, 150, 200 e 250 dias.

- b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para estudar a morfologia da superfície, além de também ser usado como método para validar as análises feitas no DRX.
- c) Espectroscopia dispersiva de energia (EDS) foi utilizada para medir a composição elementar e o mapeamento dos materiais

Nos primeiros 7 dias, foram formadas a fase 3 e fase 5 dos MOCs em suas respectivas amostras, sem significativas impurezas, conforme visto na Figura 8.

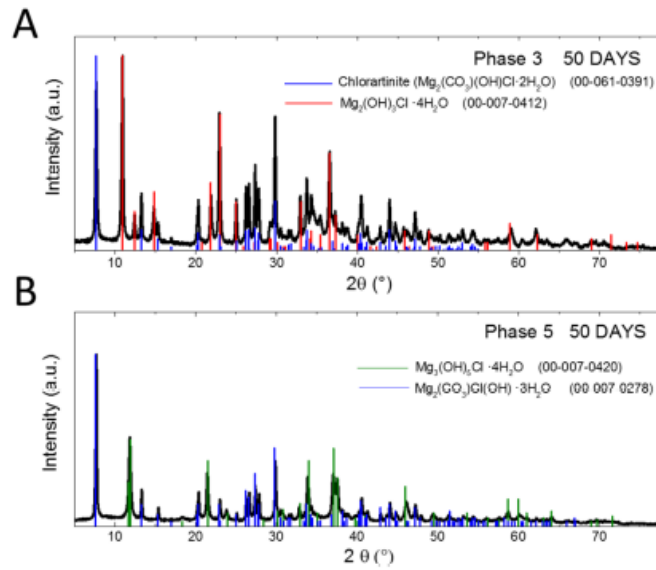
Figura 8: Análise de DRX para fases 3 e 5 dos cimentos de oxicloreto de magnésio (MOC) após 7 dias



Fonte: (JANKOVSKÝ et al., 2020)

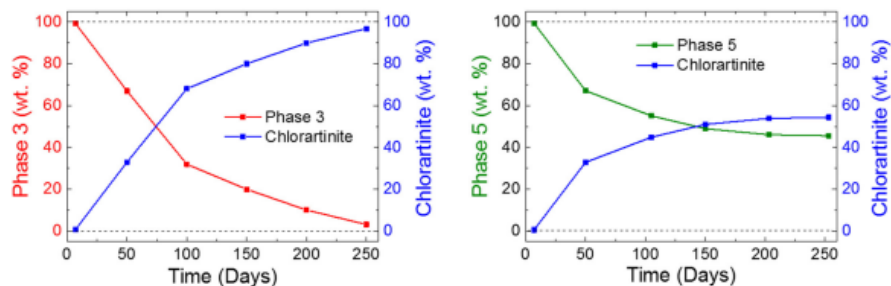
Após 50 dias de maturação, em ambas as amostras o clorartinito foi formado devido à carbonatação. Na amostra de fase 3 foi formado $Mg_2(CO_3)(OH)Cl \cdot 2H_2O$, enquanto na fase 5 foi formado $Mg_2(CO_3)(OH)Cl \cdot 3H_2O$. Observa-se que, comparado o DRX dos primeiros 7 dias com os dos 50 dias, a incorporação do CO_2 no sistema provocou uma reconstrução da rede de MgO_6 e, no caso da fase 5, a formação de uma nova fase, como visto na Figura 9. Dessa maneira, é esperado uma baixa cinética do processo de carbonatação dos materiais.

Figura 9: Análise DRX das fases 3 e 5 do MOC depois de 50 dias



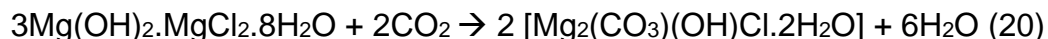
Para as próximas análises de 100, 150, 200 e 250 dias para ambas as amostras, o conteúdo de clorartinito foi aumentando conforme a maturação das amostras. Porém, para as taxas de carbonatação foram diferentes para cada uma das fases. Na amostra da fase 3, o MOC quase desapareceu depois de 250 dias, sendo substituído pelo clorartinito que passou a representar a fase dominante. Já na amostra da fase 5 o processo foi mais devagar, devido à separação de fase. Podemos ver os resultados na Figura 10.

Figura 10: Composição da superfície das amostras de fases 3 e 5 depois de 7, 50, 100, 150, 200 e 250 dias



Fonte: (JANKOVSKÝ et al., 2020)

Baseado nas análises de DRX, foi estimado que para cada 1kg de fase 3, teoricamente é possível incorporar 211g de CO₂, conforme Equação 20:



Da mesma maneira, para a fase 5, é estimado teoricamente que para cada 1kg seja possível incorporar 331g de CO₂, conforme Equação 21:



Porém, esses cálculos são apenas teóricos, que requerem alta concentração de CO₂ no ar e total carbonatação das fases do MOC.

Conclui-se que a capacidade do MOC de capturar CO₂ do meio ambiente torna-o ecologicamente correto, mas também resulta em uma estrutura mais densa e mecanicamente resistente do que o previsto. Ambas as fases do MOC provaram sua carbonatação mineral rápida e sua capacidade teórica máxima de captação de CO₂ alta e significativamente maior do que a da pasta de cimento Portland. Isso é concluído, pois no estudo compararam-se os valores de (SEO et al., 2018), o qual verificou que a capacidade de sequestro de CO₂ do cimento Portland em um teste de aceleração de carbonatação foi de 12,3% durante 28 dias, valor menor que o registrado neste estudo para placas MOC em condições normais de atmosfera.

