

XIX Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente ' ENTAC 2022

Ambiente Construído: Resiliente e Sustentável Canela, Brasil, 9 a 11 novembro de 2022

# Estudo da hidratação na idade inicial de cimentos contendo ye'elimita (YCC) produzidos com catalisador gasto (SFCC)

Study of early age hydration of cements containing ye'elimite (YCC) produced with spent catalyst (SFCC)

## Samile Raiza Carvalho Matos

Escola Politécnica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal da Bahia | Salvador | Brasil | samilercm@gmail.com

## Ana Paula Kirchheim

Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação (NORIE)/Universidade Federal do Rio Grande do Sul| Porto Alegre | Brasil | anapaula.k@gmail.com

## Jardel Pereira Gonçalves

Escola Politécnica, Centro Interdisciplinar de Energia e Meio Ambiente (CIENAM), Universidade Federal da Bahia (UFBA) | Salvador | Brasil | jardelpg@gmail.com.com

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo avaliar a hidratação na idade inicial de cimentos YCC produzidos a partir do coprocessamento do SFCC. Para isso, foram produzidos seis clínqueres com diferentes teores de ye'elimita, com e sem SFCC. Estes foram caracterizados por DRX/Rietveld. As pastas foram avaliadas por TG/DTG e DRX/Rietveld para compreender o mecanismo de hidratação no terceiro dia destes cimentos. Foi possível sintetizar as principais fases dos YCC, nos clínqueres com e sem SFCC. Além disso, na idade avaliada, as pastas com e sem SFCC apresentaram composição de fases comparáveis indicando o potencial de coprocessamento deste resíduo.

Palavras-chave: Cimento cálcio sulfoaluminato. Resíduo. Catalizador de equilíbrio gasto. Clínquer. Hidratação de cimento.

## Abstract

This work aims to evaluate the hydration at the initial age of YCC cements produced from the co-processing of SFCC. For this, six clinkers were produced with different ye'elimite contents, with and without SFCC. These were characterized by XRD/Rietveld. The pastes were evaluated



MATOS, S.R.C., KIRCHHEIM, A.P., GONÇALVES, J. P. A. Estudo da hidratação na idade inicial de cimentos contendo ye'elimita (YCC) produzidos com catalisador gasto (SFCC). In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO, 19., 2022, Canela. **Anais**... Porto Alegre: ANTAC, 2022. p. XXX-XXX.

by TG/DTG and XRD/Rietveld to understand the hydration mechanism on the third day of these cements. It was possible to synthesize the main phases of YCC, in clinkers with and without SFCC. In addition, at the age evaluated, the pastes with and without SFCC presented comparable phase composition, indicating the potential for co-processing this residue.

Keywords: Calcium sulfoaluminate cement. Waste. Spent equilibrium catalyst. Clinker. Cement hydration.

# **INTRODUÇÃO**

A produção de cimento Portland convencional (PC) é responsável pela emissão de 3,5 Gt de CO<sub>2</sub> anualmente[1].Uma das propostas para mitigar este problema é o uso de novos aglomerantes com baixo impacto ambiental [2,3]. Nesse sentido, os cimentos contendo ye'elimita (*Yemelite containg cements-* YCC) se destacam, pois, sua produção emite em média 30% menos CO<sub>2</sub> do que a produção do PC[4,5]. Isso se deve principalmente pela mineralogia destes cimentos que demandam baixa temperatura de queima, em torno de 1250°C, e pouco carbonato de cálcio para ser formada [5].

As fases mais comuns dos YCC são cálcio sulfoaluminato ( $C_4A_3\overline{S}$ ), também chamada de "ye'elimita", silicato dicálcico ( $C_2S$ ), ferrita ( $C_4AF$ ) e sulfato de cálcio ( $C\overline{S}$ ). Também podem estar presentes fases minoritárias, dependendo da composição química das matérias primas. A ye'elimita é responsável pela resistência e alto grau de hidratação já nas primeiras idades.

Apesar das vantagens ambientais, a alta demanda por alumínio limitam economicamente a produção destes cimentos. Isto se deve ao alto custo da bauxita, fonte suplementar deste elemento. Uma estratégia para viabilizar esta produção é o uso de resíduos industriais ricos em Alumínio como matéria-prima na síntese dos clínqueres [6]. Alguns exemplos de resíduos que já foram avaliados para este fim são cinzas volantes [7], lodos ricos em Al [8,9] e lama de barragem[10]. Como o uso de resíduos depende da disponibilidade regional, quanto mais resíduos avaliados maior a possibilidade de a indústria avaliar a viabilidade de incorporá-los.

