REVISITANDO A OTIMIZAÇÃO DE SULFATO DO CIMENTO PORTLAND: COMO A MINERALOGIA E A COMPOSIÇÃO DO CLÍNQUER INFLUENCIA A DEMANDA DE SO_3

Revisiting Sulfate Optimization in Portland Cement: How Clinker Mineralogy and Composition Influence SO_3 Demand

José da Silva Andrade Neto
Universidade do Estado de Santa Catarina | Laguna, Santa Catarina | jose.neto@udesc.br
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | jose.neto@udesc.br

Paulo Ricardo de Matos
Universidade do Estado de Santa Catarina | Laguna, Santa Catarina | paulo.matos@udesc.br

Pyetra Haime Maas
Universidade do Estado de Santa Catarina | Laguna, Santa Catarina | pyetrahm@gmail.com

Ana Paula Kirchheim
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | anapaula.k@gmail.com

Resumo

A adição de sulfato de cálcio ao cimento Portland regula a hidratação do C_3A, evitando a pega instantânea e influenciando o seu desempenho mecânico. No entanto, o teor ótimo de sulfato varia de acordo com as características do clínquer, sendo influenciado por sua composição química e mineralógica. Este estudo investigou a relação entre a mineralogia do clínquer e a demanda de sulfato em seis clínqueres industriais brasileiros. Foram formulados cimentos com teores de SO_3 entre 2,0% e 4,5%, cuja hidratação foi avaliada por calorimetria isotérmica. Os resultados mostraram que o teor ótimo de sulfato variou entre 3,0% e 4,0%, e sua determinação por calorimetria isotérmica foi consistente com a análise das curvas de fluxo de calor. Dentre os parâmetros químicos e mineralógicos avaliados, apenas o teor de sulfato do clínquer apresentou correlação linear significativa com a demanda de sulfato do cimento. Esse achado sugere que a solubilidade dos sulfatos no clínquer difere da gipsita, sendo esta última mais eficiente em retardar a hidratação do C_3A.

Palavras-chave: cimento Portland; clínquer; teor ótimo de sulfatos; calorimetria isotérmica; hidratação.

ABSTRACT

The addition of calcium sulfate to Portland cement regulates C_3A hydration, preventing flash set and influencing its mechanical performance. However, the optimum sulfate content varies according to the characteristics of the clinker, being influenced by its chemical and mineralogical composition. This study investigated the relationship between clinker mineralogy and sulfate demand in six industrial Brazilian clinkers. Cements with SO_3 contents ranging from 2.0% to 4.5% were formulated, and their hydration was evaluated using isothermal calorimetry. The results showed that the optimum sulfate content varied between 3.0% and 4.0%, and its determination via isothermal calorimetry was consistent with the analysis of heat flow curves. Among the chemical and mineralogical parameters evaluated, only the sulfate content of the clinker exhibited a significant linear correlation with the cement sulfate demand. This finding suggests that the solubility of sulfates in clinker differs from that of gypsum, with the latter being more effective in delaying C_3A hydration.

Keywords: Portland cement; clinker; optimum sulfate content; isothermal calorimetry; hydration.

1 INTRODUÇÃO

O sulfato de cálcio (SC), geralmente adicionado na forma de gipsita ou anidrita, regula a hidratação do C_3A e evita a pega instantânea (ANDRADE NETO *et al*., 2021). Com a hidratação do cimento Portland (doravante denominado PC), o SC é progressivamente consumido até a ocorrência da chamada depleção de sulfato — ponto no qual todo o sulfato dissolvido é esgotado, permitindo a retomada da hidratação do C_3A (ANDRADE NETO *et al*., 2021). A quantidade de sulfato de cálcio adicionada determinará o momento em que essa retomada da hidratação do C_3A ocorrerá. É necessário adicionar uma quantidade suficiente de SC para postergar a hidratação do C_3A até após o pico de hidratação da alita. Caso contrário, a hidratação da alita é prejudicada, resultando em um desempenho mecânico reduzido nas primeiras idades. Por outro lado, a adição excessiva de sulfato de cálcio compromete o desempenho mecânico e a durabilidade (ANDRADE NETO *et al*., 2021).

