SBCC 2025
II Simpósio Brasileiro de Ciência do Cimento

AVALIAÇÃO DO USO DE SEMENTES DE C-S-H NA ACELERAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DE CIMENTO COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL POR ARGILA CALCINADA

Evaluation of C-S-H Seeds for Hydration Acceleration in Cement Partially Replaced by Calcined Clay

Thainá Faria Oliveira
Circlua | Belo Horizonte, Minas Gerais | thaina.oliveira@circlua.com.br

Sarah Danieli
Circlua | Belo Horizonte, Minas Gerais | sarah.danieli@circlua.com.br

Bruna L. F. Brito
Circlua | Belo Horizonte, Minas Gerais | bruna.brito@circlua.com.br

Filipe Soares Faria
Circlua | Belo Horizonte, Minas Gerais | filipe.faria@circlua.com.br

Márlon Augusto Longhi
Circlua | Belo Horizonte, Minas Gerais | marlon.longhi@circlua.com.br

Resumo

Materiais cimentícios suplementares (MCS), como argilas calcinadas, têm sido incorporados ao cimento para reduzir o consumo de clínquer, porém estas adições prejudicam a resistência inicial. Como solução proposta para este problema, este estudo avaliou o uso de sementes de C-S-H produzidas por precipitação a partir de silicato de sódio e hidróxido de cálcio, como aceleradores de hidratação em cimentos com substituição parcial por argila calcinada. A caracterização do MCS, oriundo de rejeitos de mineração, mostrou predominância de caulinita, hematita e goetita. As sementes de C-S-H, preparadas com controle de pH e proteção atmosférica, foram analisadas por termogravimetria e DRX. Testes de calorimetria e resistência à compressão demonstraram aceleração da hidratação dos silicatos, evidenciada pelo adiantamento do pico de hidratação e maior taxa de precipitação de C-S-H. Contudo, o calor acumulado total e a resistência à compressão em 1 e 3 dias permaneceram similares ao cimento de referência. Apesar do efeito positivo na cinética da hidratação, o desempenho mecânico não foi aprimorado, sugerindo a necessidade de aditivos complementares para incrementar o calor total de hidratação.

Palavras-chave: Materiais cimentícios suplementares; Sementes de C-S-H; Argila calcinada; Aceleração da hidratação.

ABSTRACT

Supplementary cementitious materials (SCMs), such as calcined clays, have been incorporated into cement to reduce clinker consumption; however, they compromise early strength. As a solution to this problem, this study evaluated the use of C-S-H seeds, produced by precipitation from sodium silicate and calcium hydroxide, as hydration accelerators in cement partially replaced with calcined clay. The characterization of the SCM, derived from mining waste, revealed the predominance of kaolinite, hematite, and goethite. The C-S-H seeds, prepared under controlled pH and atmospheric protection, were analyzed by thermogravimetry and XRD. Calorimetry and compressive strength tests showed accelerated silicate hydration, evidenced by the earlier hydration peak and increased C-S-H precipitation rate. However, the total accumulated heat and compressive strength at 1 and 3 days remained similar to the reference cement. Despite the positive effect on hydration kinetics, mechanical performance was not enhanced, suggesting the need for complementary additives to increase the total hydration heat.

Keywords: Supplementary cementitious materials; C-S-H seeds; Calcined clay; Hydration enhancement.

1 INTRODUÇÃO

Estudos vêm se dedicando para reduzir o impacto ambiental da produção de clínquer através da substituição parcial de cimento por materiais cimentícios suplementares (MCS), como por exemplo, argila calcinada (Sharma et al., 2021). A inserção de MCS, contudo, geralmente prejudica a resistência à compressão nas

idades iniciais de 1 e 3 dias, e por isso, soluções com objetivo de acelerar a hidratação vêm sendo desenvolvidas (ZHANG; YANG; WANG, 2023a; ZHOU; WU; CHEN, 2023). Uma dessas soluções é o uso de sementes de C-S-H que agem como pontos de nucleação para aceleração do processo de reação e crescimento de cristais maiores, tipicamente do mesmo material. Este conceito foi recentemente aplicado na ciência do cimento para acelerar a hidratação do cimento, especialmente da alita (C_3S) (ZHANG; YANG; WANG, 2023a). Além do benefício nas idades iniciais, a adição de C-S-H leva a uma distribuição mais homogênea dos produtos de C-S-H, o que pode reduzir a porosidade (VALENTINI *et al.*, 2018). Desta forma, o presente estudo tem como objetivo produzir e avaliar o potencial de aceleração da hidratação nas idades iniciais do cimento substituído parcialmente por argila calcinada, através do uso de sementes de C-S-H.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR E CIMENTO