Neste sentido, o catalizador gasto do craqueamento catalítico de leito fluidizado (*spent fluidized catalytic cracking* -SFCC), resíduo das refinarias de petróleo, se destacam pelo alto teor de alumínio. Ainda não existem estudos avaliando a viabilidade deste resíduo para este fim. Estima-se que anualmente 700 a 900 mil toneladas de SFCC sejam descartadas em todo o mundo [11]. Devido ao grande volume gerado e ao alto custo de disposição em aterros industriais, a gestão do SFCC tem sido um grande desafio para as refinarias[12].

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

## **METODOLOGIA**

#### MATERIAIS

Os materiais utilizados na síntese dos clínqueres foram SFCC (46.91% SiO<sub>2</sub>, 44.00%  $Al_2O_3$ , 3,95%  $La_2O_3$ , 1,29%  $Fe_2O_3$ , 0,76%  $V_2O_5$ , 0,46%  $TiO_2$  e 2,63% de perda ao fogo e outros elementos) e reagentes de pureza analítica (P.A.):óxido de silício (SiO<sub>2</sub>), óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), carbonato de cálcio, e sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O). A composição química foi obtida por fluorescência de Raio X.

#### FORMULAÇÃO DOS CLINQUERES E CIMENTOS

A formulação dos clínqueres foi realizada a partir do método de Bogue modificado para cimentos YCC. Para isso, foram fixadas as quantidades desejadas de cada fase ao fim do processo de clinquerização (Figura 1). Com esses teores e a composição em óxidos das matérias primas, foi calculada a composição da farinha necessária a partir das equações de Bogue modificadas para os YCC propostas por Majling et al. [13] e adotadas por Chen e Juenger [6], Costa *et al.*[8] e Rungchet *et.al.* [14]. Figura 1. Composição mineralógica teórica formulada para os clínqueres.



Fonte: Autores.

Estas formulações foram escolhidas com o objetivo de avaliar o comportamento do SFCC como matéria-prima na síntese de diferentes configurações de fases. Sendo assim, para cada formulação, foram avaliadas misturas com e sem SFCC, totalizando 6 misturas. As formulações de referência (REF) foram produzidas apenas com materiais de pureza analítica para minimizar a ação de elementos contaminantes no processo de clinquerização. A Tabela 1 mostra a composição de fases definida para os clínqueres, a composição em óxidos calculada com base na composição química das matérias primas e nas equações estequiométricas de Bogue, a perda ao fogo calculada e a dosagem das farinhas.

O teor de sulfato de cálcio complementar que será adicionado ao clínquer para a produção do cimento foi determinado por estequiometria com base na composição de fases estabelecida para cada clínquer, utilizando a equação 1 [6,15].

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

Composição química*	LOW		MED		HIGH				
	REF	SFCC	REF	SFCC	REF	SFCC			
SiO <sub>2</sub>	20,94	20,94	13,96	13,96	6,98	6,98			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,46	12,12	22,37	22,15	32,17	32,17			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,27	3,26	3,27	3,27	3,27	3,27			
SO <sub>3</sub>	8,51	8,50	11,14	11,13	13,77	13,77			
CaO	55,18	55,16	49,53	49,50	43,87	43,86			
Outros	0,83	2,70	0,80	2,82	0,77	1,78			
PF	40,25	39,40	35,49	34,60	30,74	30,31			
Matéria-prima	Composição das farinhas (massa)								
Sulfato de Cálcio	14,57	14,42	19,78	19,57	25,36	25,24			
Óxido de silício	15,60	5,92	10,58	0,00	5,18	0,00			
Óxido de Ferro	2,36	2,09	2,43	2,14	2,51	2,36			
Óxido de Alumínio	8,44	0,00	16,32	7,00	24,76	20,15			
Carbonato de Cálcio	59,03	58,59	50,90	50,48	42,18	42,01			
SFCC	0,00	18,98	0,00	20,81	0,00	10,24			
CSH2**	11,35		19,41		26,12				

Tabela 1. Formulação de seis farinhas para a produção do cimento sulfoaluminato belítico (YCC).