Existe um teor ótimo de sulfato para cada cimento, que leva ao maior desempenho mecânico e à menor retração (ASTM C563,2018). Conforme revisado por Andrade Neto et al. (2021), o teor ótimo de sulfato pode ser influenciado por diversos fatores, como as características do clínquer e do sulfato de cálcio, a presença de materiais cimentícios suplementares e aditivos químicos, bem como a temperatura e o tempo de hidratação. Dentre esses fatores, a mineralogia do clínquer tem se mostrado particularmente relevante.

A composição e as características das fases do clínquer, bem como seu impacto na demanda de sulfato do cimento, têm sido investigadas por diversos autores (TAYLOR, 1997; ANDRADE NETO et al., 2022; ZUNINO; SCRIVENER, 2020). A finura do C_3A favorece a formação precoce de etringita, enquanto a do C_3S intensifica a precipitação de C-S-H, ambos acelerando o consumo e a depleção de sulfato (ZUNINO; SCRIVENER, 2020; 2022). Além disso, o teor de C_3A é um fator determinante: teores mais elevados resultam em maior formação de etringita e, consequentemente, em maior demanda de sulfato (ZUNINO; SCRIVENER, 2020; DAMIDOT et al., 2011). O polimorfismo do C_3A também exerce influência, sendo que a fase ortorrômbica apresenta maior reatividade, o que intensifica a formação de etringita nas primeiras horas e eleva a demanda de sulfato (ANDRADE NETO et al., 2022). Embora o C_4AF apresente comportamento semelhante ao C_3A, sua menor reatividade resulta em impacto menos expressivo (EWADH, 2013). Maiores teores de C_3S (ZUNINO; SCRIVENER, 2020) e álcalis (EWADH, 2013) também contribuem para o aumento da demanda, pois intensificam a formação de C-S-H e a consequente adsorção de íons sulfato. Além disso, a incorporação de alumínio no C_3S influencia esse comportamento, sendo que teores mais elevados de Al resultam em maior formação de etringita e, portanto, em maior demanda de sulfato (ANDRADE NETO et al., 2022). A presença de sulfatos alcalinos solúveis no clínquer — como thenardita, arcanita, aphthitalita, syngenita e langbeinita — pode acelerar ou retardar a hidratação do C_3A, a depender do polimorfo presente, afetando diretamente o teor ideal de sulfato de cálcio a ser adicionado (MA; QIAN, 2018; MOTA et al., 2018).

Entretanto, a maior parte desses estudos avaliou sistemas simplificados, com fases puras ou com condições controladas, como a adição isolada de uma determinada fase, a alteração de sua proporção, a variação da finura ou a modificação do polimorfismo de uma determinada fase do clínquer. Assim, ainda não está claro quais fatores são realmente predominantes na determinação da demanda de sulfato em cimentos produzidos com clínqueres industriais. Nesse contexto, o presente estudo busca preencher essa lacuna ao avaliar o teor ótimo de sulfato em seis clínqueres Portland industriais, distintos entre si em termos de mineralogia e composição química, possibilitando uma análise integrada e mais representativa das variáveis envolvidas em sistemas reais. Para isso, foram caracterizados seis clínqueres industriais, provenientes de diferentes plantas de cimento no Brasil, e determinados seus teores ótimos de sulfato por calorimetria isotérmica, buscando compreender os fatores que efetivamente controlam a demanda de sulfato em cimentos produzidos com clínqueres industriais.

2 METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS

Neste estudo, foram avaliados seis clínqueres Portland industriais, provenientes de diferentes plantas cimenteiras brasileiras localizadas nas regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Nordeste. Para a composição dos cimentos, utilizou-se gipsita natural como fonte de sulfato de cálcio. A Tabela 1 apresenta a composição química dos clínqueres, determinada por fluorescência de raios X (FRX), e a composição mineralógica obtida por difração de raios X com radiação sincrotron na linha de luz EMA (LNLS-CNPEM) utilizando o modo de transmissão Debye-Scherrer e radiação monocromática de 20 keV (λ = 0,62178 Å). As amostras em pó foram acondicionadas em capilares de Kapton (1,0 mm) e os dados foram coletados com detector de área PILATUS 300K, na faixa de 2θ de 0–30°. A análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld foi realizada no software TOPAS v5, com refinamento de parâmetros globais (background e erro zero) e individuais de cada fase (fator de escala, parâmetros de rede com variação de ±1% e tamanho de cristalito). A orientação preferencial (PO) dos planos C_3S M3 (6 0 −6), C_3S M1 (101), periclásio (101), calcita (104) e portlandita (001) foi refinada utilizando o modelo de March–Dollase (M–D). Detalhes adicionais sobre os procedimentos utilizados para a caracterização química e mineralógica dos clínqueres podem ser consultados em Matos *et al*. (2025). Para obter uma distribuição do tamanho de partículas (PSD) com um diâmetro médio em volume (D_{vm}) de 12,5 ± 1,5 µm, os materiais foram moídos em moinho de disco vibratório, sendo adotados tempos distintos: 10 minutos para a gipsita e entre 30 e 90 minutos para os clínqueres, até atingir a granulometria desejada.

