XIX Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído

ENTAC 2022

Ambiente Construído: Resiliente e Sustentável

Canela, Brasil, 9 a 11 novembro de 2022

Otimização do teor de sulfato em cimento LC³ produzido com *caulim flint*

Optimization of sulfate content in LC³ cement produced with kaolin flint

Matheus Henrique Gomes de Medeiros
Universidade Federal do Rio Grande do Sul| Porto Alegre | Brasil | matheus96h@gmail.com
Samile Raiza Carvalho Matos
Programa de pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal da Bahia | Salvador | Brasil | samilercm@gmail.com
Aline Zini
Universidade Federal do Rio Grande do Sul| Porto Alegre | Brasil | azini.eng@gmail.com
Thainá Yasmin Dessuy
Universidade Federal do Rio Grande do Sul| Porto Alegre | Brasil | thainaydessuy@outlook.com
Erich David Rodriguez
Universidade Federal de Santa Maria| Santa Maria | Brasil | erichdavidrodriguez@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

Resumo

Devido aos danos ambientais causados pelo processo de fabricação do cimento tradicional, o uso de materiais cimentícios suplementares (MCS) é uma opção para reduzir a emissão de poluentes. Neste contexto, a substituição parcial de clínquer por argilas calcinadas combinadas com calcário (misturas LC³) apresenta-se interessante. Assim, avaliou-se a influência do teor

Como citar:
MEDEIROS, M., MATOS, S., ZINI, A., DESSUY, T., RODRIGUEZ, E., KIRCHHEIM, A. P. Otimização do teor de sulfato em cimento LC³ produzido com caulim flint. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO, 19., 2022, Canela. **Anais**... Porto Alegre: ANTAC, 2022. p. 1-14.

ótimo de sulfatos na produção de seis diferentes propostas de LC^3 com caulim flint. Os resultados mostram que a gipsita influenciou na cinética das reações iniciais. O aumento no teor de SO_3 acelerou o processo de reação da fase C_3S, bem como deslocou o pico de depleção de sulfatos.

Palavras-chave: Teor de sulfatos. Cimento ternário. Material Cimentício Suplementar. Argila calcinada.

Abstract

Due to the environmental damage caused by the traditional cement manufacturing process, the use of supplementary cementitious materials (SCMs) is an option to reduce the emission of pollutants. In this context, the partial replacement of clinker by calcined clays combined with limestone (LC^3 mixtures) is interesting. Thus, the influence of the optimal sulfate content on the production of six different LC^3 proposals with kaolin flint was evaluated. The results show that gypsum influenced the kinetics of the initial reactions. The increase in SO_3 content accelerated the reaction process of the C_3S phase, as well as shifted the sulfate depletion peak.

Keywords: Sulfate content. Ternary cement. Supplementary Cement Material. Calcined clay.

INTRODUÇÃO

O uso de argilas calcinadas como materiais cimentícios suplementares (MCS) ocorre, principalmente, com o intuito de reduzir o fator clínquer e, consequentemente, reduzir a emissão de CO_2 [1]. Além disso, é uma alternativa em países com baixo suprimento de MCS usuais, como o metacaulim, a cinza volante e a sílica ativa, a exemplo do Brasil [2]. Portanto, o potencial de uma mistura ternária, LC^3, de argila calcinada, calcário e clínquer, em até teores inferiores a 50%, já vem sendo estudado como uma alternativa viável ao cimento Portland tradicional [3]–[6] .

O Caulim *flint (CF)*, considerado rejeito, principalmente pela indústria do papel, constitui-se essencialmente do argilomineral caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), tornando-se uma excelente fonte de sílica e alumina com grande potencial para ser empregado como argila calcinada na indústria cimenteira [7], [8]. Para as misturas LC^3, o teor de caulinita necessário é muito menor do que os usados nas indústrias de cerâmica ou papel [4]–[6]. Argilas calcinadas com conteúdo de caulinita de até 40% conferem bons resultados mecânicos em cimentos LC^3. Dessa forma, não há uma competição na demanda por recursos, pois, existem quantidades abundantes de argilas de caulim [9], como é o caso do CF, que não são adequadas para aplicações nestas indústrias e são destinadas a aterros de rejeitos.

Durante o processo de moagem do clínquer, utilizado para produção de cimentos, é adicionado o sulfato de cálcio di-hidratado, também conhecido como gipsita, para que as reações de hidratação das fases aluminatos (C_3A e C_4AF) sejam controladas. De acordo com a literatura, existe um teor ótimo de gipsita, o que garante ao compósito uma resistência máxima sem expansão excessiva [10], [11]. A fonte de sulfato acelera a hidratação do cimento, principalmente, nas primeiras idades, o que melhora a resistência [11], [12]. Porém, a formação excessiva de etringita pode levar a geração de fissuras internas [13], [14], devido o teor de SO_3 que excedeu o limite ótimo. Portanto, a dosagem ótima depende do teor de SO_3 na gipsita; das quantidades de SO_3, C_3A e C_4AF no clínquer; do teor de álcalis nos materiais e da finura do cimento.

Dessa forma, este estudo visa otimizar o teor de SO_3 em cimentos LC^3 desenvolvidos a partir da utilização do CF como matéria prima fonte de caulinita. Para isso, foram

realizados ensaios de calorimetria e resistência à compressão de acordo com a ASTM C563 [15].

METODOLOGIA

BENEFICIAMENTO DO CAULIM *FLINT*

O CF foi desagregado manualmente em um almofariz, até Ø < 2,4 mm, com o intuito de aumentar a superfície específica e melhorar a uniformidade na calcinação. O resíduo foi submetido a três tratamentos térmicos, variando a temperatura de queima em 650°C, 750°C e 850°C com patamar de 1 hora e taxa de 10°C/min, em forno mufla (Sanchez – Modelo DTT). O CF foi resfriado bruscamente para conferir maior amorficidade ao material. Os materiais calcinados foram submetidos a um tratamento físico em moinho pulverizador HSM 100 por 15 minutos para reduzir a granulometria, aumentar a superfície específica e, consequentemente, a reatividade.