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

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

#### SINTÉSE DE CLINQUERES E CIMENTO

Inicialmente foi realizada a homogeneização das matérias primas e produção da farinha. Para isso, as matérias primas foram homogeneizadas por 25 minutos utilizando um moinho de bolas com jarro de porcelana de 3 litros. Seguindo a proporção de 150g farinha:750g bolas. Após a homogeneização foi adicionada água deionizada até obter uma massa moldável. Com a massa, foram moldados manualmente peletes de aproximadamente 1g, estes foram secos em estufa a 100±5°C por 24 horas. As queimas foram feitas em forno Mufla de temperatura máxima 1600°C, marca Jung, seguindo o programa de queima ilustrado na (Figura 2**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), a mesma utilizada por outros autores [8]. Após a queima, as amostras foram retiradas imediatamente do forno e resfriadas bruscamente com ventilação forçada para evitar a ocorrência de fenômenos de decomposição e instabilidade das fases [16,17].

Figura 2. Síntese dos clínqueres. À esquerda: Programa de queima e peletes antes e imediatamente após a retirada do forno. À direita: imagem dos clínqueres após o resfriamento.



#### Fonte: Autores

Em temperatura ambiente, as amostras foram homogeneizadas, para reduzir uma possível variabilidade decorrente das queimas, e moídas em moinho pulverizador HSM 100 - Dialmática por 10 min.

#### ANÁLISE DA HIDRATAÇÃO

Para compreender o mecanismo de hidratação dos cimentos produzidos foi necessário primeiro caracterizar os clínqueres por meio de difratometria de raio X (DRX)/Rietveld e em seguida realizar análise termogravimétrica e DRX/Rietveld destes cimentos no terceiro dia de hidratação. A análise das pastas com três dias é importante pois os cimentos contendo ye'elimita são mais reativos do que os cimentos Portland convencionais e apresentam elevado grau de hidratação já primeiras idades. As técnicas utilizadas são descritas a seguir.

#### Termogravimetria (TG)

A TG das pastas foi realizada utilizando o equipamento TGA 2 (Mettler Toledo) com fluxo de ar e taxa de aquecimento de 20°C/min até 1000°C. A derivada (DTG) foi usado para identificar as faixas de decomposição de fase. Além disso, o teor de água quimicamente ligado ( $W_B$ ) foi calculado pela Eq. 2[18].

$$W_{B} = (W_{B.TGA} \times Cm)(100 - W_{B.TGA})^{-1}$$

Em que a água combinada após a parada da hidratação ( $W_{B.TGA}$ ) é a perda de massa de 40°C a 600°C [19] em porcentagem em peso da pasta após a parada da hidratação, Cm é o teor de cimento e  $W_B$  é o teor total de água.

#### Difração De Raio X

DRX foi utilizado para identificar a composição mineralógica dos clínqueres e das pastas. O equipamento utilizado foi o D8 Advance (Bruker AXS, Cu K $\alpha$   $\lambda$  = 0,154 nm a 21° C, 40 kV e 40 mA). A leitura em 20 foi realizada de 5 a 65 °, com passo de 0,029 ° /3s e rotação 15 rpm. As fases foram quantificadas pelo método de Rietveld utilizando o software GSAS II, versão 4300[20], e o ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Os parâmetros refinados foram: fatores de escala de fase, background (polinômios de

Chebyshev), erro de deslocamento zero, parâmetros de célula unitária e parâmetro de formato de pico (W). A qualidade do ajuste foi avaliada pelo fator RW e Goodness of Fit (GOF).

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### CARACTERIZAÇÃO DOS CLÍNQUERES

O perfil das curvas com e sem SFCC foram parecidos, indicando que as principais fases cristalinas dos cimentos foram formadas e, portanto, que é possível sintetizar clínqueres utilizando este resíduo (Figura 3). A intensidade do pico principal da Ye'elimita aumentou em função do teor teórico dosado para esse esses clínqueres, sendo High os de maior intensidade e Low os de menor. Isso também foi observado com relação aos picos que correspondem ao C<sub>2</sub>S. A

Tabela 2 apresenta a composição mineralógicas dos clínqueres, Low, Med e High produzidos com e sem o SFCC. Ao somar o teor dos polimorfo das principais fases, ye'elimita e  $C_2S$ , nota-se que os valores ficaram próximos da composição teórica dosada (Figura 1).