Tabela 1: Composição química e mineralógica dos clínqueres.

Composição química (FRX)							Composição mineralógica (DRX)						
Óxidos	**PC-A**	**PC-B**	**PC-C**	**PC-D**	**PC-E**	**PC-F**	**Fase**	**PC-A**	**PC-B**	**PC-C**	**PC-D**	**PC-E**	**PC-F**
SiO_2	20,37	19,42	20,04	20,91	19,53	20,78	C_3S M1	24,15	26,40	21,12	50,13	22,77	43,24
Al_2O_3	5,23	4,20	3,98	4,50	4,55	4,92	C_3S M3	52,94	29,50	51,05	19,54	51,94	17,59
Fe_2O_3	3,56	3,74	3,12	2,63	2,27	4,13	β-C_2S	1,69	18,40	5,27	13,78	4,73	21,77
CaO	64,83	60,24	60,49	65,72	62,35	63,99	α'$_H$ C_2S	1,32	2,60	-	-	-	0,45
MgO	1,61	6,59	7,54	1,06	3,20	0,51	C_3A cúbico	2,70	1,30	1,25	5,75	7,29	3,36
SO_3	1,19	1,58	1,19	0,82	1,70	1,38	C_3A ortorrômbico	2,51	0,90	2,29	-	-	-
K_2O	1,01	0,24	1,36	0,35	1,24	0,68	C_4AF	12,30	13,70	7,86	6,16	4,36	10,74
Na_2O	0,49	0,09	0,19	0,14	0,47	0,13	Periclásio	0,36	6,40	7,29	-	2,22	-
P_2O_5	0,14	0,81	0,09	0,14	0,13	0,17	Portlandita	0,15	-	1,53	3,80	1,57	0,81
TiO_2	0,27	0,52	0,21	0,29	0,22	0,27	Aphthitalita	1,72	-	0,55	-	2,13	-
Mn_2O_3	0,06	0,20	0,15	0,08	0,08	0,16	Goergeyita	-	0,20	0,09	-	-	1,09
SrO	0,61	0,79	0,03	0,32	0,11	0,25	Syngenita	-	0,30	-	0,55	-	0,82
ZrO_2	0,03	0,25	0,02	0,10	0,04	0,10	Arcanita	-	-	1,54	-	-	-
Perda ao fogo	0,59	1,26	1,54	2,92	4,07	2,46	Quartzo	0,16	-	-	-	0,31	-

