

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS POZOLÂNICOS NA CONSISTÊNCIA E TEMPO DE PEGA DE PASTAS DE LC³

Evaluation of the addition of different pozzolanic materials on the consistency and setting time of LC³ pastes

Rafael Matheus Neckel

UTFPR/UNIOESTE | Toledo, Paraná | neckel@alunos.utfpr.edu.br

Julian Schrammel

UNIOESTE | Toledo, Paraná | julian.schrammel@unioeste.br

Carlos Eduardo Tino Balestra

UTFPR/UNIOESTE | Toledo, Paraná | carlosbalestra@utfpr.edu.br

Camilly Boffo Arantes

UTFPR | Toledo, Paraná | camillyboffo@alunos.utfpr.edu.br

Resumo

A indústria cimentícia é responsável por cerca de 5 a 10% das emissões globais de dióxido de carbono (CO₂) devido à queima de combustíveis para atingir as altas temperaturas na qual o clínquer é produzido e à decarbonatação do calcário. Assim, o cimento à base de calcário e argila calcinada (LC³) é um aglomerante com baixa emissão de CO₂, pois possui uma redução de 50% do teor de clínquer. Deste modo, o presente trabalho visa analisar a consistência e o tempo de pega de pastas de cimento LC³ com diferentes materiais cimentícios suplementares com propriedades pozolânicas, como sílica ativa, cinza volante e cinza do bagaço de cana. As pastas de LC³ apresentaram maior relação água/cimento e maior tempo de pega inicial do que a pasta de cimento Portland, mas não apresentando variações significativas entre as diferentes adições ou em relação à pasta de LC³ sem adições.

Palavras-chave: Chapelle modificado; Cimentos de baixo impacto; Materiais cimentícios suplementares.

ABSTRACT

The cement industry is responsible for about 5 to 10% of global carbon dioxide (CO₂) emissions due to the burning of fuels to reach the high temperatures at which clinker is produced and the decarbonation of limestone. Thus, limestone calcined clay cement (LC³) is a low CO₂ emission binder because it has a 50% reduction in clinker content. Therefore, this work aims to analyze the consistency and setting time of LC³ cement pastes with different supplementary cementitious materials with pozzolanic properties, such as silica fume, fly ash, and sugarcane bagasse ash. The LC³ pastes presented a higher water/binder ratio and longer initial setting time than the Portland cement paste not presenting significant variations among the different additions or in relation to the LC³ paste without additions.

Keywords: Low carbon cements; Modified Chapelle; Supplementary cementitious materials.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e o desenvolvimento urbano têm impulsionado a produção global de cimento, que em 2017 atingiu cerca de 4.100 milhões de toneladas, com a China e o Brasil como os principais produtores mundial e da América Latina, respectivamente. A indústria cimenteira é responsável por 5% a 10% das emissões globais de CO₂, sendo que cerca de 40% dessas emissões são provenientes da queima de combustíveis para a fabricação de clínquer e os 60% restantes da descarbonatação do calcário (QUEIROZ FILHO; AMORIM NETO, 2018; SCHNEIDER, 2019; BALESTRA et al., 2023). Embora existam alternativas para reduzir essas emissões, como a eficiência energética e o uso de combustíveis alternativos, a substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares (MCS), que aproveitam subprodutos de outras atividades e matérias-primas alternativas, é a que pode gerar impactos mais significativos, pois contribuem para reduzir as emissões de CO₂ em 0,81 a 0,64 kg por kg de cimento. Atualmente, os MCSs mais utilizados são escória de alto forno e cinza volante, mas a expectativa de redução na disponibilidade desses resíduos no futuro indica a necessidade de buscar outras soluções, como ampliar o uso de filer calcário e argilas calcinadas (SCRIVENER, 2014; SCRIVENER; LAFFELY; FAVIER, 2014; SNIC, 2019; NAIR et al., 2020).