MATERIAIS

Para produção do LC^3 foram utilizados clínquer Portland, calcário calcítico, CF e sulfato de cálcio di-hidratado (gipsita). Estes materiais, exceto o clínquer, foram moídos em moinho de bolas excêntrico, para ajuste de finura. O ensaio de massa específica foi de acordo com a norma NBR 16605 [16], a no equipamento granulômetro Malvern, modelo Mastersizer 3000, em via seca. A área superficial foi analisada no equipamento ASAP 2020, sendo o adsorvato o nitrogênio, a vácuo e na temperatura de 300°C por 5 horas. Os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 1.

Tabela 1: Composição física dos materiais

Material	Tempo de moagem (min)	D10 (mm)	D50 (mm)	D90 (mm)	Dm (mm)	Massa específica (g/cm³)	Área específica BET (m²/g)
Clínquer Portland	-	1,93	11,30	41,10	17,10	3,08	1,43
Calcário calcítico	10	1,61	7,14	20,40	9,33	2,75	1,02
Caulim *Flint*	15	-	-	-	-	2,44	-
Gipsita	20	1,23	7,64	48,63	17,07	2,34	13,76

Fonte: os autores.

As composições químicas dos materiais (Tabela 2) foram obtidas através do ensaio de fluorescência de raios-X (FRX) no espectrômetro sequencial (XRF 1800 - Shimadzu). Já a composição do CF foi obtida no espectrômetro (RIX 2000 – Rigaku).

Tabela 2: Composição química dos materiais por análise de FRX

Resultados (%)				
Composto	Clínquer Portland	Calcário	Caulim *Flint*	Gipsita
CaO	62,15	50,11	0,53	36,01
SiO_2	19,29	0,42	20,54	1,08
Fe_2O_3	3,27	0,12	1,12	0,27
Al_2O_3	3,75	0,25	31,43	0,47
SO_3	1,56	0,05	-	40,92
MgO	7,34	-	-	0,20
MnO	0,14	-	-	-
SrO	0,04	0,14	-	0,09
ZnO	0,05	-	-	-
P_2O_3	0,08	0,11	-	-
K_2O	1,56	0,02	-	0,09
TiO_2	-	-	2,14	-
P_2O_3	-	-	0,07	-
Perda ao fogo	0,53	48,77	14,17	20,86

Fonte: os autores.

Conforme a Tabela 2, o CF é composto por mais de 80% de SiO_2 e Al_2O_3, confirmando seu potencial de uso como fonte de aluminossilicato e 1,12% de Fe_2O_3. A gipsita possui 40,93% de SO_3, enquanto o clínquer e o calcário têm 1,56% e 0,05%, respectivamente.

Para investigar a influência dos beneficiamentos térmicos e mecânicos na pozolanicidade foi utilizado o Teste R3 (*rapid, relevant and reliable*). Para isso, utiliza-se a calorimetria isotérmica para medir a evolução do calor acumulado decorrente da reação do material com o $Ca(OH)_2$. A composição da mistura do Teste R3 [17] é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Composição da pasta para teste R3

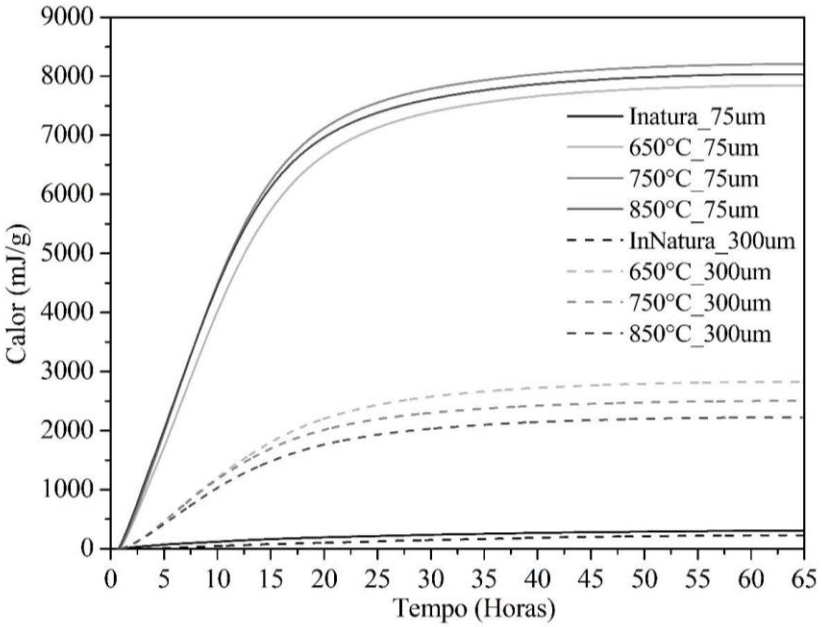
Componente	Massa (g)
Caulim *Flint*	11,11
Hidróxido de cálcio	33,33
Carbonato de cálcio	5,56
Sulfato de potássio	1,20
Hidróxido de potássio	0,24
Água	60,00

Fonte: os autores.

A pasta para o Teste R3 foi produzida em misturador mecânico com rotação de 10.000 rpm por 2 minutos. Aproximadamente, 5 g da pasta foram introduzidos na ampola de vidro e depois colocados no calorímetro isotérmico (TAM Air). O ensaio foi realizado a 40°C por 72 horas.