2.2 MÉTODOS

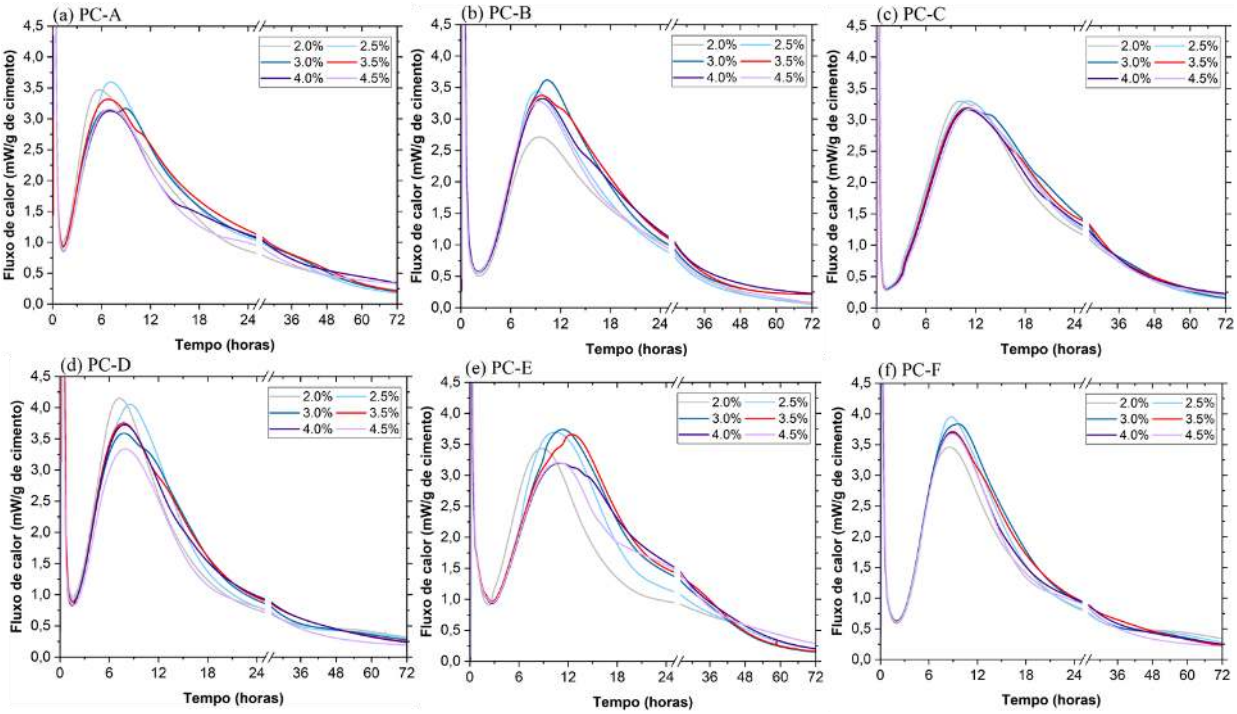
Para avaliar a influência do teor de sulfato nas propriedades das pastas de cimento, a razão clínquer/gipsita foi ajustada para produzir cimentos com teores de SO_3 variando de 2,0% a 4,5%. Para a preparação das pastas de cimento, adicionou-se água deionizada aos materiais anidros (clínquer e gipsita) previamente misturados, seguida de mistura por 120 segundos em um misturador rotacional operando a 1000 rpm.

As análises de calorimetria isotérmica foram realizadas utilizando um microcalorimetro de oito canais da TA Instruments. Para obter uma capacidade térmica semelhante à das pastas de cimento, uma ampola de vidro preenchida com água deionizada foi utilizada como referência. O fluxo de calor e o calor cumulativo foram medidos por 72 horas a 22°C para todas as pastas. A determinação do teor ótimo de sulfato foi realizada seguindo o procedimento descrito na norma ASTM C563 (2018). O calor acumulado gerado após 72 horas foi plotado em função do teor de SO_3 do cimento. Em seguida, uma curva parabólica foi ajustada aos dados, e o vértice da curva foi identificado como o teor ótimo de sulfato. O calor gerado durante os primeiros 30 minutos de hidratação não foi incluído no cálculo do calor cumulativo devido à sua menor reprodutibilidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

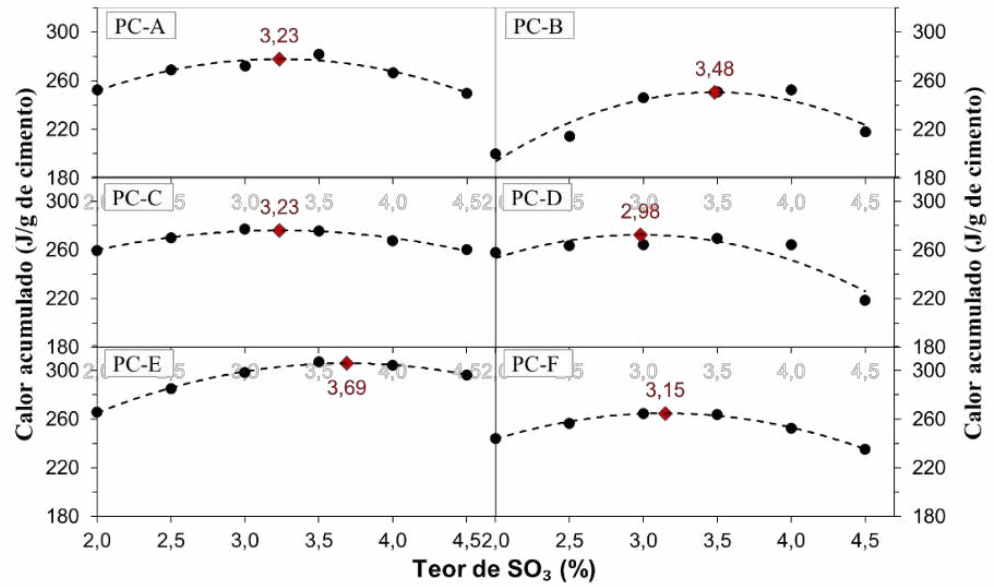
A Figura 1 apresenta as curvas de fluxo de calor das pastas de cimento com diferentes teores de SO_3 ao longo das primeiras 72 horas de hidratação. Nota-se diferenças entre as pastas de cimento em termos de fluxo de calor máximo, duração do período de indução e intensidade e posição do pico aluminato. De modo geral, o aumento do teor de sulfato atrasa o ponto de exaustão do sulfato e o início do pico aluminato. Para uma otimização adequada, o início do pico aluminato deve ocorrer algumas horas após o ponto máximo do pico silicato. Considerando esse critério, o teor ótimo de SO_3 seria entre 3,0-3,5% para PC-A, 3,5-4,0% para PC-B, 3,0-3,5% para PC-C, 3,0-3,5% para PC-D, 3,5-4,0% para PC-E e 3,0-3,5% para PC-F.