A matéria-prima do MCS utilizado neste trabalho é um estéril de mineração e sua caracterização é apresentada na Tabela 1. A maior quantidade de alumínio está na forma de caulinita e o ferro na forma de hematita e goetita. As fases minoritárias presentes não apresentam níveis fora da faixa apropriada para uso como argila calcinada. A matéria-prima foi recebida, seca em estufa a 100°C por 24 horas, britada em triturador e moída para facilitar a calcinação. A calcinação ocorreu em forno mufla por 3 horas a uma temperatura de 800°C. A moagem foi realizada em moinho de bolas de laboratório até a obtenção do tamanho de partícula inferior a 20% retido na peneira 45 µm. O cimento utilizado foi o CPV ARI e sua caracterização básica também é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização química, física e mineralógica dos materiais

Método	Parâmetros	CP V ARI (%)	MCS (%)
FRX	MgO	0,21	0,21
	Al_2O_3	4,55	21,63
	SiO_2	18,64	53,13
	P_2O_5	0,23	0,62
	SO_3	3,31	-
	CaO	63,51	0,08
	TiO_2	0,27	3,04
	Mn_2O_3	0,08	0,10
	Fe_2O_3	2,91	21,29
	Perda ao fogo	4,94	2,23
TGA	Caulinita SCM cru	-	47,03
	Caulinita SCM calcinado	-	9,48
DRX	Quartzo	-	33
	Goetita e hematita	-	15
	Anatásio	-	5
	C_3S	55,17	-
	C_2S	21,96	-
	$CaCO_3$	9,6	-
	C_3A	1,88	-
	C_4AF	9,14	-
Granulometria à laser	D10 (µm)	1,5	0,9
	D50 (µm)	9,7	7,9
	D90 (µm)	25,4	37,5
	D médio (µm)	12,4	14,5
	Retido 45µm	1,2	5

Fonte: Autores

2.2 SEMENTES DE C-S-H

Para obtenção das sementes de C-S-H foi utilizado o método de precipitação, que é relativamente rápido pois os materiais usados para a reação são geralmente silicato de sódio (Na_2SiO_3) e hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e a combinação desses materiais precursores com água resulta na precipitação quase imediata de produtos C-S-H (JOHN; MATSCHEI; STEPHAN, 2018). Superplastificantes são usados para controlar o tamanho dos precipitados e ajudar a dispersar as partículas C-S-H na solução. Neste estudo a preparação do C-S-H procedeu-se com os seguintes passos adaptados do estudo de Zou et al. (2021):

- Fervura de água deionizada e posterior esfriamento em temperatura ambiente.
- Preparação da mistura com superplastificante à base de éteres policarboxilatos (PCE), com 4% de teor de sólidos e ajuste do pH para 11.5 com solução de NaOH.
- Preparação de soluções com 244 g/L de silicato de sódio e outra com 103,82 g/L de hidróxido de cálcio.
- Mistura lenta e simultânea de 20 mL das duas soluções em 100 mL de solução PCE, mexendo constantemente e ajustando o pH para 11,5 com solução HCl.
- Manutenção da solução em temperatura ambiente e agitação constantemente por 24h sobre proteção de atmosfera. Nesse estudo foi utilizado um dessecador à vácuo sobre um agitador magnético.
- Após 24h as sementes de C-S-H foram obtidas e o teor total de sólidos medido por secagem de 2g a 60°C por 24h. O teor de sólidos de sementes C-S-H foi calculado subtraindo o teor de sólidos PCE e silicato de sódio. Também foi avaliada a formação de C-S-H por TGA e DRX.