A Figura 1 traz as curvas de calor acumulado do CF *in natura* e dos CF calcinados nas temperaturas de 650°C, 750°C e 850°C, com 300 µm e 75 µm.

Figura 1: Calor acumulado- Ensaio de R3 do CF calcinado a 750°C

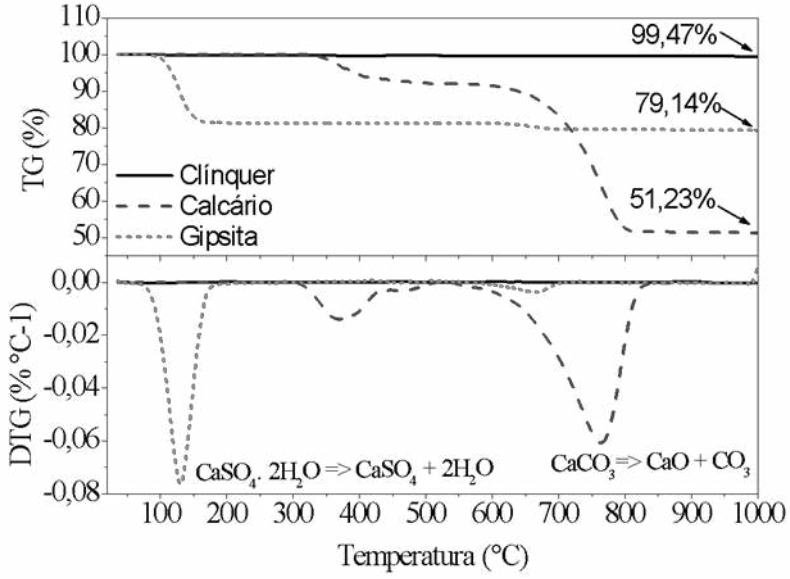


Fonte: os autores.

Observa-se que o CF *in natura* apresentou baixa reatividade, independente da granulometria, e que a calcinação aumentou a reatividade do material. É possível observar que o caulim calcinado a 750°C com 75 µm foi o mais reativo. Dessa forma, justifica-se o uso do CF com este beneficiamento.

Realizou também análises termogravimétricas (TG) das matérias primas do cimento LC^3, exceto do CF, em equipamento Shimadzu DTG-60H, com fluxo de oxigênio de 50 ml/min em amostras de 10 mg aquecidas a 10°C/min, sendo que cada amostra foi mantida a 35°C no período de 1h para sua secagem e, após, submetida a um aquecimento de 1000°C. Os resultados obtidos estão demonstrados na Figura 2.

Figura 2: TG e DTG clínquer, calcário e gipsita



Fonte: os autores.

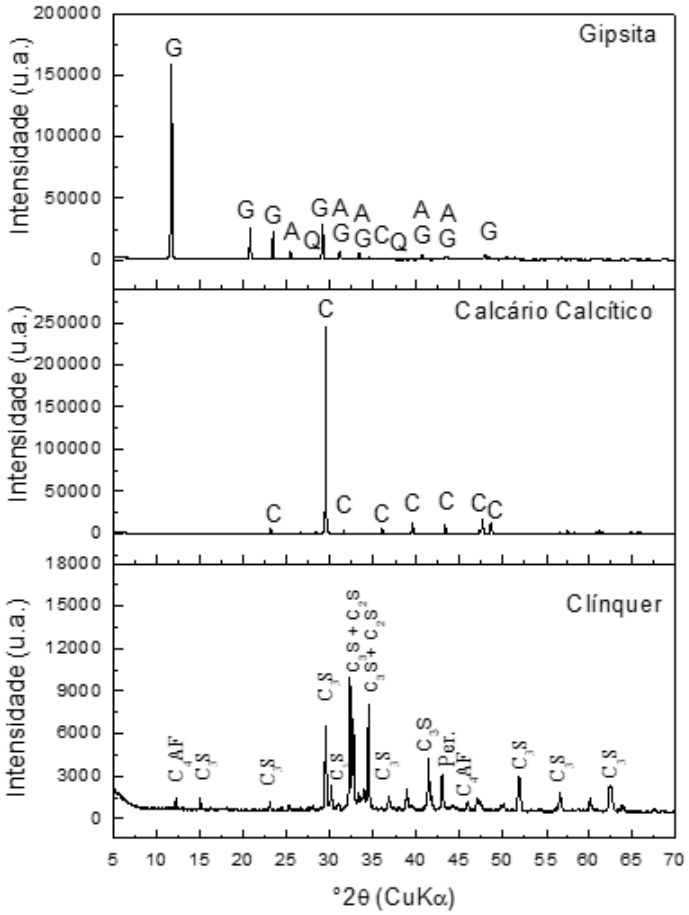
Percebe-se que para o clínquer não há perdas de massa maiores que 1%, significando assim, apresentando boas condições para o uso, além de não apresentar nenhum teor de carbonato ou indicativo de hidratação. Já o calcário apresenta perda de massa na faixa de temperatura de 300°C a 530°C, contabilizando uma perda de massa total de 8,15% nessa faixa. Além disso, é possível analisar uma perda de massa na faixa de 550°C a 820°C que é típica de descarbonatação do carbonato de cálcio. Na gipsita, ocorre a perda de massa na faixa de 100°C a 150°C, que corresponde à decomposição do sulfato de cálcio di-hidratado, transformando-se em anidrita, e uma perda de massa aos 700°C, que pode ser referente à existência de carbonatos.

A Figura 3 traz a análise mineralógica por difração de raio X (DRX) foi realizada com intuito de avaliar a amorficidade do material, foi realizado em equipamento Bruker D8 ADVANCE, através de um tubo de cobre, em temperatura ambiente, onde os parâmetros utilizados na leitura de cada amostra foram em um intervalo 2Θ de 5° a 70°, tensão de 40 kV, 40 mA e passo angular de 0,02º com tempo de 1s para cada passo. A aleatoriedade do feixe incidente foi favorecida pela rotação de 15 rpm em torno de um eixo perpendicular à sua superfície da amostra.

