SBCC 2023
I Simpósio Brasileiro da Ciência do Cimento

CIMENTO SEM CLÍNQUER: UMA NOVA REALIDADE

Clinker-free cement: A new reality

Marcel Demarco de Souza Oliveira
Universidade de São Paulo | Lorena, São Paulo | marcel.demarco@usp.br

Sara de Carvalho Zago
Universidade de São Paulo | Lorena, São Paulo | saracarvalho@usp.br

Fernando Vernilli
Universidade de São Paulo | Lorena, São Paulo | fernando.vernilli@usp.br

Resumo

A busca por aglomerantes de menor impacto ambiental tem crescido, em especial, por aqueles com teores reduzidos de clínquer ou mesmo por formulações na qual ele não é empregado, em função da elevada emissão de CO_2 associada à sua produção. Neste contexto, a indústria siderúrgica, que gera uma quantidade significativa de resíduos e coprodutos, em especial os agregados siderúrgicos, como as escórias de alto-forno e de aciaria LD, pode ser uma fonte de matérias-primas para as cimenteiras. Por esta razão, em busca de uma alternativa de baixo impacto ambiental, neste trabalho, foi desenvolvido um cimento sem clínquer através da mistura de resíduos siderúrgicos e da construção civil. Os resultados deste estudo demonstraram a possibilidade de produzir um cimento isento de clínquer Portland, utilizando apenas resíduos sólidos, como escórias siderúrgicas de alto-forno e de aciaria LD e resíduo de gesso da construção civil, apresentando propriedades hidráulicas compatíveis aos cimentos nacionais CPIII-32 e CPII E-32, e ao cimento europeu CSS 32,5 N. As misturas cimentícias foram também caracterizados como resistentes ao ataque de sulfatos. Verificou-se que a escória de aciaria LD atuou como ativador alcalino, potencializando desta forma o processo de hidratação da mistura de escória de alto-forno e gesso.

Palavras-chave: Escória de alto-forno; Escória de aciaria LD; Cimento sem clínquer; Resíduos sólidos

ABSTRACT

The search for binders with a lower environmental impact has grown, especially for those with reduced clinker content or even for formulations not used due to the high CO_2 emissions associated with their production. In this context, the steel industry, which generates a significant amount of waste and co-products, especially steel aggregates, such as blast furnace slag and basic oxygen slag, can be a source of raw materials for cement plants. For this reason, in search of an innovative alternative with low environmental impact, in this work, a clinker-free cement was developed by mixing waste from steel and civil construction. The results of this study demonstrated the possibility of producing a Portland clinker-free cement, using only solid waste, through a mixture of steel slag from blast furnaces and basic oxygen slag and gypsum residue from civil construction, presenting hydraulic properties compatible with national cement CPIII-32 and CPII E-32, and the European cement CSS 32.5 N. The cement mixtures were also characterized as resistant to sulfate attack. It was found that the basic oxygen slag acted as an alkaline activator, thus enhancing the hydration process of the mixture of blast furnace slag and gypsum.

Keywords: Granulated blast-furnace slag; BOF slag; Clinker-free cement; Solid waste.

1 INTRODUÇÃO

Comprometidos com a mitigação dos impactos ambientais, observa-se uma busca crescente por misturas cimentícias alternativas ao cimento Portland (CP), que apresentem desempenho compatível ou superior ao ligante. O Cimento Supersulfatado (CSS) destaca-se pelo emprego de elevado teor de escória de alto-forno, que pode variar entre 70 e 90%, além de 10–20% de sulfato de cálcio e até 5% de ativador alcalino, para o qual podem ser usados hidróxidos alcalinos, clínquer ou CP (JUENGER *et al*., 2011).

A precipitação de cristais de etringita e C-S-H durante o processo de hidratação conferem ao CSS resistências mecânica e química, principalmente quanto ao ataque de sulfatos. No entanto, é necessário para a decomposição da escória de alto forno, que um ambiente de elevada alcalinidade seja alcançado, o que comumente se dá pelo emprego do clínquer ou cimento Portland, configurando uma desvantagem econômica e ambiental para o ligante (JUENGER *et al*., 2011; ZEPPER *et al*., 2023; AHMED *et al*., 2023).