Nesse contexto, o *Limestone calcined clay cement* (LC³), cimento de calcário e argila calcinada em tradução livre, é uma alternativa promissora ao cimento Portland, produzido através da mistura ternária de clínquer, filer calcário e argila calcinada. A composição mais comum do LC³ inclui 50% de clínquer, 30% de argila calcinada, 15% de calcário e 5% de gesso, mas várias combinações estão sendo estudadas. A produção do LC³ é viável devido à abundância de argila e calcário e ao processo de produção simples que aproveita a infraestrutura existente da indústria cimentícia (KRISHNAN; BISHNOI, 2020; LI; YE, 2021; SHARMA et al., 2021). Apesar dos avanços nas pesquisas com o LC³, ainda há necessidade de estudos sobre a incorporação de outros resíduos no LC³ para formar misturas quaternárias. Na literatura pesquisada, apenas os trabalhos de Dixit et al. (2021), Wang et al. (2021a) e Balestra et al. (2023) apresentam dados sobre esta incorporação. Sendo assim, o presente trabalho visa analisar a influência de diferentes resíduos pozolânicos na consistência e no tempo de pega de pastas de cimento produzidas com LC³.

2 METODOLOGIA

O programa experimental consiste na análise de pastas de LC³ com diferentes resíduos pozolânicos (sílica ativa (SA), cinza volante (CV) e cinza do bagaço de cana (CBC), em comparação com uma pasta de cimento do tipo CP V-ARI. Na Tabela 1 são descritos os tipos de pasta e misturas utilizadas.

Tabela 1: Identificação e porcentagem de MCSs em massa.

Tipo de Pasta	Cimento Portland (%)	Argila Calcinada (%)	Filer Calcário (%)	MCS (%)		
				Sílica Ativa	Cinza Volante	Cinza do Bagaço de Cana
CP V-ARI	100	-	-	-	-	-
LC ³	55	30	15	-	-	-
LC ³ SA	45	30	15	10	-	-
LC ³ CV	45	30	15	-	10	-
LC ³ CBC	45	30	15	-	-	10

Fonte: Autoria própria (2023).

2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ADIÇÕES

A dimensão dos materiais foi mensurada utilizando um analisador de distribuição de tamanho de partícula por espalhamento de laser Horiba modelo LA-960, que verifica a medida em que 50% das partículas são mais fina, representada por D50. O tamanho das partículas é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Granulometria dos materiais.

Material	CP V-ARI	Metacaulim	Filer Calcário	Sílica Ativa	Cinza Volante	Cinza do Bagaço de Cana
D50 (µm)	13,96	22,75	17,05	173,09	52,77	237,15

Fonte: Autoria própria (2023).

Devido à variedade dos tipos de resíduos, bem como suas diferentes origens, é preciso verificar a pozzolanicidade dos MCSs utilizados. Para tanto, foi utilizado o método Chapelle modificado, normatizado pela NBR 15895 (ABNT, 2010). O ensaio consiste em colocar 2,0000 g de CaO, 1,0000 g do material pozzolânico em um Erlenmeyer com 250,0 mL de água destilada sob agitação e aquecimento por cerca de 16 horas a $90 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. O índice de atividade pozzolânica corresponde ao teor de hidróxido de cálcio fixado, em miligramas de Ca(OH)_2 por grama de material, sendo calculado pela Equação 1.

$$I_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{28 \cdot (V_3 - V_2) \cdot F_c}{m_2} \cdot 1,32 \quad (1)$$

A referida norma não estabelece um limite mínimo para considerar o material com propriedades para reação pozzolânica. Nesse sentido, a norma francesa NF P18-513 (AFNOR, 2010) considera como pozzolânico o material que apresentar fixação mínima de 700 mg de Ca(OH)_2 . Já Raverdy et al. (1980), considera fixação superior a 330 mg de hidróxido de cálcio. Os resultados do ensaio Chapelle modificado são expostos na Tabela 3.

Tabela 3: Índice de atividade pozzolânica das adições.

Amostra	Metacaulim	Sílica Ativa	Cinza Volante	Cinza do Bagaço de Cana	Cinza do Bagaço de Cana calcinada
1	274,6750	1040,0195	466,9466	20,9365	165,7675
2	744,4894	1047,4152	200,6483	104,6824	261,0151
3	533,6278	1088,0916	185,8540	195,1279	235,3715
Média	517,5974	1058,5088	284,4830	106,9156	220,7180
Desvio Padrão	235,3171	25,8849	158,1912	87,1172	49,2856

Fonte: Autoria própria (2023).