Nos difratogramas, Figura 3, percebe-se que o da gipsita apresenta as fases sulfato de cálcio di-hidratado ($Ca_2SO_4{\cdot}_2H_2O$; PDF 01-074-1433), anidrita (Ca_2SO_4; PDF 01- 072-0916), quartzo (SiO_2; PDF 01-083-0539) e carbonato de cálcio ($CaCO_3$, PDF 00-005-0586). Já o do calcário percebe-se a presença, quase que exclusivamente, de carbonato de cálcio ($CaCO_3$, PDF 00-005-0586), havendo também ocorrência de quartzo (SiO_2; PDF 01-083-0539) em pequena quantidade. No do clínquer Portland foi identificado que as principais fases foram a Alita M3 (C3S; Ca_3SiO_5; PDF 01-085-1378), a Belita (β-C2S) (Ca_2SiO_4; PDF 01-070-0388), o C3A ortorrômbico ($Ca_{8,5}NaAl_6O_{18}$; PDF 01-070-0859), o C4AF (Ca_2FeAlO_5; PDF 01-071-0667), o periclásio (MgO; PDF 01-089-4248), e a arcanita (K_2SO_4; PDF 01-070-1488).

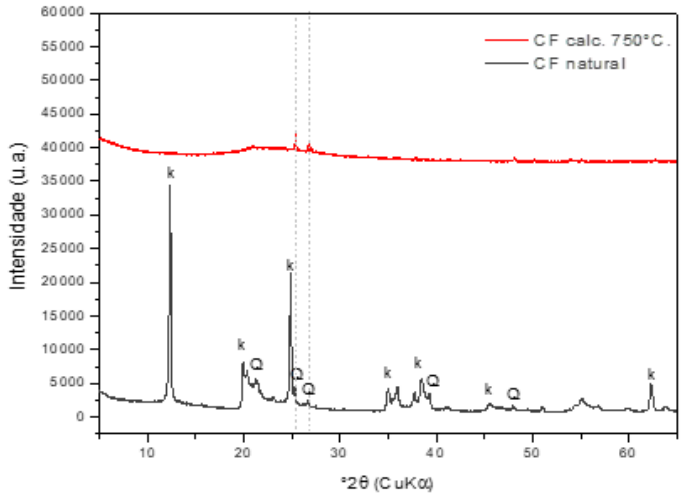
Já as análises de difração de raio X do CF natural e calcinado, Figura 4, o qual foi realizado em equipamento Bruker D8 Advance, com filtro de Ni, passo de 0,02°, intervalo 2θ de 5° a 70° (0,72°/min), cuja identificação dos picos foi realizada no mesmo software utilizado para identificar as fases dos demais materiais descritos anteriormente.

Figura 3: Difratogramas (5 a 70°) gipsita natural, calcário calcítico e clínquer. G: Gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), A: Anidrita ($CaSO_4$), Q: Quartzo (SiO_2); C: Calcita ($CaCO_3$), Per: Periclásio (MgO), C4AF: Ferroaluminato tetracálcico, C3S: Silicato tricálcico, C2S: Silicato dicálcico, C3A: Aluminato tricálcico.



Fonte: os autores.

Figura 4: Difratogramas do CF natural e calcinado à 750°C (5 a 65°): k: Caulinita e Q: Quartzo. Análise com Filtro de Ni, passo 0,02°, 0,72°/min.



Fonte: os autores.

O difratograma do CF natural, Figura 4, é típico de um material com predominância de fases cristalinas, nele foi identificado a presença das fases caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$; PDF

01-078-2109) e o quartzo (SiO_2; PDF 01-083-0539). Já no difratograma do CF calcinado, foram identificados apenas alguns picos correspondentes ao quartzo, o que indica que o tratamento térmico foi efetivo e amostra apresenta alto grau de caulinita amorfa.

MÉTODO

A dosagem dos cimentos LC^3 foi realizada fixando a proporção de 2:1 entre a fonte de argilominerais (CF) e o calcário caulinítico, sendo que o teor de clínquer variou de acordo com os teores de sulfatos adicionados. A ASTM C563[15] estabelece diferentes teores de sulfato equivalente, que foram calculados a partir do FRX dos materiais, para assim determinar o teor ótimo de sulfato nos cimentos propostos. Sendo assim, investigou-se seis teores de sulfatos para cada tipo de beneficiamento do CF, variando o teor de sulfato equivalente (SO_3) em 0,5% entre cada amostra, com mínimo de 1,80% e máximo de 4,30%. Além disso, realizou-se também a dosagem de uma amostra sem adição de gipsita, para observar o comportamento do cimento com baixos teores de SO_3.

Adotou-se como nomenclatura o prefixo LC^3 seguido do teor de sulfato equivalente de cada amostra, por exemplo LC^3 - 1,8, indica a amostra com 1,8% de SO_3. Já, a dosagem LC^3 - 0,87 indica a amostra sem adição de gipsita. A Tabela 4 mostra a composição das diferentes dosagens desenvolvidas.

Tabela 4: Composição das misturas de LC^3

Cimento	Teor de SO_3 (%)	Clínquer (%)	Calcário calcítico (%)	CF (%)	Gipsita (%)
LC3–0,87	0,87	55,00	15	30	0,00
LC3–1,8	1,80	52,40	15	30	2,37
LC3–2,3	2,30	51,42	15	30	3,63
LC3–2,8	2,80	50,00	15	30	5,00
LC3–3,3	3,30	49,00	15	30	6,17
LC3–3,8	3,80	47,50	15	30	7,46
LC3–4,3	4,30	46,10	15	30	8,74

Fonte: os autores.