No entanto, deve-se considerar os efeitos da carbonatação da superfície e da massa, os valores de umidade relativa e a concentração de CO₂ disponível para a reação de carbonatação a esse respeito. Compósitos à base de MOC podem encontrar uso em aplicações onde uma maior concentração de CO₂ no meio ambiente é esperada (por exemplo, em áreas e canteiros de obras expostos a maior densidade de tráfego, poluição do ar industrial, etc.). Nesse caso, a concentração do componente predominante dos gases de efeito estufa será reduzida com segurança pela absorção de CO₂ nas fases carbonatadas do MOC recém-formadas, que serão mais duráveis e resistentes a cargas mecânicas. Além disso, eles também podem servir como

moderadores passivos de climas internos no que diz respeito à mitigação de concentrações excessivas de CO₂ (que podem causar sérios problemas de saúde).

4.1.3. **“CO₂ uptake potential due to concrete carbonation: a case study”** (POSSAN et al., 2017)

O objetivo deste estudo científico foi estudar o potencial de absorção de CO₂ da represa de Itaipu devido à carbonatação do concreto

Os materiais utilizados foram amostras de concreto da represa de Itaipu. Devido ao tamanho da barragem, os pontos de extração foram estrategicamente localizados de forma a se obter núcleos estatísticos representativos de toda a extensão da barragem. Os pontos de extração do núcleo começam no nível relativo ao leito do rio (nível de 40m em relação à distância ao nível do mar) atingindo a crista da barragem (nível 225m). Os níveis selecionados para extrações (nível 40m, 74m, 99m, 124m, 144m, 169m, 196m e 225 m) coincidem com as galerias da barragem, que proporcionavam o acesso, garantindo a viabilidade do projeto. Dois núcleos foram extraídos de cada ponto indicado — 140 núcleos têm 70 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento e 15 núcleos têm 25 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento, extraídos da crista da barragem (nível 225). A caracterização dos núcleos das amostras extraídas e do ambiente de exposição são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: amostras e dados de exposição do ambiente

Table 2
Samples core and the exposure environment data.

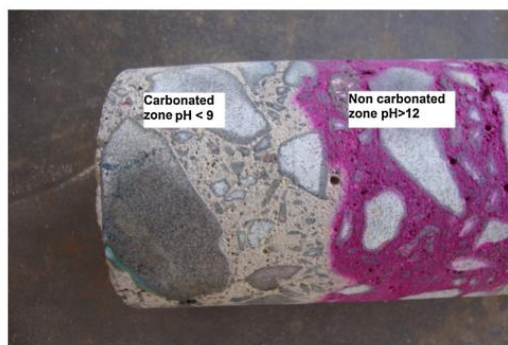
Dam Reference			Exposure environment	Number extracted cores	Environment conditions					
No.	Sea level	Block			RH (%)		T (°C)		CO ₂ (ppm)	
					average	σ	average	σ	average	σ
1	Level 190	D 7	Unprotected	6	73.0	2.15	19.4	1.18	339	6.38
		D 8	Protected	3	43.8	3.34	25.6	0.40	285	8.96
	Level 195	D 7	Protected	3	73.1	4.53	19.5	1.27	339	6.36
			Unprotected	3	43.8	4.31	25.6	0.35	286	11.31
2	Level 184	D 22	Unprotected	10	72.7	9.54	20.8	1.20	346	16.32
			Protected	5	45.7	5.32	24.1	3.75	293	28.73
3	Level 162	D 54	Unprotected	5	55.2	8.87	21.7	2.01	286	13.99
			Protected	6	61.1	6.01	23.0	4.69	305	9.89
4	Level 144	E 6	Inside	3	55.0	2.45	14.0	1.00	300	14.01
			Unprotected	2	56.0	3.46	23.0	0.58	295	2.08
	Level 144	F 20	Protected	3	64.4	3.10	9.6	7.25	307	16.26
			Inside	3	43.5	0.45	16.9	0.25	290	3.06
	Level 144		Unprotected	2	60.7	2.45	22.8	1.05	297	14.01
			Protected	6	68.1	3.10	8.8	7.02	325	16.26
5.1	Level 40	F 15	Unprotected	7	56.1	4.50	12.7	1.43	280	13.38
5.2	Level 74	F 19	Inside	4	53.1	1.73	13.5	0.40	282	11.55
5.3	Level 99		Inside	4	81.2	0.46	18.3	0.06	340	5.20
5.4	Level 124	F 17	Inside	3	76.8	3.45	23.8	1.05	339	6.70
		F 18	Inside	3	70.1	7.00	22.0	7.37	321	7.09
		F 19	Inside	4	67.2	9.76	20.6	1.67	301	1.73
		F 20	Inside	3	66.1	9.71	21.6	0.22	280	6.66
5*	Level 144	F 20	Inside	3	43.5	0.45	16.9	0.25	290	3.06
			Unprotected	2	60.7	2.45	22.8	1.05	297	14.01
			Protected	6	68.1	3.11	8.8	7.02	325	16.26
			Protected	3	51.6	1.73	13.1	0.29	286	1.15
	Level 169	F 19	Inside	2	50.3	7.07	16.1	1.41	274	7.07
			Unprotected	3	50.2	0.64	14.8	0.42	269	12.73
5.6	Level 196	F 19	Unprotected	3	65.1	7.21	28.3	1.32	310	2.08
5.7	Level 225	I 23	Unprotected	3	68.9	4.36	29.4	1.19	298	3.06
		F 19	Unprotected	9	75.1	2.50	26.5	2.08	323	6.51
6	Level 144	A 15	Unprotected	3	55.5	2.45	10.6	1.08	283	14.01
		I 1	Inside	2	63.7	3.20	22.3	7.25	268	16.26
			Protected	2	70.1	3.05	10.5	2.95	316	15.12
			Unprotected	3	53.4	0.70	31.5	0.45	285	3.06
7	Level 164	I 10	Unprotected	12	54.5	2.60	30.1	0.94	284	8.61
			Protected	3	51.3	4.02	34.0	1.34	281	9.06
8	Spillway	RSD	Unprotected	3	80.0	5.67	36.1	2.01	339	10.43
		Center	Protected	3	45.5	3.09	32.7	2.87	281	8.67
		LSD	Unprotected	3	81.3	6.20	28.4	3.10	700	15.00
		Gallery	Inside	3						

where: Inside, Internal environment; Protected, External environment protected from the rain Unprotected, External environment Unprotected from the rain; RH, Relative Humidity; σ =Standard Deviation; * Idem to level 5 referring to the dam extension; RSD, Right side dam; LSD, Left side dam; T, Temperature.