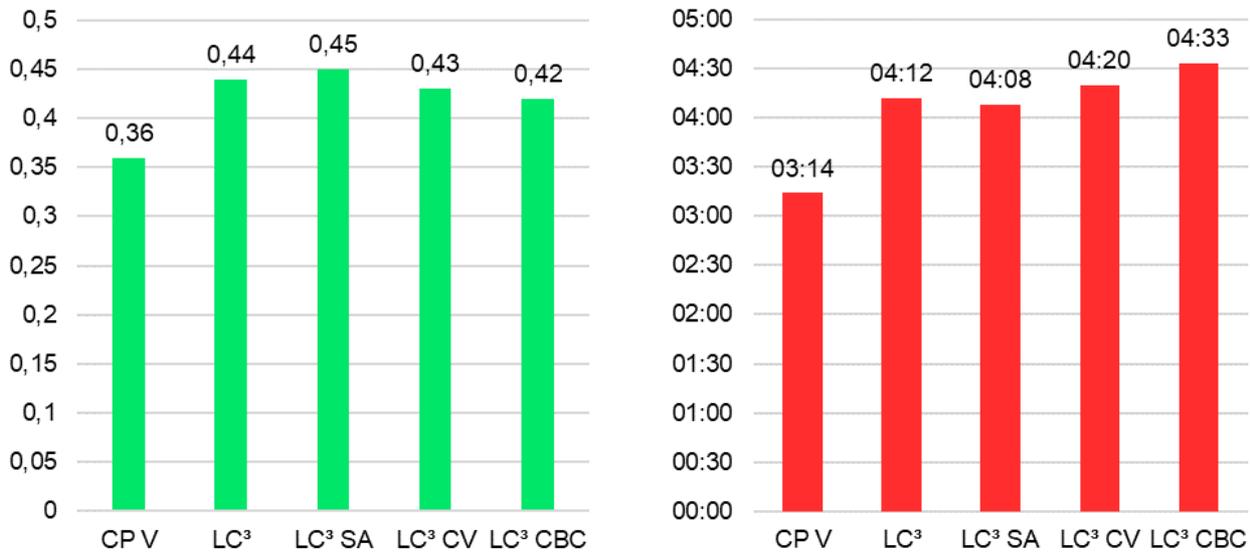
Deste modo, verifica-se pela Tabela 3, que a sílica ativa é altamente reativa, tanto para os parâmetros de Raverdy et al. (1980) como da NF P18-513 (2012), sendo superior aos valores mínimos em 220,76% e 51,22%, respectivamente. Já o metacaulim possui reatividade pozzolânica para os padrões de Raverdy et al. (1980), contendo pozzolanicidade superior ao teor mínimo de Ca(OH)_2 em 56,85%, mas possui apenas 73,94% do valor mínimo estabelecido pela norma francesa. As cinzas volante e do bagaço de cana analisadas não atingiram índice de atividade pozzolânica conforme nenhum dos valores mínimos considerados. As propriedades da cinza do bagaço de cana são afetadas por sua contaminação por minerais do solo, como quartzo e carbono que, quando associada às condições variáveis de queima, impactam a qualidade do resíduo. Um processo seletivo de moagem e classificação pode reduzir o teor de quartzo e, conseqüentemente, aumentar a atividade pozzolânica da CBC. Outro fator é alto teor de carbono, que pode ser contornado mediante queima controlada ou recalcação (CORDEIRO et al., 2018). Isto pode ser notado na amostra analisada, pois, apesar de não apresentar reatividade, houve uma melhoria de 106,44% nas propriedades da CBC quando submetida ao tratamento térmico a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e atmosfera aberta, ou seja, com circulação de ar, em relação à cinza não calcinada.

2.2 CONSISTÊNCIA E TEMPO DE PEGA

A consistência normal e tempo de pega das pastas de cimento foram determinadas conforme os procedimentos descritos na NBR 9997 (ABNT, 2015). O ensaio de consistência normal visa determinar o percentual de água necessário para preparar uma pasta de cimento padrão, obtendo-se esta condição quando a sonda do aparelho de Vicat penetra até um ponto $10 \pm 1 \text{ mm}$ do fundo do molde, em 30 segundos. Já o ensaio de tempo de pega registra o tempo decorrido (expresso em horas e minutos) entre o contato do cimento com a água e a penetração de 25 mm da agulha do aparelho de Vicat (tempo de início de pega).

3 RESULTADOS E ANÁLISES

Os resultados dos ensaios de consistência normal e tempo de pega são apresentados na Figura 1.

Figura 1: Resultados dos ensaios de: a) consistência normal; b) início do tempo de pega

Fonte: Autoria própria (2023).