Conhecidamente a escória de aciaria LD, resíduo siderúrgico gerado durante a obtenção do aço, é rica em óxido e hidróxido de cálcio, bem como apresenta em sua composição fases semelhantes à do clínquer Portland, tais como silicatos dicálcico e tricálcico (Ca_2SiO_4 e Ca_3SiO_5), além de ferroaluminato tetracálcico ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$), conferindo hidraulicidade à escória, ainda que menos significativamente comparado à escória de alto-forno e ao clínquer Portland. Estas características da escória de aciaria LD, permitem que o resíduo seja um possível substituto do ativador alcalino para a escória de alto forno, em formulações como a do CSS (CARVALHO *et al.,* 2017; ZEPPER *et al*., COSTA *et al*., 2021; 2023; AHMED *et al*., 2023).

Neste sentido, esta pesquisa propôs não apenas não utilizar o clínquer na produção de cimento, mas produzir misturas cimentícias, exclusivamente, a partir de resíduos industriais, compostas por escória de alto forno e resíduo hidratado de gesso, bem como, escória de aciaria LD como ativador alcalino das misturas, a fim de avaliar o desempenho mecânico e a durabilidade das misturas cimentícias sem clínquer em comparação as do CP e do CSS.

2 METODOLOGIA

As matérias-primas utilizadas correspondem a escória granulada de alto-forno (EAF) e escória de aciaria LD (EALD), geradas e coletadas na Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), e resíduos de gesso hidratado provenientes da construção civil. As análises das escórias e do resíduo de gesso realizadas por fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX) e grau de vitrificação são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Matérias primas e técnicas de análises empregadas.

Matéria-Prima	Beneficiamento	FRX	DRX	Grau De Vitrificação
EAF	Moagem até 2,36 mm	Pastilhas fundidas de tetraborato de lítio e metaborato de lítio/ Espectrômetro Panalytical, modelo Axios	Difratometro Rigaku, modelo Windmax 1000, radiação Kα do Cu com 40KV – 20 mA e varredura de 2°/min	Microscopia óptica de luz transmitida marca Zeiss, modelo AxioCam ERc 5S
EALD	Remoção de fração metálica e moagem até 2,36 mm			
Gesso Hidratado				-

Para avaliação da reatividade das escórias, foram moldadas argamassas de escórias com superfície específica de 350 m^2/Kg, utilizando solução de NaOH 20% como água de amassamento seguindo a NBR 7215sob condições de cura acelerada e sob condições normais. Para a cura acelerada, as pastas de escória foram mantidas em estufa a 55°C, durante 24 h. Para a cura normal, em sala climatizada a 23°C e umidade relativa ≥ 50% por 48 h. Após cura, foram obtidas as resistências à compressão das argamassas, em prensa modelo F-25EX-F-CPILOT, da marca Forney. A superfície específica, das escórias foi obtida em Permeabilítmetro de Blaine Automático marca ACMEL, modelo BSA 1.

Foram preparadas misturas cimentícias com EALD, em substituição a mistura EAF/gesso, conforme proporções apresentadas na Tabela 2. Todas as misturas foram caracterizadas através das análises exibidas na mesma Tabela.

Tabela 2: Formulações das misturas cimentícias produzidas e técnicas de análises empregadas.

Mistura	Escória Alto Forno + Gesso [% P]	Escória Aciaria LD [% P]
M0	100	0
M3	97	3
M6	94	6
M10	90	10

Técnicas de Caracterização	Norma	Condições de análise e Equipamentos
Permeabilidade ao ar	NBR NM 76	Permeabilímetro Blaine, marca Acmel, modelo BSA 1
Tempo de pega	. NBR NM 65	Agulha de Vicat, marca Soloteste
Expansões de Lê Chatelier	NBR 11582	Método a quente e a frio
Pozolanicidade	-	Método Fratini
Resistência à compressão	NBR 7215	Idade de cura: 1, 3, 7 e 28 dias. Prensa modelo F-25EX-F-CPILOT, da marca Forney
Avaliação da expansão linear percentual de barras	NBR 13583	Barras imersas em solução saturada de sulfato de sódio, a 40 °C, para medições nas idades de 7, 14, 21, 28, 35 e 42 dias, em extensômetro Solotest
Microscopia eletrônica de varredura	-	Pastas com relação água/cimento de 0,31, cura saturada com cal (3 g/L) por de 3, 7, 28 e 91 dias. FEI Company, modelo Quanta 3D FEG com detector de EDS EDAX

3 RESULTADOS E ANÁLISES

Como exibido na Tabela 3, os principais constituintes químicos da EAF correspondem ao SiO_2, CaO, Al_2O_3 e MgO, com teores que somam mais de 90% da composição, enquanto a EALD destaca-se pelos elevados teores de CaO e fases férricas, bem como os índices de basicidade quaternária - IB4 (NBR 16697), e ternária - IB3 (EN 15743) foram expressivamente elevados, demosntrando a elevada basicidade da EALD. A composição química do gesso consiste, basicamente, em CaO e SO_3, de modo que a pureza, calculada estequiometricamente, é superior a 95%.