Fonte: F(POSSAN et al., 2017)

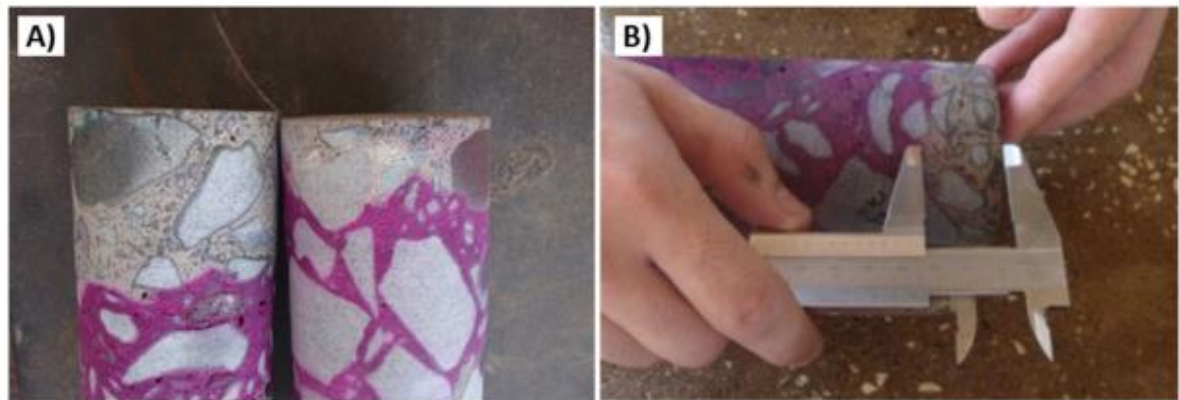
Para a medição da profundidade de carbonatação do concreto foi utilizada a técnica de spray com fenolftaleína contendo 1% de material dissolvido em 70% de álcool etílico e 30% de água. As leituras das profundidades carbonatadas foram feitas aproximadamente 20 minutos após a pulverização de fenolftaleína nos núcleos. A Figura 11 mostra as duas zonas de pH diferentes.

Figura 11: Identificação da carbonatação do concreto utilizando indicador de pH



Fonte: (POSSAN et al., 2017)

Figura 12: estágios do processo de mensuração da carbonatação (a) aplicação do spray de fenolftaleína (b) mensuração da profundidade da carbonatação



Fonte: (POSSAN et al., 2017)

O volume de CO₂ capturado pela carbonatação do concreto da represa de Itaipu foi calculado pela Equação 22:

$$\text{CO}_2 = y.c.\text{Cao}.r.A.M \text{ (kg) (22)}$$

Sendo:

y = profundidade da carbonatação no concreto

c = quantidade de cimento utilizado para produzir 1m³ de concreto

Cao = quantidade de óxido de cálcio contido no cimento

r = proporção de CaO totalmente carbonatado, ou seja, transformado em CaCO₃

A = área de superfície do concreto exposto ao CO₂

M = fração molar entre CO₂/CaO

A equação utilizada pelo estudo não bate com as unidades finais que eles utilizam de volume de CO₂ capturado pela carbonatação, por isso a equação foi ajustada e o valor de CO₂ capturado deve ser em kg e o valor de c na Equação 22 deve ser dado em kg/m³.

A profundidade de carbonatação do concreto, adotada nas estimativas de absorção de CO₂, foi obtida medindo-se as amostras extraídas da barragem de Itaipu.

O consumo de cimento por m^3 de concreto foi obtido com base nos dados históricos da barragem, considerando um consumo médio de $305 \text{ kg} / \text{m}^2$. A quantidade de óxido de cálcio contido no cimento (CaO) e a taxa de CaO totalmente carbonatada no cimento (% CaO) foram de 65% e 75%, respectivamente, conforme sugerido por Pommer e Pade (2006). A fração molar química (M) de CO_2 / CaO é 0,786.

É possível estimar o potencial de absorção de CO_2 devido à carbonatação do concreto ao aplicar os valores médios da profundidade de carbonato da estrutura na Equação 22, considerando um tempo t de exposição da estrutura ao CO_2 de 35 anos. A área total da Barragem de Itaipu, utilizada neste estudo foi de $2,75 \times 10^6 \text{ m}^2$. O volume de material carbonatado foi calculado pela média ponderada das 155 amostras extraídas da barragem multiplicado por sua área total, indicando 118.250 m^3 de volume carbonatado. Após todos os cálculos, o valor obtido foi de 13.384 toneladas de CO_2 absorvidas.

Após análise da carbonatação das 155 amostras estudadas extraídas da barragem de Itaipu, foi identificado que, até o momento, foram capturadas 13.384 toneladas de CO_2 . Foi observado um perfil de carbonatação em relação à seção transversal da barragem, que tendeu a aumentar com a elevação da barragem (nas fundações da barragem, nível 40, a profundidade carbonatada tende a ser zero, enquanto na crista da barragem, nível 225, a profundidade é aproximadamente 30 mm). Este estudo confirma as influências da exposição ambiental e da umidade na profundidade de carbonatação do concreto relatadas na literatura.