Figura 3. Difratograma dos clínqueres. G: Sulfato de Cálcio, F: C<sub>4</sub>AF, Y: Ye'elimita ortorrômbica, Y': Ye'elimita ortorrômbica,  $\beta$ : Belita Beta;  $\alpha$ : C<sub>2</sub>S- $\alpha$ 'H, C<sub>c</sub>: C<sub>3</sub>A cúbico; C<sub>0</sub>:C<sub>3</sub>A ortorrômbico; T: Ternesite.



São observadas variações na composição de fases dos clínqueres produzidos com e sem SFCC. Apesar do valor total de Ye'elimita no clínquer com SFCC ser comparável ao de referência, nos clínqueres Med e High com SFCC o polimorfo ortorrômbico foi o mais prevalente, já nos sem SFCC o cúbico está presente em maior teor. Em relação à belita, o polimorfo  $C_2S$ - $\beta$  foi predominante em todas as amostras, e o conteúdo total não foi afetado pela presença do SFCC. Já o teor de C<sub>4</sub>AF foi maior nos clínqueres com SFCC do que nos seus equivalentes de referência, enquanto o teor de Ternesita foi maior nos clínqueres de referência.

	,						
Fase (%massa)	ICSD	Low	Low	Med	Med	High	High
		Ref	SFCC	Ref	SFCC	Ref	SFCC
ye'elimita_C -Ca₄(AlO₂)6SO₄	9560	18,20	14,25	31,15	5,88	44,62	20,69
ye'elimita_O- Ca₄(AlO₂)6SO₄	80361	7,08	11,18	15,11	37,61	22,30	46,37
Ye'elimitatotal		25,28	25,43	46,26	43,50	66,91	67,05
C <sub>2</sub> S-β (Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )	81096	53,30	56,16	34,24	31,28	15,60	15,47
C <sub>2</sub> S-α'H (Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4)</sub>	82998	2,57	2,59	3,14	4,11	3,57	2,33
C <sub>2</sub> S <sub>Total</sub>		55,87	58,75	37,37	35,39	19,17	17,80
CaSO <sub>4</sub>	28546	2,96	5,14	4,15	7,29	5,46	7,31
C4AF	82967	2,72	2,92	2,17	8,72	3,24	7,59
C <sub>3</sub> A <sub>cúbico</sub>	151369	0,54	1,20	0,00	0,84	0,00	0,44
C <sub>3</sub> Aortorrombico	100220	1,81	4,68	1,18	3,04	0,59	0,06
Gehlenite Ca2Al(AlSiO7)	158171	0,75	0,66	0,57	0,47	0,66	0,91
Ternesita	85123	10,08	1,22	8,63	0,76	4,40	0,00
RW		5,36	5,10	6,29	7,09	7,21	7,32
Gof		1,87	1,83	2,59	2,65	2,81	2,61

Tabela 2 Quantificação de fases pelo método de Rietveld dos clínqueres Low, Med e High produzidos com e sem SFCC, considerando a fração cristalina.

Estas variações podem estar relacionadas aos elementos contaminantes presentes no SFCC, como Lantânio, Níquel, Vanádio, Titânio, que podem ter atuado na síntese dos clínqueres interferindo na formação de fases. Alguns estudos indicam esse efeito das impurezas nos cimentos Portland [21–24]mas são necessários mais estudos para compreender esta ação das impurezas nos cimentos YCC.

#### ESTUDO DA HIDRATAÇÃO

#### TERMOGRAVIMETRIA

A Figura 4 mostra as curvas TG/DTG da pasta YCC no terceiro dia de hidratação. Vale ressaltar que, diferentemente do cimento Portland, a principal perda de massa ocorre até 400°C. Isso já era esperado, pois os cimentos YCC não contém hidróxido de cálcio como produto de hidratação quando o teor de C<sub>2</sub>S é inferior a 75% em massa [4].

Figura 4. Curvas de TG/DTG das pastas com três dias de hidratação.



Até 1000°C, são observados três picos principais de perda de massa em todas as pastas. O pico acentuado de 40 a 186 °C está associado a decomposição da fase principal (AFt: etringita). Nas pastas com maior teor de ye'elimita, Med e High, este pico apresenta um ombro em torno de 160°C, relacionado à decomposição parcial da

fase AFm e a calcinação do sulfato de cálcio diidratado. O segundo pico, entre 186 e 355°C corresponde à uma decomposição bifásica, desidratação de AH<sub>3</sub> gel e do AFm (perda H<sub>2</sub>0 da camada octaédrica), respectivamente.