Mineralogicamente, verificou-se como fase predominante no resíduo de gesso, a gipsita, comprovando ser um resíduo oriundo da hidratação das fases anidras ou hemidratadas, bem como, que o processo de beneficiamento não resultou na remoção de água, especialmente durante a moagem do cimento. A EALD consiste em um material cristalino, com a presença de belita (C_2S) e brownmillerita (C_4AF), e como é característico da escória, elevado percentual da fase wustita (FeO). Devido ao processo de granulação da escória de alto-forno, o material apresentou-se majoritariamente amorfo, com grau vítreo de 99%, obtido através do Método Rietiveld, não sendo possível a identificação relevante de picos cristalinos.

Tabela 3: Resultados das composições química, mineralógica, do grau de vitrificação e da reatividade por resistência à compressão.

Composição química	EALD	EAF	Gesso	Composição mineralógica	EALD	EAF	Gesso	EAF	EALD
PF [A]	0,44	0,38	-	Belita - βC_2S	33,3	-	-	Grau de vitrificação por microscopia	
Fe_{total}	21,2	0,89	-	Brownmillerita - C_4AF	24,2	-	-		
Fe_2O_3 [B]	10,4	< 0,01	-	Wustita - FeO	23,7	-	-	98,4	1,2
FeO [C]	17,5	1,02	-	Óxido de cálcio	5,6	-	-		
Fe^0 [D]	0,22	0,21	-	Calcita	5,5	0,1	-	Reatividade – Cura acelerada (MPa)	
CaO	42,9	40,4	29,6	Quartzo	3,4	0,8	-		
K_2O	0,14	0,4	-	Guelenita C_2AS	1,9	-	-	13,8	4,2
SiO_2	11,0	39,0	0,9	Dolomita	1,3	-	-		
Al_2O_3	4,07	9,89	-	Portlandita - CH	0,8	-	-		
MgO	8,03	6,81	-	Ferro metálico	0,3	-	-	Reatividade – Cura normal (MPa)	
SO_3	0,1	0,6	43,6	Gipsita	-	-	91,3		
IB4 > 1,0	4,3	1,6	-	Bassanita	-	-	0,4		
IB3 > 1,0	4,1	1,2	-	Anidrita	-	-	1,5	8,1	2,2
TO > 66,7	64,9	86,7	-	Fase vítrea (%)	-	99,1	-		

Notas: [A] ensaio realizado por gravimetria na temperatura de 750 °C; [B] Fe_2O_3 calculado por estequiometria; [C] - Determinação realizada por volumetria; [D] - Determinação realizada por espectrometria de absorção atômica.

Relativo a reatividade das escórias, Tabela 3, pode-se destacar: I) O grau de vitrificação das escórias, a partir da técnica de contagem por microscopia óptica de luz transmitida, corroboram os resultados de DRX, uma vez que a escória de alto forno apresentou grau cristalinidade predominantemente vítreo, superior a 98%, enquanto a escória de aciaria LD apresentou uma estrutura predominantemente cristalina, como consequência de sua composição química, principalmente em função do alto teor de óxidos alcalinos, e de resfriar lentamente após a saída do conversor; II) Observou-se um comportamento mecânico superior para a escória de alto-forno, para as condições de cura normal e acelerada, em comparação à escória de aciaria LD. Mas ainda que