4.1.4. “Substantial global carbon uptake by cement carbonation” (Xi et al., 2016)

O objetivo deste estudo científico foi fazer a modelagem da absorção de CO_2 atmosférico por 4 diferentes materiais de cimento (concreto, argamassa, resíduos de cimento de construção e pó de forno de cimento) entre 1930 e 2013 em quatro regiões (China, EUA, Europa e resto do mundo), e analisada a sensibilidade das estimativas de absorção entre 26 diferentes variáveis.

O estudo foi realizado baseado em novos dados compilados de pesquisas de campo na China e síntese abrangente da dados e estudos já existentes, os quais estão todos referenciados no estudo.

A avaliação do ciclo de vida (ACV) foi utilizada para estimar a absorção de carbono por materiais de cimento ao longo do tempo. A absorção total de carbono pelo cimento (C_u) é calculada com a Equação 23:

$$C_u = \sum \text{Con} + \sum \text{Mor} + \sum \text{Was} + \sum \text{CKD} \quad (23)$$

Sendo:

$\sum \text{Con}$: absorção de carbono pelo concreto

$\sum \text{Mor}$: absorção de carbono pela argamassa

$\sum \text{Was}$: absorção de carbono pelos resíduos de cimento de construção

$\sum \text{CKD}$: absorção de carbono pelo pó de forno de cimento

Para a soma de absorção do concreto, esta foi dividida em 3 etapas: tempo de serviço, demolição e uso secundário. Durante o tempo de serviço, as variáveis que foram consideradas e que impactavam o cálculo final foram a classificação de resistência do material, condições de exposição, adições minerais, concentração de CO_2 e revestimento e cobertura. Por fim, foi calculada a profundidade da carbonatação utilizando a lei de difusão de Fick, com informações de coeficientes de taxas de carbonatação e tempo de exposição adquiridos por meio da literatura. Na demolição, foram consideradas as variáveis tempo de exposição, tamanho e área de superfície exposta. No uso secundário, foram utilizadas as mesmas variáveis da demolição.

Para a soma de absorção da argamassa, esta foi dividida em 3 etapas: absorção por reboco de argamassa, absorção por argamassa de alvenaria e absorção de argamassa de manutenção e reparo. As variáveis utilizadas foram profundidade da carbonatação, taxa de carbonatação e tempo de exposição.

Para a soma de absorção de resíduos de construção, esta foi dividida entre concreto e argamassa. As variáveis utilizadas foram taxa de carbonatação anual de cada um dos materiais e proporção já carbonatada de CaO .

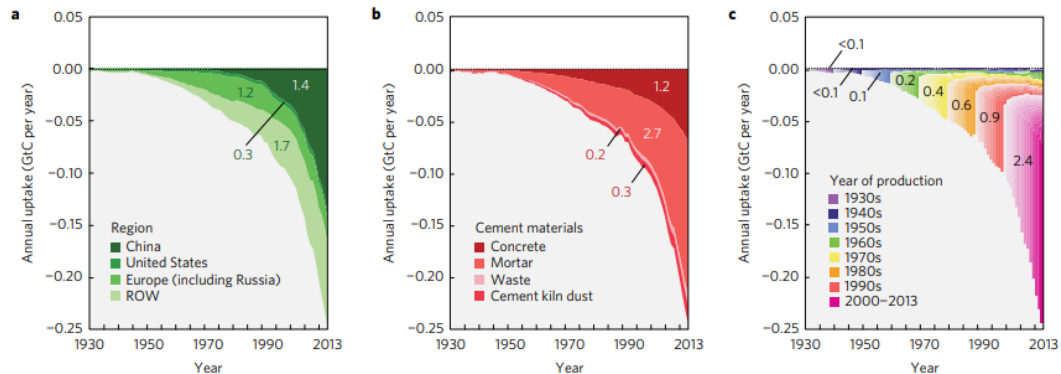
Para a soma de absorção do pó de forno de cimento foram utilizadas as variáveis de produção do cimento, taxa de geração de resíduos de pó e taxa de carbonatação do pó.

Foi descoberto que uma grande fração das emissões globais de CO₂ do processo de cimento, tanto cumulativa quanto anualmente nos últimos anos, são reabsorvidas pela carbonatação de materiais de cimento. A Figura 13a mostra o sequestro anual de carbono por materiais de cimento entre 1930 e 2013, desagregado por região do mundo. Com base na análise de incerteza, encontrou-se uma absorção global média estimada de carbono por todos os materiais de cimento de 0,24 Gt C ($2\sigma = \pm 10,0\%$) em 2013. Antes de 1982, a maior parte do sequestro ocorria na Europa e nos EUA, correspondendo ao legado de construção de cimento e infraestrutura construída durante as décadas de 1940 e 1950. Desde 1994, os materiais de cimento usados na China absorveram mais CO₂ do que as outras regiões combinadas, devido ao rápido aumento da produção de cimento.

O cimento de argamassa sequestrou consistentemente a maior parte do carbono, embora apenas ~30% do cimento seja usado na argamassa (Figura 13b). Isso ocorre porque a argamassa é frequentemente aplicada em finas camadas decorativas no exterior de estruturas de edifícios, com áreas de superfície de maior exposição ao CO₂ atmosférico e, portanto, coeficientes de taxa de carbonatação mais altos.