A análise da ação do teor de sulfato nas pastas foi realizada seguindo a ASTM C563 [15] Para isso, foi efetuada a análise de calorimetria isotérmica por 70 horas a 25 ± 0,01°C, em microcalorímetro isotérmico TA *instruments* modelo TAMAir. A mistura foi feita em misturador externo, com rotação de 10mil rpm, substituindo 25% do cimento, em massa, por CF. O procedimento de ensaio seguiu a ASTM C 1679-17[18].

A norma também propõe como forma complementar de avaliar o teor ótimo de sulfatos o ensaio de resistência à compressão axial. De acordo com a ASTM C563 [15], as médias das resistências obtidas devem formar uma curva parabólica, de forma que o vértice indique a maior resistência coincidindo com o teor ótimo de sulfato. Além disso, a norma indica que a maior resistência pode ser corroborada pela curva de calor acumulado da calorimetria.

Seguindo as indicações da normativa, o ensaio de resistência à compressão axial foi realizado em corpos de prova cúbicos de dimensões 2,0x2,0x2,0 cm. Para cada

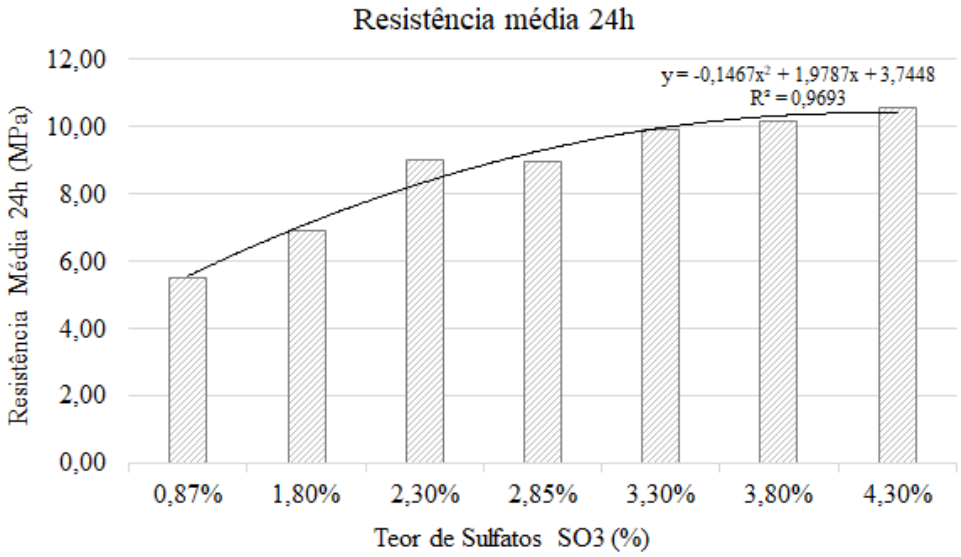
dosagem foram moldados 7 corpos de prova devido à variabilidade conhecida do ensaio. Este ensaio foi realizado em uma Máquina Universal EMIC (DL 20000).

Foi realizada a análise estatística de variância (ANOVA) e comparação múltipla de médias dos dados, dessa forma pôde-se verificar a influência do aumento do teor de sulfato relacionado à resistência à compressão das amostras com 24h de cura. Para esta análise considerou-se um nível de confiança comumente utilizado na engenharia civil de 95%. Para aplicação da análise de variância, foi considerado que as amostras são independentes, que os grupos comparados apresentam a mesma variância; e que os erros são independentes e provenientes de uma distribuição normal.

RESULTADOS

RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Figura 5: Resistência à compressão em 24 horas de pastas com diferentes teores de sulfato.



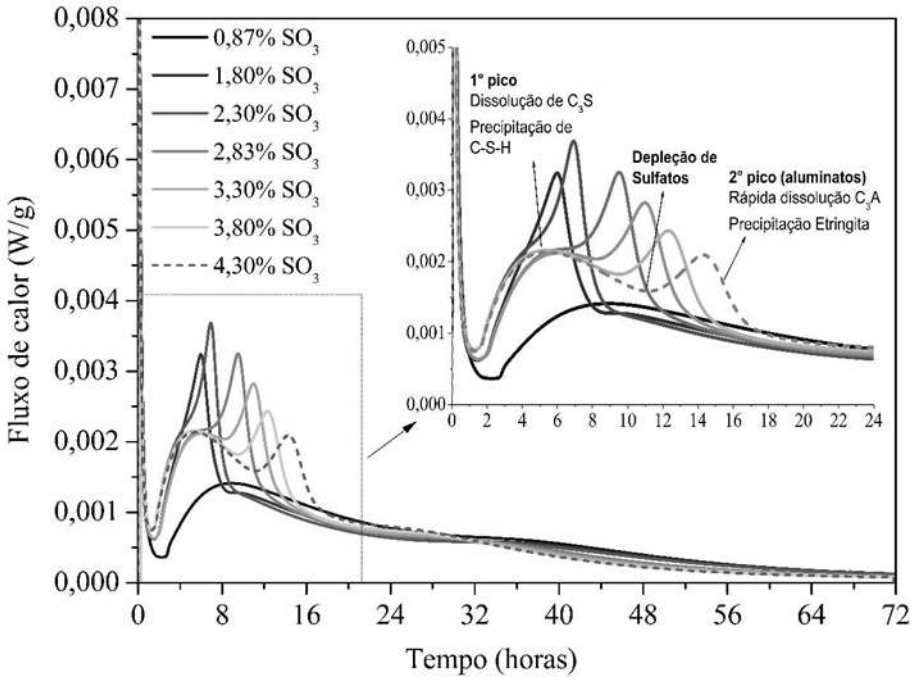
Fonte: os autores.