2.3 TESTES E FORMULAÇÕES

O estudo contou com 4 formulações (Tabela 2). Para avaliação da influência das sementes de C-S-H foram realizados testes de resistência à compressão do cimento nas idades de 1 e 3 dias (ABNT, 2019) e calorimetria utilizando uma relação a/c de 0,5 por 72 horas. Na preparação das argamassas e pastas a suspensão de C-S-H foi adicionada à água no início da mistura, descontando a água da suspensão da água total.

Tabela 2: Formulações utilizadas

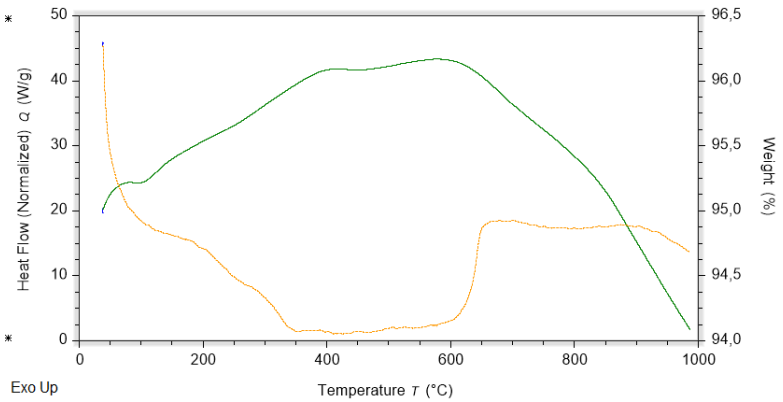
Identificação	Teor C-S-H	Resistência à compressão (ABNT NBR 7215)			Calorimetria		
		Solução CSH (g)	MCS (g)	CPV ARI (g)	Solução CSH (g)	MCS (g)	CPV ARI (g)
100% CPV	0%	-	-	624	-	-	50
REF	0%	-	187.2	436.8	-	15	35
0,5% C-S-H	0.5%	3.43	187.2	436.8	0.25	15	35
1% C-S-H	1.0%	6.86	187.2	436.8	0.50	15	35

Fonte: Autores

3 RESULTADOS

A termogravimetria do C-S-H produzido (Figura 1) mostra uma perda de massa significativa entre 43 e 350°C, associada à perda de água livre e água de ligação do C-S-H. Em 600°C ocorre um ganho de massa, possivelmente relacionado à transformação do silicato de sódio remanescente no C-S-H produzido, de 9,1%.

Figura 1: Termogravimetria do C-S-H produzido em laranja e curva de fluxo de calor em verde