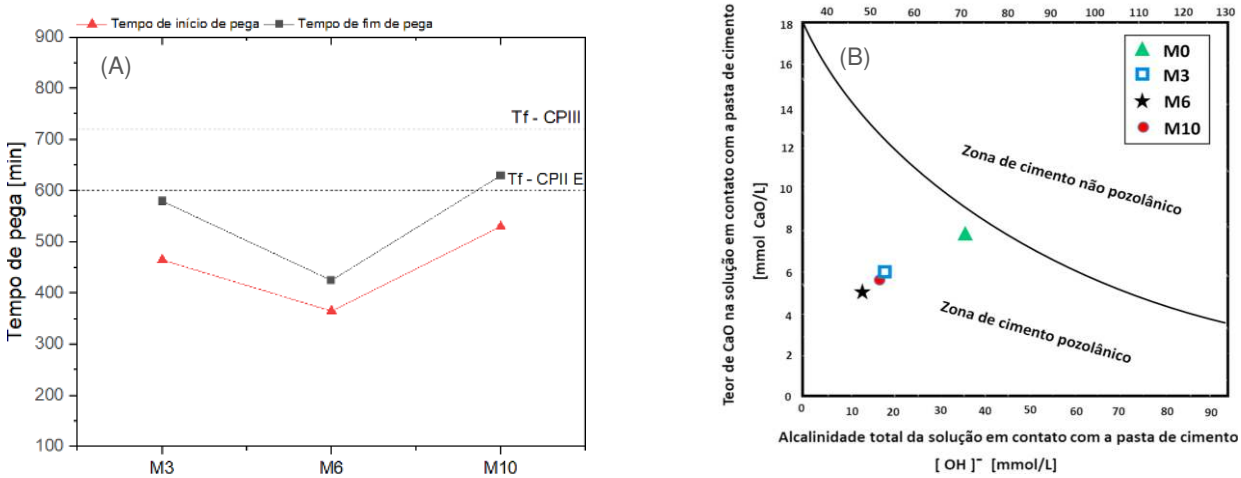
inferior, a argamassa composta por escória de aciaria demonstrou atividade hidráulica, principalmente em função das fases C_4AF e C_2S (KAJA *et al.*, 2021).

As misturas cimentícias foram produzidas com partículas com superfície específica de 550 m^2/Kg. Os resultados dos tempos de pega das misturas de cimento, Figura 1A, demonstram que devido à baixa velocidade de hidratação do M0 não foi possível caracterizá-lo. As demais formulações apresentaram um desempenho satisfatório, dentro dos limites normativos, referentes aos cimentos CPIIE e CPIII, com exceção do cimento M10, que apresentou tempo final de pega superior ao limite normativo do CPIIE.

Todo processo de hidratação destes cimentos é dependente das condições de decomposição da EAF, assim é imprescindível que haja um ambiente reacional alcalino pois a dissolução da escória ocorre por ataque hidroxílico, para permitir que os íons de alumínio, cálcio e silício dissolvidos reajam com o sulfato de cálcio para formar etringita e aluminatos e silicatos de cálcio hidratado (C-A-H e C-S-H). Deste modo, a velocidade de hidratação depende além da finura do cimento, da alcalinidade da solução e da composição química das misturas cimentícias (JUENGER *et al.*, 2011).

O resultado do ensaio da pozolanicidade (Figura 1B) determinou que todos os cimentos exibem comportamento pozolânico, pois há fixação do $Ca(OH)_2$ pela formação de C-S-H, reduzindo a alcalinidade total e o teor de CaO na solução, em destaque para os cimentos M3, M6 e M10, o que demonstra que as misturas com EALD tiveram maior disponibilidade de $Ca(OH)_2$ para reagir com a sílica da EAF.

Figura 1: Caracterização dos cimentos quanto ao (A) Tempo de pega e (B) Pozolanicidade.



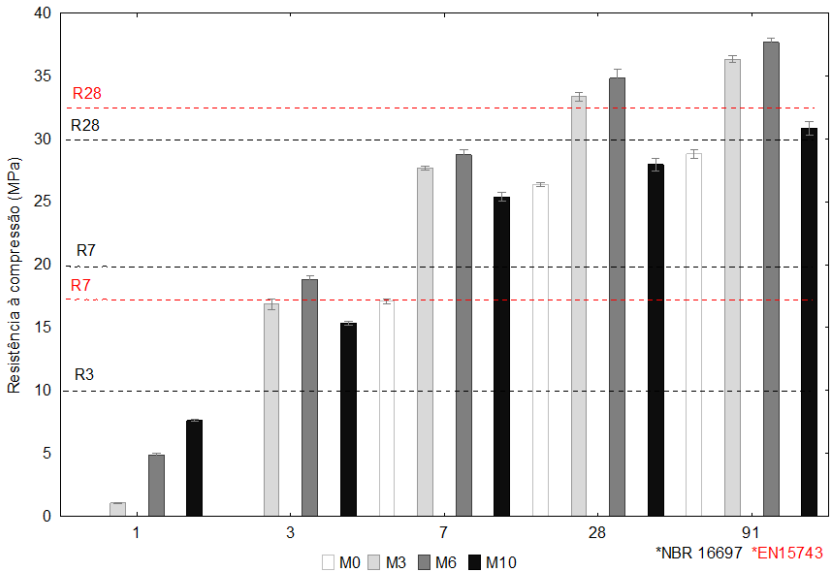
Quanto à resistência mecânica, deve-se destacar que para a mistura M0, não foram obtidos resultados de resistência à compressão até os 3 dias de cura, uma vez que os corpos de prova não apresentaram resistência mecânica suficiente para desenformar, como demonstrado na Figura 2.