Figura 1: Curvas de fluxo de calor dos cimentos com os diferentes clínqueres e diferentes teores de sulfato (2,0 – 4,5%).



A Figura 2 apresenta os valores de calor total liberado após 72 horas para cimentos com diferentes teores de SO_3, destacando o teor ótimo de SO_3. Observa-se que, como esperado, todos os teores ótimos obtidos pelo calor acumulado estão dentro da faixa identificada como ótima nas curvas de fluxo de calor.

Figura 2: Valores de calor acumulado após 72 horas para as pastas de cimento com diferentes teores de SO_3, destacando o teor ótimo.



É importante destacar que a calorimetria isotérmica, quando conduzida conforme os procedimentos recomendados — incluindo a calibração adequada dos equipamentos, o controle da temperatura e o uso de protocolos padronizados de mistura — apresenta baixa variabilidade e elevada reprodutibilidade, como demonstrado por Wadsö (2010) e confirmado em estudos interlaboratoriais (WADSÖ; ARNDT, 2016). A norma ASTM C563-20 também reconhece a calorimetria isotérmica como um método confiável para estimar o teor ótimo de SO_3 em pastas cimentícias, desde que sejam adotadas práticas consistentes de preparação e medição (ASTM, 2020). Ainda assim, como ressaltado na própria norma, o "teor ótimo" de SO_3 deve ser interpretado como uma faixa de valores dentro da qual se obtém o melhor desempenho, e não como um ponto fixo e absoluto. Assim, os teores ótimos aqui reportados são representativos dentro de um intervalo confiável, sendo compatíveis com a variação esperada do método.

A Tabela 2 apresenta as correlações lineares entre o teor ótimo de SO_3 e alguns parâmetros químicos/mineralógicos. Nota-se que apenas o teor de sulfato do clínquer apresentou uma relação linear significativa e direta com o teor ótimo de SO_3 do cimento, *i.e.*, quanto maior o teor de sulfato presente no clínquer maior é o teor ótimo de sulfatos do cimento. Este resultado possivelmente decorre das diferenças de solubilidade entre o sulfato no clínquer (presente nos sulfatos alcalinos ou incorporados na alita e belita) e o sulfato adicionado como gipsita. Os demais parâmetros, muitas vezes tidos como os determinantes para o teor de sulfatos, não apresentaram correlações lineares significativas, indicando que múltiplos fatores afetam simultaneamente a demanda de sulfato do cimento, conforme discutido por Andrade Neto *et al*. (2021).

Tabela 2: Coeficientes de correlação linear (R de Pearson) entre parâmetros químicos/mineralógicos do clínquer e o teor ótimo de sulfato dos cimentos.

Parâmetro	R de Pearson	Parâmetro	R de Pearson	Parâmetro	R de Pearson
Al_2O_3	-0,19	C_3A cúbico	0,23	C_3S	0,06
Fe_2O_3	-0,27	C_3A ortorrômbico	-0,28	C_4AF	-0,03
SO_3 do clínquer	**0,91**	C_3A total	0,18	$C_3A + C_4AF$	0,08

4 CONCLUSÕES

Este estudo investigou a influência da mineralogia do clínquer na demanda de sulfato do cimento Portland, utilizando seis clínqueres industriais provenientes de diferentes regiões do Brasil. Com base nos resultados obtidos, as principais conclusões são:

- O teor ótimo de sulfato variou entre 3,0% e 4,0% de SO_3, dependendo do clínquer avaliado, demonstrando que a demanda de sulfato não é um valor fixo, mas sim influenciado pelas características do clínquer.
- Entre os diversos parâmetros químicos e mineralógicos avaliados, apenas o teor de sulfato presente no clínquer apresentou correlação linear significativa com o teor ótimo de sulfato do cimento. Esse resultado sugere que os sulfatos presentes no clínquer possuem solubilidade distinta em relação ao sulfato adicionado na forma de gipsita, sendo este último mais eficiente em retardar a hidratação do C_3A.
- Os resultados indicam que, ao contrário do que se presume em abordagens simplificadas, a demanda de sulfato não pode ser determinada exclusivamente com base na composição química ou mineralógica do clínquer. Fatores adicionais, como a distribuição e a solubilidade das fases contendo sulfato, devem ser considerados para otimizar o teor de sulfatos do cimento.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem gentilmente à equipe da linha de luz EMA (Extreme condition Methods of Analysis) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron Sirius (LNLS/CNPEM). Agradecem também o apoio financeiro das agências brasileiras Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC). A participação de JSAN, PRM e APK foi viabilizada pelo CNPq por meio das bolsas de pesquisa 140795/2021-9, PQ 305524/2023-2 e PQ 311893/2021-0.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C563-18 Standard Guide for Approximation of Optimum SO_3 in Hydraulic Cement. 2018. 8 p.

ANDRADE NETO, J. da S.; DE LA TORRE, A. G.; KIRCHHEIM, A. P. Effects of sulfates on the hydration of Portland cement – A review. Construction and Building Materials, v. 279, 2021. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122428.

ANDRADE NETO, J. S.; DE MATOS, P. R.; DE LA TORRE, A. G.; CAMPOS, C. E. M.; TORRES, S. M.; MONTEIRO, P. J. M.; KIRCHHEIM, A. P. Hydration and interactions between pure and doped C_3S and C_3A in the presence of different calcium sulfates. Cement and Concrete Research, v. 159, 2022. doi: 10.1016/j.cemconres.2022.106893.

DAMIDOT, D.; LOTHENBACH, B.; HERFORT, D.; GLASSER, F. P. Thermodynamics and cement science. Cement and Concrete Research, v. 41, p. 679–695, 2011. doi: 10.1016/j.cemconres.2011.03.018.

EWADH, H. A. Statistical analysis for optimum sulphate content of Sulphate Resisting Cement (SRC). Journal of Kerbala University, v. 11, 2013, p. 31-37.

MA, Y.; QIAN, J. Influence of alkali sulfates in clinker on the hydration and hardening of Portland cement. Construction and Building Materials, v. 180, p. 351–363, 2018. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.05.196.

MATOS, P. R. de; ANDRADE NETO, J. S.; CAMPOS, C. E. M.; SNELLINGS, R.; DINNEBIER, R. E.; KIRCHHEIM, A. P. Polymorph and minor phase quantification in Portland clinker by X-ray powder diffraction analysis: Addressing challenges and foreign ion effects. Cement and Concrete Research, v. 190, 2025. doi: 10.1016/j.cemconres.2024.107801.

MOTA, B.; MATSCHEI, T.; SCRIVENER, K. Impact of NaOH and Na_2SO_4 on the kinetics and microstructural development of white cement hydration. Cement and Concrete Research, v. 108, p. 172–185, 2018. doi: 10.1016/j.cemconres.2018.03.017.

TAYLOR, H. F. W. Cement chemistry. 2nd ed. London: Thomas Telford, 1997.

WADSÖ, L. Operational issues in isothermal calorimetry. Cement and Concrete Research, v. 40, n. 7, p. 1129–1137, 2010. doi: 10.1016/j.cemconres.2010.03.017.

WADSÖ, L.; ARNDT, M. An international round robin test on isothermal (conduction) calorimetry for measurement of three-day heat of hydration of cement. Cement and Concrete Research, v. 79, p. 316–322, 2016. doi: 10.1016/j.cemconres.2015.10.004.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. Factors influencing the sulfate balance in pure phase C_3S/C_3A systems. Cement and Concrete Research, v. 133, 2020. doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106085.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. The influence of sulfate addition on hydration kinetics and C-S-H morphology of C3S and C3S/C3A systems. Cement and Concrete Research, v. 160, 2022. doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106930.