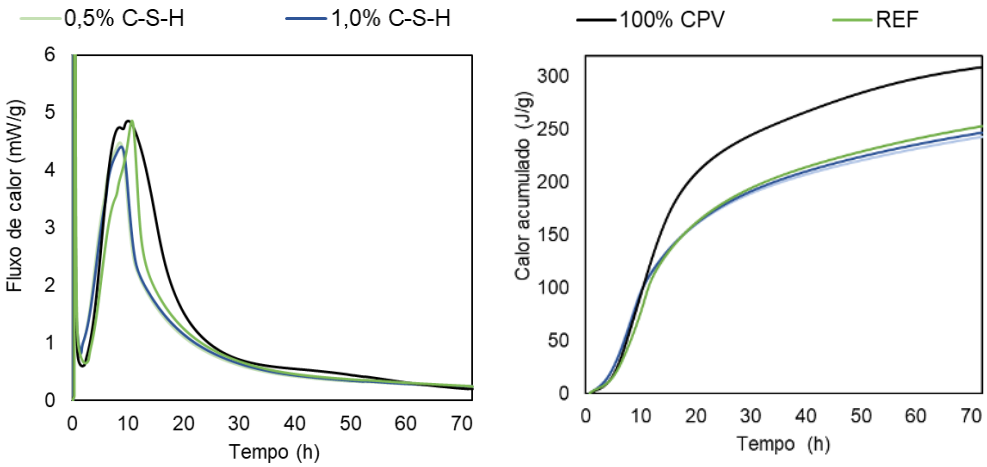


Fonte: Autores

O fluxo de calor das misturas (Figura 2) evidencia uma maior taxa de hidratação das formulações com semente de C-S-H durante o período de aceleração, e adiantamento do pico de silicato em comparação com a referência, indicando que a precipitação de hidratos de C-S-H foi promovida pela adição de sementes de C-S-H. Não houve diferença significativa nos efeitos entre 0,5% e 1,0% de C-S-H no fluxo de calor e as curvas estão sobrepostas. O calor acumulado de ambas as formulações foi similar à referência e não houve alteração na resistência à compressão de 1 e 3 dias com o uso de C-S-H (Figura 3). Isto pode ser associado à baixa reatividade do C-S-H produzido em laboratório, cuja formação é difícil de ser controlada e avaliada por métodos convencionais, e também à necessidade de ajuste de sulfato devido à presença de argila calcinada. Sendo assim a utilização conjunta de outros compostos como o $CaSO_4$, que é capaz de contribuir para o calor

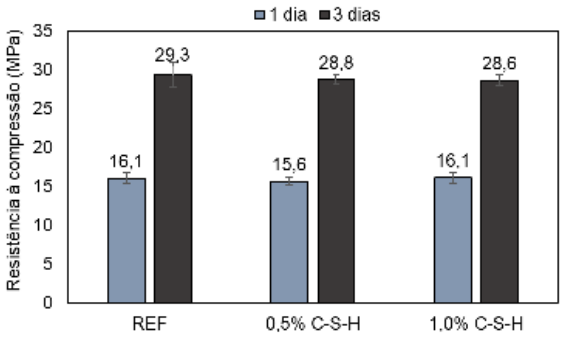
total de hidratação através do ajuste de sulfatos ou de aceleradores inorgânicos, com o Na_2SO_4, que demonstrou uma boa sinergia em estudos prévios (ZHANG; YANG; WANG, 2023b), pode ampliar os efeitos cinéticos e também melhorar a resistência inicial do sistema.

Figura 2: Resultados de calorimetria das formulações



Fonte: Autores

Figura 3: Resultados de resistência à compressão nas idades iniciais das formulações



Fonte: Autores

4 CONCLUSÕES

As sementes de C-S-H produzidas em laboratório contribuíram para aceleração do pico de hidratação relacionado aos silicatos na análise do fluxo de calor por calorimetria. No entanto, o calor acumulado total e a resistência à compressão inicial não foram melhorados. Dessa forma, conclui-se que é necessário aprimoramento do método de produção das sementes de C-S-H e da combinação com fonte de sulfato ou aceleradores inorgânicos para obter um aprimoramento de desempenho mecânico.

REFERÊNCIAS

ABNT. *Cimento Portland-Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos*. . [S.l: s.n.], 2019. Disponível em: <www.abnt.org.br>.

JOHN, Elisabeth; MATSCHEI, Thomas; STEPHAN, Dietmar. Nucleation seeding with calcium silicate hydrate – A review. *Cement and Concrete Research*, v. 113, p. 74–85, nov. 2018.

SHARMA, Meenakshi *et al.* Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. *Cement and Concrete Research*, v. 149, p. 106564, nov. 2021.

VALENTINI, Luca *et al.* Use of nanocomposites as permeability reducing admixtures. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 101, n. 9, p. 4275–4284, 2 set. 2018.

ZHANG, Mai; YANG, Lu; WANG, Fazhou. Influence of C–S–H seed and sodium sulfate on the hydration and strength of limestone calcined clay cement. *Journal of Cleaner Production*, v. 408, p. 137022, jul. 2023a.

ZHANG, Mai; YANG, Lu; WANG, Fazhou. Influence of C–S–H seed and sodium sulfate on the hydration and strength of limestone calcined clay cement. *Journal of Cleaner Production*, v. 408, p. 137022, jul. 2023b.
ZHOU, Weijie; WU, Shuanglei; CHEN, Huxing. Early Strength-Promoting Mechanism of Inorganic Salts on Limestone-Calcined Clay Cement. *Sustainability*, v. 15, n. 6, p. 5286, 16 mar. 2023.
ZOU, Fubing *et al.* Novel C-A-S-H/PCE nanocomposites: Design, characterization and the effect on cement hydration. *Chemical Engineering Journal*, v. 412, p. 128569, maio 2021.