Figura 2: Fragmentação dos corpos de prova durante a desmoldagem de M0 após 24 horas de cura.



Contudo, as misturas contendo EALD apresentaram desenvolvimento de resistência mecânica logo nas idades iniciais de cura (Figura 3). Bem como, em todas as idades avaliadas, as misturas cimentícias exibiram um comportamento mecânico superior ao cimento M0. Este comportamento, somado à impossibilidade de desenformar a mistura M0, demonstra a ação ativadora que a EALD proporcionou ao meio através do efeito da alcalinidade e da pozolanicidade. De modo que a dissolução da EALD e a liberação de íons OH^-, que atuam no rompimento do filme formado pelas fases C-S-H e C-A-H na superfície da partícula da EAF, proporcionou um ambiente alcalino que impulsionou a dissolução da EAF e a precipitação de produtos de hidratação já em idades iniciais, principalmente de etringita (WU *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2021).

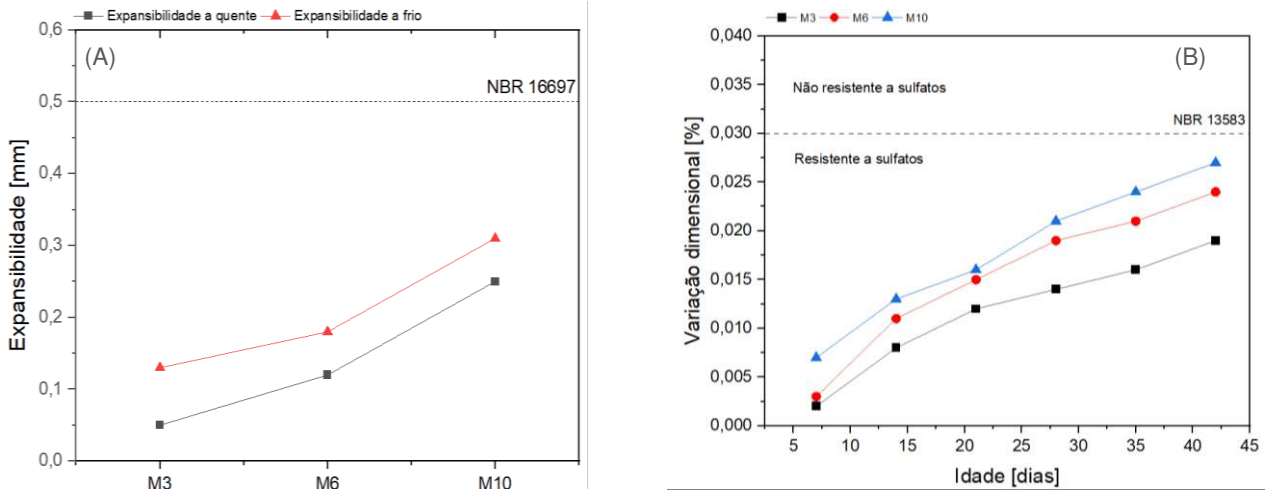
Figura 3: Caracterização dos cimentos quanto à resistência à compressão nas idades de cura de 3 (R3), 7 (R7) e 28 (R28) e 91 dias.



Verifica-se que os demais cimentos apresentaram desempenho mecânico superior aos limites normativos brasileiro e europeu, com exceção da mistura M10, aos 28 dias, em comparação aos limites exigidos para a produção dos cimentos CPIII e CSS. Este comportamento corrobora o que foi observado para o tempo de pega do mesmo material, como exibido na Figura 1A. Compreende-se, assim que apesar do conteúdo de EALD ter garantido a alcalinidade do meio reacional para proporcionar o desenvolvimento de resistência mecânica inicial acima dos limites normativos, para as idades finais (R28 e R91) a redução do principal detentor de hidraulicidade da mistura, a EAF, levou a prejuízos na formação dos produtos de hidratação, inibindo o desenvolvimento da resistência mecânica para este teor de substituição - 10% de EALD.