Pode-se observar pela Figura 1 que a pasta de cimento Portland (CP V-ARI) demanda menor relação água/cimento, visto que as pastas de LC³ (com ou sem adição de MCS) possuem maior superfície específica devido à quantidade e tamanho de partículas das misturas.

Verifica-se também que as misturas LC³ apresentaram tempos de pega iniciais maiores em comparação à pasta de cimento Portland. Entretanto, entre as misturas LC³, as diferenças nos tempos de pega inicial foram inferiores 25 minutos. Além disso, dada a presença de materiais pozolânicos nas pastas LC³, esperava-se um período de indução mais longo, uma vez que, de acordo com Wang et al. (2021b), nas primeiras horas as reações pozolânicas do LC³ são mais lentas, em função da necessidade da formação da portlandita, não podendo formar hidratos abundantes para promover o endurecimento da pasta.

Conforme Shah et al. (2020), Zunino e Scrivener (2019) e Sharma et al. (2021), após o período de indução, há uma liberação rápida do fluxo de calor devido às fases silicato presentes no clínquer, com o pico de alumina sendo mais alto. Considerando a menor quantidade de clínquer e a presença de vários materiais concorrentes nas pastas LC³ para reações pozolânicas, juntamente com uma maior quantidade de água necessária nas misturas LC³, o aumento no tempo de pega inicial observado foi um comportamento esperado. Esses resultados são consistentes com os achados de Ez-Zaki et al. (2021) e Abdulqader et al. (2023), que também observaram tempos de pega iniciais mais longos nas pastas de LC³. De qualquer forma, apesar de os MCSs apresentarem tempos de pega iniciais diferentes, todos eles apresentaram mais de 1 hora, o que é o tempo aceitável de acordo com a NBR 9997 (ABNT, 2015), apesar da referida norma ser para cimento Portland. As propriedades mecânicas de concretos moldados com as mesmas misturas foram publicadas por Balestra et al. (2023), sendo que a resistência à compressão variou entre 21 e 32 MPa.

4 CONCLUSÃO

O presente artigo teve como objetivo analisar a influência de diferentes resíduos pozolânicos na consistência e no tempo de pega de pastas de cimento produzidas com LC³. Os resíduos pozolânicos utilizados foram sílica ativa, cinza volante e cinza do bagaço de cana, sendo que apenas a sílica ativa apresentou alta atividade pozolânica pelo método Chapelle modificado. O metacaulim apresentou reatividade intermediária, enquanto as cinzas volante e do bagaço de cana não atingiram os valores mínimos considerados. Os resultados dos ensaios de consistência e tempo de pega mostraram que as pastas de LC³ apresentaram maior relação água/cimento e maior tempo de pega inicial do que a pasta de cimento Portland, mas não apresentaram variações significativas entre as diferentes adições ou em relação à pasta de LC³ sem adições.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Toledo (UTFPR-TD) e à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) pelo apoio técnico. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