Apesar de uma área de exposição relativamente menor e, portanto, de coeficientes de taxa de carbonatação mais baixos, o concreto é o segundo maior contribuinte para o sequestro de carbono porque ~70% de todo o cimento produzido é usado em concreto. A Figura 13c mostra os efeitos legados do acúmulo de estoques de cimento; em média, entre 2000 e 2013, 25,0% do carbono sequestrado a cada ano foi absorvido por materiais de cimento produzidos há mais de cinco anos e 14% produzidos há mais de dez anos. A demolição causa um aumento nas taxas de carbonatação ao expor superfícies grandes e novas. Como a vida útil média de 35 anos de serviço das estruturas na China é menor do que a média de 65 – 70 anos nos EUA e na Europa, a rotatividade do cimento com relação à carbonatação tem aumentado ao longo do tempo, acelerando a absorção de CO₂ (Figura 13c).

Figura 13: Sequestro anual de carbono pelo cimento entre 1930 – 2013. (a) absorção de CO₂ anual mundial pelo cimento, dividido entre regiões (b) dividido entre materiais de cimento (c) e por ano em que foi produzido.

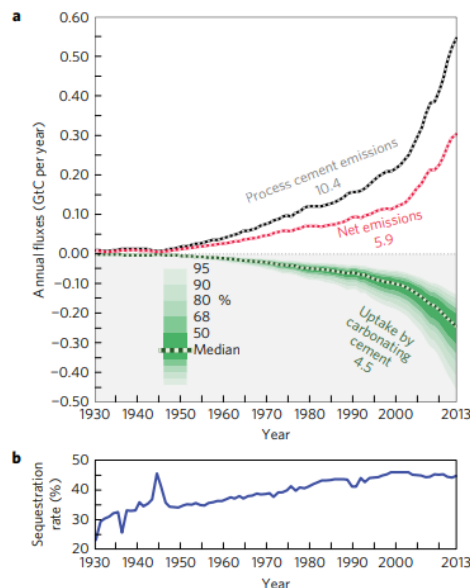


Fonte: (Xi et al., 2016)

A Figura 14 mostra as emissões anuais líquidas de CO₂ relacionadas ao processo industrial de produção de cimento menos o sequestro anual de CO₂ estimado da carbonatação de materiais de cimento. Entre 1990 e 2013, a absorção anual de carbono aumentou 5,8% ao ano em média, um pouco mais rápido do que as emissões de cimento do processo no mesmo período (5,4% ao ano; Figura 14a). Usando um modelo de contabilidade para estimar o sequestro de carbono em edifícios e infraestrutura estabelecidos a cada ano, estimamos que uma quantidade cumulativa de 4,5 GtC (2,8 – 7,5, $p = 0,05$) foi sequestrada por materiais de cimento desde 1930. O sequestro anual de carbono de carbonatação aumentou de 0,10 GtC/ano em 1998 a 0,25 GtC/ano em 2013, o que é consistente com estimativas anteriores de sequestro de carbono de materiais à base de cimento (0,1–0,2 GtC/ano) de 1926 a 2008. No total, estima-se que cerca de 43% das emissões cumulativas do processo de cimento de CO₂ produzidas entre 1930 e 2013 foram reabsorvidas por materiais de cimento carbonatados, com uma média de 44% das emissões do processo de cimento produzidas a cada ano entre 1980 e 2013 compensadas pelo coletor anual de carbonatação de cimento (Figura 14b).

Figura 14: Emissão média de cimento e taxa de sequestro anual entre 1930-2013.

(a) entre 1930 – 2013, 10,4 GtC foi emitido pelo processo industrial de cimento, enquanto no mesmo período absorveu 4,5 GtC ou 43% das emissões (b) cimento existente é um grande sequestrador de carbono, sequestrando quase 44% das emissões do carbono desde 1980



Fonte: (XI et al., 2016)

Além disso, foi também possível observar as emissões cumulativas de CO₂ do processo de cimento entre 1930 e 2013 de acordo com a produção e uso regional de cimento em diferentes materiais e ao ciclo de vida de cada tipo de materiais. No caso do concreto, em média 16,1% das emissões iniciais são absorvidas durante o tempo de serviço do material, sendo 1,4% adicional absorvido durante a demolição de estruturas de cimento e outro 0,1% absorvido durante o descarte ou reaproveitamento dos resíduos de concreto. No caso da argamassa de cimento, uma média de 97,9% das emissões iniciais anuais é absorvida durante a vida útil do material, e os 2,1% restantes são absorvidos na etapa de demolição. Dada a demolição, eliminação de resíduos e reutilização esperadas de materiais de cimento da grande quantidade de estruturas de concreto e infraestrutura construídas na última metade do século passado e o consumo de cimento ainda crescente na China e em outros países em desenvolvimento, o sequestro de carbono de materiais de cimento tende a aumentar no futuro

Como conclusões do estudo, encontrou-se uma absorção global média estimada de carbono por todos os materiais de cimento de 0,24 Gt C em 2013. O cimento de argamassa sequestrou consistentemente a maior parte do carbono, uma vez que os meios em que é utilizado tem maior área de exposição; enquanto o concreto ocupou a segunda posição, já que corresponde a 70% do uso do cimento. Foi descoberto também que entre 2000 e 2013, 25,0% do carbono sequestrado a cada ano foi absorvido por materiais de cimento produzidos há mais de cinco anos e 14% produzidos há mais de dez anos. A demolição causa um aumento nas taxas de carbonatação ao expor superfícies grandes e novas. Estima-se também que, no total, cerca de 43% das emissões cumulativas do processo de cimento de CO₂ produzidas entre 1930 e 2013 foram reabsorvidas por materiais de cimento carbonatados, com uma média de 44% das emissões do processo de cimento produzidas a cada ano entre 1980 e 2013. Por fim, foi possível também concluir que a maior parte do sequestro de carbono dos concreto e da argamassa acontecem durante o tempo de serviço. No caso do concreto, em média 16,1% das emissões iniciais são absorvidas durante o tempo de serviço do material, 1,4% absorvido durante a demolição de estruturas de cimento e outro 0,1% absorvido durante o descarte ou reaproveitamento dos resíduos de concreto. No caso da argamassa de cimento, uma média de 97,9% das emissões iniciais anuais é absorvida durante a vida útil do material, e os 2,1% restantes são absorvidos na etapa de demolição.