Percebe-se uma tendência na resistência das amostras de formarem uma curva parabólica (Figura 5), em função do teor de sulfato, conforme o indicado pela norma ASTM C563 [15]. O vértice corresponde ao teor ótimo de sulfatos de 4,30%, indicando a maior resistência média dentre as dosagens testadas (10,57 MPa). As amostras ensaiadas, as de maior teor de gipsita, apresentaram maior resistência à compressão axial, confirmando o desempenho mecânico esperado para cimentos do tipo LC^3 de acordo com a literatura [19].

A partir dos resultados obtidos, realizou-se análise estatística de variância (ANOVA) e pela comparação múltipla de médias, foi possível concluir que há influência do teor de sulfato na resistência à compressão das amostras com 24h de cura. Conclui-se também que os valores de resistência obtidos para os teores de 3,30%, 3,80% e 4,30% não são diferentes estatisticamente; mas, que estes diferem dos teores menores de 1,80% e 2,85%. Além disso, percebe-se, que o teor de 0,87% de SO_3, sem adição de gipsita, possui a menor resistência à compressão média (5,51 MPa) e, através da ANOVA pode ser considerado estatisticamente diferente dos demais teores.

No gráfico de fluxo de calor decorrente da hidratação dos cimentos produzidos com os diferentes teores de sulfato (Figura 6), nota-se que o teor de sulfato interfere na intensidade e na duração do pico de dissolução do C_3S e consequente formação de C-S-H. Além disso, fica nítido que o teor de sulfato interfere na distância entre os picos de dissolução do C_3A remanescente (2° Pico) e a dissolução do C_3S (1° Pico), sendo que quanto maior o teor de sulfato maior é essa distância.

Figura 6: Curvas de fluxo de calor normalizadas pelas massas de clínquer presentes nas pastas de LC^3 com diferentes teores de sulfato, durante 72 horas, por calorimetria isotérmica.



Fonte: os autores.

A curva de fluxo de calor do LC^3 0,87%SO_3 apresentou um maior pico de pré-indução e um maior período de indução. Isto é compatível com o esperado, uma vez que o objetivo da adição do sulfato na matriz cimentícia é, principalmente, controlar a rápida hidratação do C_3A, logo, na ausência de sulfatos a dissolução do C_3A se dá de forma instantânea no período do pico inicial de pré-indução[10], [13], [14], [20].

Com relação a dissolução do C_3S (1° Pico), a ausência de sulfato adicional no LC^3 0,87%SO_3 faz com que ela ocorra de forma mais lenta e distribuída ao longo do tempo, pois o sistema fica rapidamente saturado de íons Ca^{+2} e etringita decorrentes da rápida dissolução do C_3A (Figura 6) [10], [20]. Por conta desta lenta dissolução do C_3S, a matriz apresenta menores teores de C-S-H nas primeiras horas, o que justifica a menor resistência à compressão em 24 horas, observada anteriormente (Figura 5)) [10], [20].

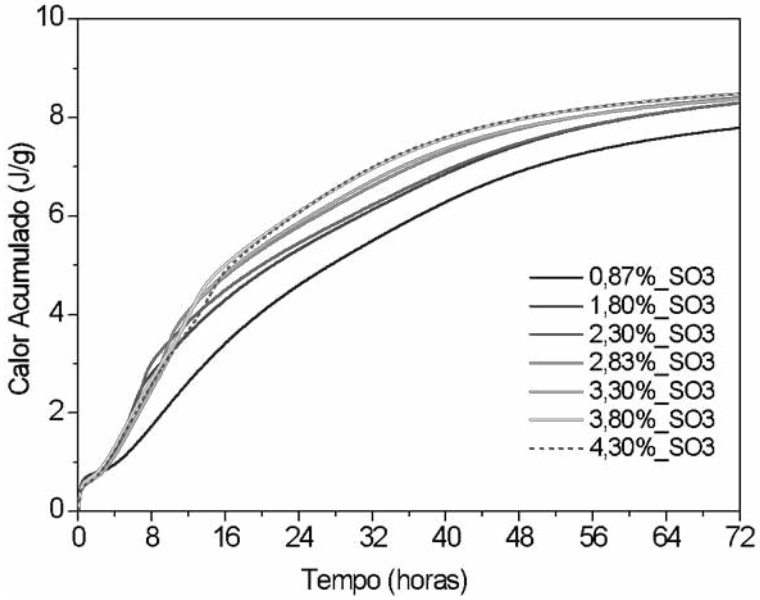
Na pasta do LC^3 1,80% SO_3, nota-se que a adição de 2,37% de gipsita proporcionou a aceleração da dissolução do C_3S comparado com a pasta sem gipsita (Figura 6), confirmando a tese de que a presença da gipsita acelera a dissolução do C_3S [10], [20]. Mas, este teor de sulfato não se mostrou suficiente para retardar a dissolução do C_3A, de modo que o 1° e 2° picos se sobrepõem e os íons de Ca^{+2} decorrente da dissolução

dessas fases são disputados para precipitar tanto o C-S-H quanto fases AFt e AFm [10], [20]. Por conta disso, este teor de sulfato proporciona moderado ganho de resistência inicial quando comparado com a pasta sem adição de gipsita (Figura 5).

Ao avaliar a adição de teores mais altos de gipsita, que correspondem aos teores de sulfato (2,30%, 2,83%, 3,30%, 3,80%), observou-se o surgimento do ombro após o 1° Pico. Isto indica que os teores de gipsita adicionados foram suficientes para fazer com que o 2° Pico só ocorresse após o início do 1° Pico. Neste caso, os íons Ca^{+2} serão inicialmente utilizados para formar o C-S-H e só após a depleção dos sulfatos eles serão utilizados para formar as fases AFt e AFm[20], isto justifica a tendência de aumento da resistência com o aumento do teor de sulfato no caso dessas pastas.