A presença dessas fases é evidente nas pastas Med e High SFCC, onde o teor de AFm foi menor (ver Figura 5) que nas referências e o pico de decomposição de AH<sub>3</sub> foi mais aparente. Esses resultados concordam com estudos anteriores [7,25]. O terceiro pico,  $600^{\circ}$ -700°C, está presente em todas as pastas e corresponde a descarbonatação de possíveis fases carbonatadas durante o manuseio da amostra. A baixa intensidade deste pico indica que a carbonatação das pastas foi controlada. Pode-se inferir que o AFm formado nas pastas Med e High YCC é monossulfato, pois quanto maior a quantidade de ye'elimita no YCC, maior o pico de AFm DTG. Observe que a strätlingita é o principal produto de hidratação do C<sub>2</sub>S em cimentos de YCC [26]e, portanto, seria esperado um teor maior nas pastas Low, que não apresentaram nenhum pico DTG claro atribuído a esta fase. Assim, a ausência de picos de AFm no DTG dos cimentos de Low YCC indicam que a belita apresentou um baixo grau de hidratação aos 3 dias.

Figura 5. Água quimicamente combinada nas pastas com 3 dias de hidratação (%massa). a) água quimicamente combinada total (40-600°C) b) água quimicamente combinada correspondente às perdas de massa nas faixas de temperatura em porcentagem da água quimicamente combinada total da pasta.



Nas curvas de TG/DTG das pastas com e sem SFCC (Figura 4) são observados os mesmos produtos de hidratação: Gipsita: etringita, AFm e Al(OH)<sub>3</sub>, mas com algumas diferenças na intensidade de DTG. Esta comparação fica mais evidente na Figura 5 que traz o teor total de água combinada aos produtos hidratados e a fração de água combinada por faixa de temperatura em base a água combinada total da pasta. A Figura 5a revela que o teor de água combinada total varia de acordo com o teor de ye'elimita presente no clínquer e que a presença de SFCC tem pouca influência neste comportamento. Na Figura 5b é possível comparar por faixa de temperatura a variação na composição de fases hidratadas nas pastas. Analisando a faixa (40-186°C) que correspondente majoritariamente a etringita, nota-se um maior teor nas pastas com SFCC do que nas pastas de referência. Isto é compatível com a composição mineralógica dos clínqueres (

Tabela 2), pois a presença do SFCC estabilizou mais o polimorfo ortorrômbico que é o mais reativo [27], principalmente nas pastas Med e High.

O pico bifásico de 186° a 355°C foi dividido em duas faixas. A água quimicamente combinada correspondente a perda de massa na faixa de 186 a 231°C, está parcialmente associada a decomposição do hidróxido de alumínio (AH<sub>3</sub>). Esta fração é a mesma independente do tipo de cimento e da presença de SFCC. Já a água combinada de 231°C- 355°C, que corresponde parcialmente a decomposição de fases AFm, é maior nas pastas com SFCC do que nas pastas de referência correspondentes.

#### DIFRAÇÃO DE RAIO X

A Figura 6 apresenta a proporção das fases presentes na porção cristalina da pasta. Este resultado confirma a tendencia já observada, os cimentos com maior teor de Ye'elimita, Med e High, quando hidratados produzem mais fases AFt, assim como os que tem mais C<sub>2</sub>S apresentam também maior teor desta fase com três dias de hidratação. Diferente do C<sub>2</sub>S, boa parte da Ye'elimita já foi consumida nesta idade por conta da sua alta reatividade. As pastas YCC-SFCC apresentam maior teor de ternesita e de C<sub>4</sub>AF quando comparado com as de referência, confirmando o observado na quantificação de fases do clínquer (

#### Tabela 2).

Figura 6. Quantificação de fases na fração cristalina das pastas com 3 dias de hidratação pelo método de Rietveld.



No difratogramas não foi possível detectar fases AFm e apenas uma pequena fração de AH<sub>3</sub> pode ser detectada, isto se deve a baixa cristalinidade destas fases[28]. Confirmando o observada na termogravimetria, o C<u>S</u>H<sub>2</sub> é produto de hidratação destes cimentos, sendo mais presente nas pastas com maior teor de Ye'elimita[29]. A presença da fase anidrita também foi observada em outros estudos sobre pastas YCC [30].