5. DISCUSSÃO

Ao analisar os objetivos e materiais de cada um dos artigos analisados, podemos identificar que todos eles avaliam de alguma maneira o sequestro de CO₂ utilizando diferentes materiais e condições de estudo.

No estudo de (POWER; DIPPLE; FRANCIS, 2017), o foco principal analisado é o estudo da taxa passiva de carbonatação das amostras que foram utilizadas (cimento MOC já utilizado, de diferentes origens) e a extensão da aceleração de carbonatação quando utilizado gás rico em CO₂. Já no estudo de (JANKOVSKÝ et al., 2020), o estudo também utiliza o cimento MOC (recém-formado), porém foca-se em entender as fases de carbonatação e a quantidade carbonatada em períodos específicos das amostras utilizadas. No artigo de (POSSAN et al., 2017) é analisado o potencial de absorção de CO₂ pela barragem de Itaipu considerando o material concreto e utilizando amostras do lugar e, por fim, o artigo de (XI et al., 2016) tem como objetivo a modelagem da absorção de CO₂ atmosférico por 4 diferentes materiais de cimento (concreto, argamassa, resíduos de cimento de construção e pó de forno de cimento) entre 1930 e 2013 e em quatro regiões, e neste caso não utiliza amostras físicas para fazer a análise.

É interessante observar que, apesar de todos os estudos terem como objetivo a análise do sequestro de CO₂ pelo cimento ou derivados, nos de (POWER; DIPPLE; FRANCIS, 2017) e (POSSAN et al., 2017), eles possuem amostras físicas que são necessárias para entender o que já foi absorvido pelo material, enquanto no de (JANKOVSKÝ et al., 2020) o cimento é formado e entende-se a taxa de carbonatação de maneira empírica, medindo a mudança de fase do material carbonatado em intervalos específicos de tempos, e no de (XI et al., 2016) não há materiais físicos, porém é utilizada uma vasta coletânea de estudos e dados para fazer os cálculos de absorção de CO₂ ao longo do tempo e entre regiões. Entende-se que se os estudos possuem amostras físicas, a análise empírica traz resultados mais consolidados para entender o fenômeno da carbonatação dos cimentos, enquanto abordagens de modelagem matemática podem-se obter resultados mais controversos, uma vez que muitas premissas são utilizadas e diferentes estudos com diferentes metodologias são utilizadas de maneira agrupada. De qualquer maneira, tais abordagens são complementares e ajudam no descobrimento de diversas consequências de

mudanças de variáveis na carbonatação dos cimentos, além de dar uma abrangente perspectiva de modelos de análises que podem ser feitas em relação à carbonatação dos cimentos.

Considerando agora as metodologias e análises utilizadas para mensuração da absorção de CO_2 , nos estudos de (POWER; DIPPLE; FRANCIS, 2017) e (JANKOVSKÝ et al., 2020) foi utilizada a combinação de DRX e MEV para caracterização dos materiais do cimento, quantificação da sua composição mineralógica e avaliação da sua microestrutura para entender mudanças de fase no material e mensuração dos poros para cálculo de carbonatação. Utilizou-se também em (POWER; DIPPLE; FRANCIS, 2017) a Equação 18 para o cálculo da massa de CO_2 absorvida pela placa por área, que pode ser replicado em posteriores estudos e, para determinação da taxa anual, foi dividido pelo tempo de vida útil da amostra:

Já no estudo de (POSSAN et al., 2017) foi utilizada uma técnica utilizando spray de fenolftaleína e avaliação da profundidade de carbonatação medindo o tamanho das regiões que tinham pH diferente, já que zonas carbonatadas possuem $\text{pH} < 9$ e zonas não carbonatadas possuem $\text{pH} > 12$. O cálculo utilizado encontra-se na Equação 22.

Por fim, o estudo de (XI et al., 2016) utilizou modelagens matemáticas com diversas variáveis, como tempo de exposição, tamanho e área de superfície exposta, taxa de carbonatação (quando possível), para mensuração da carbonatação dos cimentos.

Entende-se então que para estudos que possuem amostras físicas e que pretendem entender a carbonatação já sofrida pelo material, as análises mais indicadas e com maior precisão seriam o DRX e MEV para quantificação exata de carbono secundário (aquele formado após manufatura do cimento) para assim, com o período de vida do material, entender a taxa de carbonatação passiva que o material sofreu. Esse método é interessante para ser aplicado em materiais específicos, quando se deseja obter com precisão a taxa de carbonatação de determinada amostra a fim de entender sua sustentabilidade. Por exemplo, se levarmos em conta uma amostra de uma construção civil, é possível entender a sustentabilidade do projeto — quanto CO_2 já foi absorvido, quanto ainda é estimado que irá absorver e durante quanto tempo. Se fizermos a média da taxa de carbonatação de construções civis, é possível utilizar a metodologia de (XI et al., 2016) e assim utilizar modelos

matemáticos para estimar a carbonatação em maior escala (por exemplo, absorção de CO_2 no bairro do Butantã, na cidade de São Paulo, na região Sudeste, no Brasil), assumindo premissas cabíveis para a expansão do cálculo.