O comportamento expansivo das misturas contendo EALD é apresentado nas Figuras 4 (A), para cura em água e 4 (B), para cura em solução de sulfato, e em ambos os casos, os resultados são inferiores aos limites normativos.

Figura 4: Caracterização dos cimentos quanto (A) Expansibilidade e (B) Resistência a sulfatos.



Apesar do comportamento expansivo da EALD, verificou-se que tanto para a cura a frio quanto à quente em água, a finura da EALD e a sua contribuição no desenvolvimento de reações pozolânicas proporcionaram às misturas um controle da expansibilidade do CaO_{livre}. Enquanto, em condições específicas de ataque de íons sulfato (Figura 4 B), uma vez que a expansão linear das barras é inferior ao limite normativo, as misturas cimentícias foram classificadas como resistentes ao ataque de sulfatos. Isto pois as formulações não apresentam a fase aluminato tricálcico (C_3A) na sua composição, o que levaria ao crescimento de cristais de etringita secundária na matriz endurecida e ao surgimento de fissuras devido às tensões geradas. Ademais, o CH, que poderia sofrer lixiviação em função do ataque de sulfatos, não está entre os principais produtos de hidratação das misturas cimentícias estudadas, bem como a EAF tende a reagir com o componente alcalino para formar C-S-H (ESCADEILLAS; HORNAIN, 2014).

4 CONCLUSÃO

Este estudo verificou que misturas cimentícias à base de resíduos sólidos apresentaram propriedades hidráulicas compatíveis com CPIII-32 e CPII E-32 e CSS 32,5 N. A adição de EALD teve papel primordial no mecanismo de hidratação, acelerando a velocidade de dissolução e precipitação de compostos hidratados. Verificou-se que para o teor de 10% de escória de aciaria LD, algumas propriedades das misturas cimentícias não foram beneficiadas, como tempo final de pega e resistência à compressão aos 28 dias. No entanto, não foram observados efeitos patológicos na matriz cimentícia de nenhuma mistura, mas elas se mostraram mais resistentes e duráveis, sendo inclusive classificadas como cimentos resistentes a sulfatos.

REFERÊNCIAS

AHMED, M. J.; SANTOS, W. F.; BROUWERS, H.J.H. Air granulated basic Oxygen furnace (BOF) slag application as a binder: Effect on strength, volumetric stability, hydration study, and environmental risk**.** **Construction and Building Materials**. 2023. 367:130342.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 16697. Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

CARVALHO, S. Z.; VERNILLI, F.; ALMEIDA, B.; DEMARCO, M.; SILVA, S. N. The recycling effect of BOF slag in the Portland cement properties. **Resources, Conservation and Recycling**. 2017. 127: 216–220

COSTA, H. N.; NOBERTO C. C.; ALMEIDA, L. A.; NOGUEIRA, R. E. F. Q.; CABRAL, A. E. B. Alkaline activation of cement pastes with desulfurization slag. **Cerâmica**. 2021. 67. 399-405.

EN 15743:2010, E. Supersulfated cement — Composition, specifications and conformity criteria. CEN, 2010.

ESCADEILLAS, G.; HORNAIN, H. **A durabilidade do concreto frente a meios agressivos**. Tradução de Valdecir Angelo Quarcioni. São Paulo: Ibracon, 2014.

JUENGER, M. C. G.; WINNEFELD, F.; PROVIS, J. L.; IDEKER, J. H. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**. 2011. 41: 1232–1243.

KAJA A.M.; MELZER S.; BROUWERS H.J.H.; QINGLIANG YU. On the optimization of BOF slag hydration kinetics. **Cement and Concrete Composites**. 2021. 124: 104262. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104262

LIU, Z.; NI, W.; LI, Y.; BA, H.; LI, N.; JU, Y.; ZHAO B.; JIA G.; HU, W. The mechanism of hydration reaction of granulated blast furnace slag-steel slag-refining slag-desulfurization gypsum-based clinker-free cementitious materials. **Journal of Building Engineering**. 2021. 44: 103289.

WU, Q.; XUE, Q.; YU, Z. Research status of super sulfate cement. **Journal of Cleaner Production**. 2021. 294: 126228.

ZEPPER, J.C.O.; VAN DER LAANK, S.R. SCHOLLBACH, K.; BROUWERS, H.J.H. Reactivity of BOF slag under autoclaving conditions. **Construction and Building Materials**. 2023. 364:129957.