- ABDULQADER, M. et al. Physicochemical properties of limestone calcined clay cement (LC3) concrete made using Saudi clays. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 25, p. 2769–2783, 1 jul. 2023. ISSN: 2238-7854. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785423013625?via%3Dihub>>. Acesso em: 27 ago. 2023. doi:10.1016/j.jmrt.2023.06.114.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 9997**: Cimento aluminoso — Determinação da consistência normal e dos tempos de pega. Rio de Janeiro: ABNT, 2015. 5 p.
- ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION. **NF P18-513**: Addition pour béton hydraulique - Métakaolin - Spécifications et critères de conformité. La Plaine Saint-Denis: AFNOR, 2012. 19 p.
- BALESTRA, C. E. T. et al. Contribution to low-carbon cement studies: Effects of silica fume, fly ash, sugarcane bagasse ash and acai stone ash incorporation in quaternary blended limestone-calcined clay cement concretes. **Environmental Development**, v. 45, p. 100792, mar. 2023. ISSN: 2211-4645. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221146452200094X?via%3Dihub>>. Acesso em: 27 ago. 2023. doi: 10.1016/j.envdev.2022.100792.
- CORDEIRO, G. C. et al. Long-Term Compressive Behavior of Concretes with Sugarcane Bagasse Ash as a Supplementary Cementitious Material. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 46, n. 2, p. 20160316, 1 mar. 2018. ISSN: 0090-3973. Disponível em: <<https://www.astm.org/jte20160316.html>>. Acesso em: 25 set. 2023. doi: 10.1520/JTE20160316.
- DIXIT, A. et al. Quaternary blended limestone-calcined clay cement concrete incorporating fly ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 123, p. 104174, out. 2021. ISSN: 0958-9465. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946521002420?via%3Dihub>>. Acesso em: 27 ago. 2023. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104174.
- EZ-ZAKI, H. et al. A Fresh View on Limestone Calcined Clay Cement (LC3) Pastes. **Materials**, v. 14, n. 11, p. 3037, 3 jun. 2021. ISSN: 1996-1944. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/14/11/3037>>. Acesso em: 27 ago. 2023. doi: 10.3390/ma14113037.
- KRISHNAN, S.; BISHNOI, S. A numerical approach for designing composite cements with calcined clay and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 138, p. 106232, dez. 2020. ISSN: 0008-8846. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884620306608?via%3Dihub>>. Acesso em: 27 ago. 2023. doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106232.
- LI, R.; YE, H. Influence of Alkalis on Natural Carbonation of Limestone Calcined Clay Cement Pastes. **Sustainability**, v. 13, n. 22, p. 12833, 19 nov. 2021. ISSN: 2071-1050. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2071-1050/13/22/12833>>. Acesso em: 27 ago. 2023. doi: 10.3390/su132212833.
- NAIR, N. et al. A study on fresh properties of limestone calcined clay blended cementitious systems. **Construction and Building Materials**, v. 254, p. 119326, set. 2020. ISSN: 0950-0618. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820313313?via%3Dihub>>. Acesso em: 27 ago. 2023. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119326.
- QUEIROZ FILHO, A. A.; AMORIM NETO, A. A. Cimento. In: AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Sumário Mineral Brasileiro 2018**. v. 38. Brasília: ANM, 2018. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018/cimento>>. Acesso em: 27 ago. 2023.
- RAVERDY M. et al. Appréciation de l'Activité Pouzzolanique de Constituents Secondaires. In: CONGRÉS INTERNATIONAL DE LA CHIMIE DES CIMENTS, 7., Paris, 1980. Anais [...] Paris, 1980. v. 3, p. 36-41.
- SCHNEIDER, M. The cement industry on the way to a low-carbon future. **Cement and Concrete Research**, v. 124, p. 105792, out. 2019. ISSN: 0008-8846. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884619301632?via%3Dihub>>. Acesso em: 27 ago. 2023. doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105792.
- SCRIVENER, K. L. Options for the future of cement. **The Indian Concrete Journal**, v. 88, n. 7, p. 11–21, jul. 2014.
- SCRIVENER, K.; LAFFELY, J. D.; FAVIER, A. Limestone calcined clay cement. In: **Cement Plant Environmental Handbook**. 2. ed. Dorking: Tradeship Publications, 2014. p. 159–161.

SHAH, V. et al. Influence of cement replacement by limestone calcined clay pozzolan on the engineering properties of mortar and concrete. **Advances in Cement Research**, v. 32, n. 3, p. 101–111, mar. 2020. ISSN: 0951-7197. Disponível em: <<https://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1680/jadcr.18.00073>>. Acesso em: 27 ago. 2023. doi:10.1680/jadcr.18.00073.

SHARMA, M. et al. Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. **Cement and Concrete Research**, v. 149, p. 106564, nov. 2021. ISSN: 0008-8846. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884621002131?via%3Dihub>>. Acesso em: 27 ago. 2023. doi: 10.1016/j.cemconres.2021.106564

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. **ROADMAP tecnológico do cimento**: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050. Rio de Janeiro: SNIC, 2019. 66 p.

WANG, H. et al. Synergistic effects of supplementary cementitious materials in limestone and calcined clay-replaced slag cement. **Construction and Building Materials**, v. 282, p. 122648, maio 2021a. ISSN: 0950-0618. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821004086?via%3Dihub>>. Acesso em: 27 ago. 2023. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122648.

WANG, L. et al. On the use of limestone calcined clay cement (LC3) in high-strength strain-hardening cement-based composites (HS-SHCC). **Cement and Concrete Research**, v. 144, p. 106421, 1 jun. 2021b. ISSN: 0008-8846. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884621000703?via%3Dihub>>. Acesso em: 27 ago. 2023. doi: 10.1016/j.cemconres.2021.106421.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 126, p. 105918, 1 dez. 2019. ISSN: 0008-8846. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884619310312?via%3Dihub>>. Acesso em: 27 ago. 2023. doi:10.1016/J.CEMCONRES.2019.105918.