Por fim, analisando as discussões e conclusões gerais dos trabalhos apresentados, no estudo feito por (POWER; DIPPLE; FRANCIS, 2017) encontrou-se que as taxas de carbonatação passiva vão se saturando ao longo do tempo, uma vez que para as placas com menor tempo de vida útil, a carbonatação tinha uma taxa maior, enquanto para as placas mais antigas, a taxa de carbonatação ficava menor. Isso deve-se ao fato de que os poros vão se preenchendo com o produto da reação de carbonatação, diminuindo a efetividade da reação ao longo tempo. Também verificou-se que os principais parâmetros que afetam a taxa de carbonatação das placas MOC são a temperatura — que afeta diretamente a cinética da reação, a umidade relativa — visto que a água é um meio para reações químicas e um componente de minerais carbonato de Mg hidratados, e a concentração de CO_2 na fase gasosa. Por fim, neste estudo também foi feita uma análise da aceleração da carbonatação quando utilizado gás rico em CO_2 , e foi descoberto que a carbonatação de placas MOC sob exposição de gás rico em CO_2 acelera o sequestro de carbono de anos para dias, proporcionando assim uma imediata e facilmente verificável compensação de carbono.

Já no estudo de (JANKOVSKÝ et al., 2020), foi descoberto que ambas as fases 3 e 5 do MOC provaram sua carbonatação mineral rápida e que sua capacidade teórica máxima de captação de CO_2 foi alta e significativamente maior do que a da pasta de cimento Portland. Isso é importante saber, pois como a maior parte do cimento utilizado atualmente ainda é o Portland, é interessante entender que cimentos magnesianos como o MOC podem ser mais sustentáveis do ponto de vista da carbonatação dos cimentos, já que eles teoricamente conseguem captar maior quantidade de CO_2 .

No estudo de (POSSAN et al., 2017) foi observado que a carbonatação tendeu a aumentar com a elevação da barragem (nas fundações da barragem, nível 40, a profundidade carbonatada tende a ser zero, enquanto na crista da barragem, nível 225, a profundidade é aproximadamente 30 mm), o que confirma as influências da exposição ambiental e da umidade na profundidade de carbonatação do concreto relatadas na literatura.

Por fim, no estudo de (XI et al., 2016), foi descoberto que uma grande fração das emissões globais de CO_2 do processo de cimento, tanto cumulativa quanto anualmente nos últimos anos, são reabsorvidas pela carbonatação de materiais de cimento. O cimento de argamassa sequestrou consistentemente a maior parte do carbono, embora apenas ~30% do cimento seja usado na argamassa. Isso ocorre porque a argamassa é frequentemente aplicada em finas camadas decorativas no exterior de estruturas de edifícios, com áreas de superfície de maior exposição ao CO_2 atmosférico e, portanto, coeficientes de taxa de carbonatação mais altos. Apesar de uma área de exposição relativamente menor e, portanto, de coeficientes de taxa de carbonatação mais baixos, o concreto é o segundo maior contribuinte para o sequestro de carbono porque ~70% de todo o cimento produzido é usado em concreto. Foi verificado também que a demolição causa um aumento nas taxas de carbonatação ao expor superfícies grandes e novas.

De maneira geral, entende-se que os principais fatores, independente do material analisado, que podem afetar a reação de carbonatação dos cimentos, são a temperatura — que afeta diretamente a cinética da reação; a umidade relativa — visto que a água é um meio para reações químicas e um componente de minerais carbonato de Mg hidratados; a concentração de CO_2 na fase gasosa — a qual se utilizado um gás com maior teor de CO_2 a reação de carbonatação acelera com grande intensidade; o período ao qual o material já foi exposto — uma vez que quanto maior o tempo de uso, menor a taxa de carbonatação; e área de superfície exposta ao CO_2 — uma vez que quanto maior essa área, maior a chance de entrada de dióxido de carbono e conseqüentemente maior chance de reação de carbonatação.

6. CONCLUSÃO

As emissões de cimento correspondem à cerca de 7% das emissões totais antropogênicas globalmente e, justamente por isso, têm-se aumentado os estudos acerca deste tema. Esses estudos por vezes analisam a quantificação das emissões de CO₂ em cada etapa do processo de manufatura, a fim de tentar mitigar suas emissões alterando alguma etapa do processo, ou por vezes buscam inovações e revisões de estudos para entender mais sobre a etapa de carbonatação do cimento e consequente sequestro de carbono.

Neste último caso, vê-se que é necessário um maior aprofundamento dos experimentos para conseguir medir a taxa de carbonatação dos materiais, já que diversos fatores podem influenciar esta taxa, como concentração de CO₂ na atmosfera onde o material se encontra, temperatura, umidade, entre outros indicadores. Diversas são as abordagens utilizadas nos estudos, mas falta-se uma visão consolidada dos principais conhecimentos adquiridos ao longo do tempo e metodologias utilizadas para avaliação do potencial de absorção de CO₂ pelos cimentos.

Dessa maneira, a fim de buscar maiores informações sobre o assunto, analisar estudos e seus métodos — materiais utilizados, como foram feitos, principais descobertas e comparação das abordagens entre si — foi feita uma análise crítica de quatro estudos que foram priorizados levando-se em conta suas palavras-chaves, ano de lançamento, número de citações e impacto das revistas que foram publicadas. Além disso, também foi feita uma priorização na escolha dos estudos levando-se em conta os objetivos dos mesmos e abrangência do método de avaliação do sequestro de CO₂.

Foi identificado que para a avaliação do potencial de absorção de CO₂ de cimentos, o material sendo o cimento ou seus derivados é de maneira geral indiferente, uma vez que é avaliada a quantidade de carbono secundário presente nas amostras ou então a área no material. Porém, foi verificado que cimentos magnesianos possuem maior taxa de carbonatação em relação ao cimento Portland.