# CONCLUSÕES

- É possível coprocessar até 21% de SFCC na produção de clínqueres YCC sem comprometer a síntese da Belita e Ye'elimita, que são as principais fases destes cimentos
- O teor de água combinada total varia de acordo com o teor de ye'elimita presente no clínquer e que a presença de SFCC tem pouca influência neste comportamento.
- As pastas dos cimentos YCC-SFCC apresentaram um maior teor de etringita no terceiro dia de hidratação do que os cimentos YCC-SFCC.
- Os clínqueres com SFCC estabilizaram menos ternesita do que os clínqueres de referência, por conta disso, na idade avaliada os cimentos com SFCC já haviam consumido toda a ternesita.
- Os clínqueres com SFCC estabilizaram mais C<sub>4</sub>AF do que os clínqueres de referência, por conta disso, as pastas dos cimentos com SFCC tiveram um maior teor de C<sub>4</sub>AF do que as de referência.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia, Bolsa nº 0287/2019) pelo apoio financeiro. Este trabalho também foi patrocinado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES- Bolsa nº 88887.124147/2014-00) em uma parceria entre UFBA e UFRGS fornecida pelo Programa Nacional de Cooperação Acadêmica (PROCAD - Programa Nacional de Cooperação Acadêmica) do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). As participações APK e JPG foram patrocinadas pelo CNPq por meio das bolsas de pesquisa PQ 311893/2021-0, PQ 309308/2020-8.

# REFERÊNCIAS

- [1] CemBR, 2020 2021 Performance, and suply and demand to 2025, Global Cement Magazine. (2022) 8–15. https://www.globalcement.com/pdf/eGCMarch2022ns.pdf (accessed February 21, 2022).
- [2] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry, Cem Concr Res. 114 (2018) 2–26. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015.
- [3] E. Gartner, T. Sui, Alternative cement clinkers, Cem Concr Res. 114 (2018) 27–39. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2017.02.002.
- [4] M. ben Haha, F. Winnefeld, A. Pisch, Advances in understanding ye'elimite-rich cements, Cem Concr Res. 123 (2019) 105778. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2019.105778.
- [5] T. Hanein, J.L. Galvez-Martos, M.N. Bannerman, Carbon footprint of calcium sulfoaluminate clinker production, J Clean Prod. 172 (2018) 2278–2287. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.183.
- I.A. Chen, M.C.G. Juenger, Incorporation of coal combustion residuals into calcium sulfoaluminate-belite cement clinkers, Cem Concr Compos. 34 (2012) 893–902. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.04.006.
- [7] G.Y. Koga, B. Albert, R.P. Nogueira, On the hydration of Belite-Ye'elimite-Ferrite (BYF) cement pastes: Effect of the water-to-cement ratio and presence of fly ash, Cem Concr Res. 137 (2020) 106215. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2020.106215.
- [8] E.B. da Costa, E.D. Rodríguez, S.A. Bernal, J.L. Provis, L.A. Gobbo, A.P. Kirchheim, Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge, Constr Build Mater. 122 (2016) 373–383. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.022.