Por fim, a curva de fluxo de calor da pasta de LC^3 4,30% SO_3, indica que o teor de sulfato foi suficiente para que a depleção de sulfato ocorresse próximo do fim 1° Pico, com isso, a retomada da dissolução do C_3A só ocorreu após a maior parte do C_3S ter dissolvido e promovido a precipitação de C-S-H. Este resultado confirma a tendência observada nos resultados de resistência, em que a pasta com maior teor de gipsita apresentou a maior resistência (Figura 5). A Figura 7 mostra as curvas de calor acumulado normalizadas pela massa de clínquer.

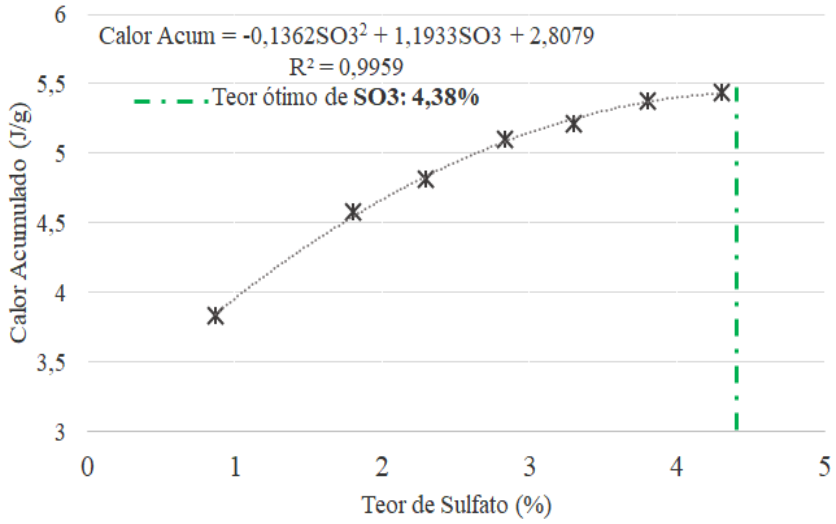
Figura 7: Curvas de calor acumulado normalizadas pelas massas de clínquer presentes nas pastas de LC^3 com diferentes teores de sulfato, durante 72 horas, por calorimetria isotérmica, em J/g



Fonte: os autores.

A Figura 8 apresenta o gráfico do calor acumulado nas primeiras 24 horas de hidratação em função do teor de sulfato presente em cada LC^3 Seguindo a recomendação da norma ASTM C563 [14], foi escolhido um ajuste parabólico para ligar os pontos e obteve-se uma função de segundo grau (R2 = 0,9959) que descreve a quantidade de calor acumulado em função do teor de sulfato que se adequa ao LC^3 proposto neste trabalho. A partir desta função, é possível identificar o teor de sulfato que vai proporcionar o maior calor acumulado com 24 horas de hidratação, que corresponde ao vértice da parábola e neste caso é 4,38%.

Figura 8: Relação entre o calor acumulado nas primeiras 24 horas de hidratação e o teor de sulfato presente na amostra

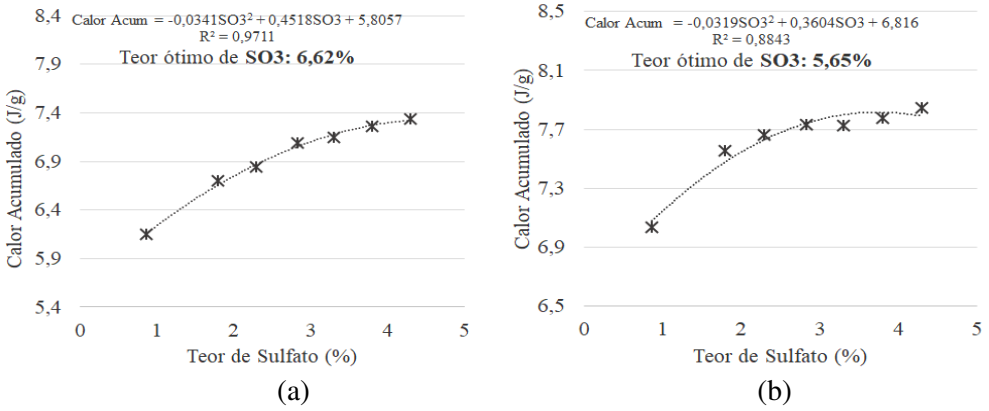


Fonte: os autores.

O teor ótimo de sulfato nas primeiras 24h, determinado por calorimetria, confirma o observado no ensaio de resistência à compressão. Nesta idade, demanda por sulfato do LC^3 produzido é de 4,38% que corresponde a um teor de gipsita superior a 8,8% em massa do cimento.

As Figura 9 (a) e (b) trazem a relação entre o calor acumulado em 48 e 72 horas de hidratação e os teores de SO_3.

Figura 9: Relação entre o teor de sulfatos e o calor de sulfato nas primeiras 48 horas de hidratação (a) e 72 horas de hidratação (b)



Fonte: os autores.

Nas três idades avaliadas o calor acumulado em função do teor de sulfato apresentou um bom ajuste com a função parabólica. A partir dos dados e da norma, pode-se afirmar que o teor ótimo de SO_3 nas idades de 24, 48 e 72 horas são respectivamente, 4,38%, 6,62% e 5,65%. Para as idades avaliadas os teores são superiores ao máximo analisado. Observa-se que a demanda por sulfato varia de acordo com a idade, portanto é importante a avaliação da influência do teor de sulfato na hidratação para identificar o ótimo para a idade desejada [10].