Os instrumentos mais utilizados para fazer a análise são a combinação de DRX e o MEV, que conseguem identificar com maior precisão a quantidade de carbono na amostra e assim, ter maior precisão nos cálculos de carbonatação posteriores. Foi

verificada também um outro tipo de análise, menos empírica, que é a modelagem matemática, que envolve uma grande captação de dados de diversos estudos, mas que também é mais suscetível à questionamentos, devido à quantidade de premissas utilizadas e fontes diferentes. De qualquer maneira, entende-se que as abordagens são complementares, uma vez que a primeira é mais específica e a segunda consegue expandir os cálculos para estimativas mais abrangentes.

Por fim, considerando as conclusões dos estudos analisados, entendeu-se que os principais fatores, independente do material analisado, que podem afetar a reação de carbonatação dos cimentos, são a temperatura, a umidade relativa, a concentração de CO_2 na fase gasosa, o período ao qual o material já foi exposto, e área de superfície exposta ao CO_2 . Foi visto também que gases ricos em CO_2 conseguem aumentar a taxa de carbonatação em níveis bastante elevados, carbonatando em dias o que normalmente é carbonatado em anos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **A NOVA NORMA DE ESPECIFICAÇÃO DE CIMENTO ABNT NBR 16697: SAIBA O QUE MUDOU E O QUE NÃO MUDOU**. Disponível em: <<https://abcp.org.br/a-nova-norma-de-especificacao-de-cimento-abnt-nbr-16697-saiba-o-que-mudou-e-o-que-nao-mudou/>>. Acesso em: 11 dez. 2021.

ANF - ASSOCIAÇÃO NACIONAL DO FIBROCIMENTO. **O Fibrocimento**. Disponível em: <<https://anf-br.org/o-fibrocimento/>>. Acesso em: 11 dez. 2021.

CAFANGE, D. **ESTUDO DE MÉTODOS E MEDIDAS AUXILIARES PARA O CONTROLE DA RESISTÊNCIA À CARBONATAÇÃO DE CONCRETOS ESTRUTURAIS DE CIMENTO PORTLAND**. 2011. 2011.

CARASEK, H. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2017.

GARTNER, E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1489–1498, 2004.

HABERT, G. et al. Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 5, p. 820–826, maio 2010.

IEA. **Cement**. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/cement>>. Acesso em: 11 dez. 2021.

IBM. The last call for sustainability An urgent growth agenda for consumer products and retail. 2021.

JANKOVSKÝ, O. et al. Carbon dioxide uptake by MOC-based materials. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 10, n. 7, 1 abr. 2020.

KALIYAVARADHAN, S. K.; LING, T. C. **Potential of CO₂ sequestration through construction and demolition (C&D) waste - An overview** *Journal of CO₂ Utilization* Elsevier Ltd, , 1 jul. 2017. .

LISKA, M. **Properties and applications of reactive magnesia cements in porous blocks**. 2010. 2010.

LISKA, M.; AL-TABBAA, A. Performance of magnesia cements in pressed masonry units with natural aggregates: Production parameters optimisation. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 8, p. 1789–1797, ago. 2008.

LISKA, M.; AL-TABBAA, A. Ultra-green construction: reactive magnesia masonry products. **Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Waste and Resource Management**, v. 162, n. 4, nov. 2009.

LISKA, M.; VANDEPERRE, L. J.; AL-TABBAA, A. Influence of carbonation on the properties of reactive magnesia cement-based pressed masonry units. **ADVANCES IN CEMENT RESEARCH**, v. 20, n. 2, p. 53–64, abr. 2008.

MAZURANA, L. **CAPTURE DE CO₂ EM ARGAMASSAS DE REVESTIMENTO ATRAVÉS DA CARBONATAÇÃO NATURAL**. 2019. 2019.

MCGRAW-HILL. **Concrete**, 2003. . (Nota técnica).

PADE, C.; GUIMARAES, M. The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 9, p. 1348–1356, set. 2007.

POSSAN, E. et al. CO₂ uptake potential due to concrete carbonation: A case study. **Case Studies in Construction Materials**, v. 6, p. 147–161, 1 jun. 2017.

POWER, I. M.; DIPPLE, G. M.; FRANCIS, P. S. Assessing the carbon sequestration potential of magnesium oxychloride cement building materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 78, p. 97–107, 1 abr. 2017.

QUARTZOLIT SAINT-GOBAIN. **Argamassa: tudo o que você precisa saber sobre esse material**. Disponível em: <<https://www.quartzolit.weber/blog/argamassas/argamassa-tudo-o-que-voce-precisa-saber-sobre-esse-material>>. Acesso em: 11 dez. 2021.

SEO, J. H. et al. CO₂ uptake of carbonation-cured cement blended with ground volcanic ash. **Materials**, v. 11, n. 11, 5 nov. 2018.

SILVA, F. **PROPOSTA DE METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS AUXILIARES À ESPECIFICAÇÃO E CONTROLE DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DOS REVESTIMENTOS EM ARGAMASSA**. 2006. 2006.

SOROKA, I. **Portland Cement Paste and Concrete**. 1. ed. London: London, Palgrave, 1979.

STATISTA. **Global cement production in 1990, 2000 and 2010, with forecasts for 2020 and 2030**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/373845/global-cement-production-forecast/>>. Acesso em: 11 dez. 2021.

UNLUER, C.; AL-TABBAA, A. Impact of hydrated magnesium carbonate additives on the carbonation of reactive MgO cements. **Cement and Concrete Research**, v. 54, p. 87–97, 2013.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Cement**, jan. 2021. .

WALLING, S. A.; PROVIS, J. L. **Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future?** **Chemical Reviews** American Chemical Society, , 27 abr. 2016. .

WORRELL, E. et al. Carbon dioxide emissions from the global cement industry. **Annual Review of Energy and the Environment**, v. 26, p. 303–329, 2001.

XI, F. et al. Substantial global carbon uptake by cement carbonation. **Nature Geoscience**, v. 9, n. 12, p. 880–883, 1 dez. 2016.