- [9] C.A. Luz, J.C. Rocha, M. Cheriaf, J. Pera, Valorization of galvanic sludge in sulfoaluminate cement, Constr Build Mater. 23 (2009) 595–601. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.04.004.
- [10] F. Nabila Bouha, L. Kacimi, A.G. de la Torre, Manufacture of richsulfoaluminate belite cement at low temperature from waste mixture by dry and hydrothermal processes, Constr Build Mater. 314 (2022) 125641. https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.125641.
- M. Maidel, M.J. Jerônimo de Santana Ponte, H. de Araújo Ponte, Recycling lanthanum from effluents of elektrokinetic treatment of FCC spent catalyst, using a selective precipitation technique, Sep Purif Technol. 210 (2019) 251–257. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.001.
- [12] J.S. de Oliveira, K.R.D. Maciel, J. Dweck, H.M.C. Andrade, J.P. Gonçalves, Influence of milling of a reused FCC catalytic waste on the early hydration stages of a special class cement, J Therm Anal Calorim. 147 (2022) 2923–2934. https://doi.org/10.1007/s10973-021-10688-4.
- [13] J. Majling, S. Sahu, M. VIna, D.M. Roy, Relationship between raw mixture and mineralogical composition of sulphoaluminate belite clinkers in the system CaOSiO2Al2O3Fe2O3 SO3, Cem Concr Res. 23 (1993) 1351– 1356. https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90072-H.
- [14] A. Rungchet, C.S. Poon, P. Chindaprasirt, K. Pimraksa, Synthesis of lowtemperature calcium sulfoaluminate-belite cements from industrial wastes and their hydration: Comparative studies between lignite fly ash and bottom ash, Cem Concr Compos. 83 (2017) 10–19. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.06.013.
- [15] I.A. Chen, M.C.G. Juenger, Synthesis and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements with varied phase compositions, J Mater Sci. 46 (2011) 2568–2577. https://doi.org/10.1007/s10853-010-5109-9.
- [16] J.I. Bhatty, M.F. MacGregor, S.H. Kosmatka, R.P. Bohan, Innovation in Portland Cement Manufacturing, Portland Cement Association Skokie, Illinois, 2011.
- T. Emeritus, Cement chemistry, Cem Concr Compos. 20 (1998) 335. https://doi.org/10.1016/s0958-9465(98)00023-7.
- [18] J.D. Zea-Garcia, A.G. De la Torre, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, Processing and characterisation of standard and doped alite-belite-ye'elimite ecocement pastes and mortars, Cem Concr Res. 127 (2020) 105911. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105911.
- F. Winnefeld, B. Lothenbach, Hydration of calcium sulfoaluminate cements Experimental findings and thermodynamic modelling, Cem Concr Res. 40 (2010) 1239–1247. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.014.
- [20] M.J. Abu, J.J. Mohamed, Z.A. Ahmad, Synthesis of high purity titanium silicon carbide from elemental powders using arc melting method, Int J Refract Metals Hard Mater. 47 (2014) 86–92. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.06.022.

- [21] D. Shang, M. Wang, Z. Xia, S. Hu, F. Wang, Incorporation mechanism of titanium in Portland cement clinker and its effects on hydration properties, Constr Build Mater. 146 (2017) 344–349. https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.03.129.
- [22] Y. Da, T. He, C. Shi, Y. Lin, Utilizing titanium-containing pickling sludge to prepare raw meal for clinker production, Constr Build Mater. 268 (2021) 121216. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121216.
- [23] S. Sinyoung, P. Kajitvichyanukul, Influence of Vanadium on Cement Properties and Leaching Analysis, Adv Mat Res. 1103 (2015) 113–119. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1103.113.
- T. HARADA, H. TANAKA, M. YAMASHITA, Influences of lanthanum oxide in clinker on the properties of cement, Cement Science and Concrete Technology. 67 (2013) 144–150. https://doi.org/10.14250/CEMENT.67.144.
- [25] K. Scrivener, R. Snellings, L. Barbara, A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials, A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials. (2018). https://doi.org/10.1201/b19074.
- [26] G. Álvarez-Pinazo, A. Cuesta, M. García-Maté, I. Santacruz, E.R. Losilla, S.G. Sanfélix, F. Fauth, M.A.G. Aranda, A.G. de La Torre, In-situ early-age hydration study of sulfobelite cements by synchrotron powder diffraction, Cem Concr Res. 56 (2014) 12–19. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2013.10.009.
- [27] A. Cuesta, G. Álvarez-Pinazo, S.G. Sanfélix, I. Peral, M.A.G. Aranda, A.G. de La Torre, Hydration mechanisms of two polymorphs of synthetic ye'elimite, Cem Concr Res. 63 (2014) 127–136. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.05.010.
- [28] M. García-Maté, I. Santacruz, Á.G. de La Torre, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, Rheological and hydration characterization of calcium sulfoaluminate cement pastes, Cem Concr Compos. 34 (2012) 684–691. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.01.008.
- [29] M. García-Maté, A.G. de La Torre, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash, Cem Concr Res. 54 (2013) 12–20. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.07.010.
- [30] G. Álvarez-Pinazo, A. Cuesta, M. García-Maté, I. Santacruz, E.R. Losilla, A.G.D. la Torre, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, Rietveld quantitative phase analysis of Yeelimite-containing cements, Cem Concr Res. 42 (2012) 960–971. https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2012.03.018.