Por fim, o de se sulfato que confere a maior resistência inicial aos cimentos LC^3 com CF corresponde a adição de 8,8% ou mais de gipsita. Este teor é superior ao que é convencionalmente adicionado ao cimento Portland, que varia de 3 a 5% conforme requisitos normativos. Dessa forma, pode se afirmar que com as matérias primas utilizadas o LC^3 apresenta uma demanda de sulfato superior ao do cimento Portland convencional. Uma das justificativas para este aumento na demanda é o efeito de nucleação heterogénea promovida pelo fíler calcário que promove um aumento no teor de C-S-H e consequente aceleração da depleção de sulfato, pois o C-S-H absorve a gipsita [19], [20].

CONCLUSÕES

A partir do processo de calcinação do CF em diferentes temperaturas a de 750°C foi a que se mostrou mais eficiente, pois tornou o material amorfo e reativo, como foi observado pelo DRX e teste de R3.

A partir dos ensaios de calorimetria isotérmica e resistência à compressão axial conclui-se que o teor ótimo de SO_3 para o cimento LC^3 produzido com o CF é superior a 4,38%., nas pastas com 24 horas

O LC^3 com CF tem uma demanda por sulfato mais alta do que o estabelecido pelas normas para os cimentos Portland comercial, isso se deve ao fíler calcário presente na matriz acelerar o consumo do sulfato.

REFERÊNCIAS

[1] B. LOTHENBACH, K. SCRIVENER, AND R. D. HOOTON, Supplementary cementitious materials, **Cement and Concrete Research**, vol. 41, no. 12, pp. 1244–1256, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.12.001.

[2] K. L. SCRIVENER, SPECIAL ISSUE-Future Cements Options for the future of cement, 2014.

[3] M. ANTONI, J. ROSSEN, F. MARTIRENA, AND K. SCRIVENER, Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, **Cement and Concrete Research**, vol. 42, no. 12, pp. 1579–1589, 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.09.006.

[4] F. AVET AND K. SCRIVENER, Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3), **Cement and Concrete Research**, vol. 107, no. August 2017, pp. 124–135, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.02.016.

[5] K. SCRIVENER, F. MARTIRENA, S. BISHNOI, AND S. MAITY, Calcined clay limestone cements (LC3), **Cement and Concrete Research**, vol. 114, no. August 2017, pp. 49–56, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.08.017.

[6] S. KRISHNAN, S. K. KANAUJIA, S. MITHIA, AND S. BISHNOI, Hydration kinetics and mechanisms of carbonates from stone wastes in ternary blends with calcined clay, **Construction and Building Materials**, vol. 164, pp. 265–274, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.240.

[7] A. A. B. MAIA, E. SALDANHA, R. S. ANGÉLICA, C. A. G. SOUZA, AND R. F. NEVES, Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A, **Cerâmica**, vol. 53, no. 327, pp. 319–324, Sep. 2007, doi: 10.1590/S0366-69132007000300017.

[8] H. PÖLLMANN, M. L. DA COSTA, AND R. ANGELICA, Sustainable secondary resources from Brazilian kaolin deposits for the production of calcined clays, **RILEM Bookseries**, vol. 10, pp. 21–26, 2015, doi: 10.1007/978-94-017-9939-3_3.

[9] C. SALVI MALACARNE, M. RUBENS CARDOSO DA SILVA, S. DANIELI, V. GONÇALVES MACIEL, AND A. PAULA KIRCHHEIM, Environmental and technical assessment to support sustainable strategies for limestone calcined clay cement production in Brazil, **Construction and Building Materials**, vol. 310, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125261.

[10] J. DA SILVA ANDRADE NETO, A. G. DE LA TORRE, AND A. P. KIRCHHEIM, Effects of sulfates on the hydration of Portland cement – A review, **Construction and Building Materials**, vol. 279, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122428.

[11] F. LIU AND M. LAN, Effects of Gypsum on Cementitious Systems with Different Mineral Mixtures, **Key Engineering Materials**, vol. 509, pp. 20–25, 2012, doi: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.509.20.

[12] W. KURDOWSKI, *Cement and concrete chemistry*, vol. 9789400779. Springer Netherlands, 2014. doi: 10.1007/978-94-007-7945-7.

[13] M. ZAJAC, A. ROSSBERG, G. LE SAOUT, AND B. LOTHENBACH, Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements, **Cement and Concrete Composites**, vol. 46, pp. 99–108, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.11.007.

[14] S. ADU-AMANKWAH, L. BLACK, J. SKOCEK, M. BEN HAHA, AND M. ZAJAC, Effect of sulfate additions on hydration and performance of ternary slag-limestone composite cements, **Construction and Building Materials**, vol. 164, pp. 451–462, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.165.

[15] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, C563 − 16 Standard Guide for Approximation of Optimum SO 3 in Hydraulic Cement Using Compressive Strength 1, 2018. doi: 10.1520/C0563-16.

[16] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica, Rio de Janeiro, 2017.

[17] X. LI *ET AL.*, Reactivity tests for supplementary cementitious materials: RILEM TC 267-TRM phase 1, **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, vol. 51, no. 6, Dec. 2018, doi: 10.1617/s11527-018-1269-x.

[18] ASTM, **C1679-17** Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry. West Conshohocken: ASTM International, 2017. doi: 10.1520/E1269-11R18.

[19] C. MOREIRA AND J. H. S. RÊGO, Effect of Gypsum Content on the Compressive Strength of LC3 Cement, in *RILEM Bookseries*, vol. 22, Springer Netherlands, 2020, pp. 133–139. doi: 10.1007/978-3-030-22034-1_15.

[20] F. ZUNINO AND K. SCRIVENER, The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements, **Cement and Concrete Research**, vol. 126, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105918.