MAXIMIZAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES (MCS) EM CIMENTOS BINÁRIOS, TERNÁRIOS E QUATERNÁRIOS: UMA AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS.

Maximization of supplementary cementitious materials (SCM) in binary, ternary and quaternary cements: an evaluation of mechanical and microstructural properties.

Muriel Scopel Froener
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | muriel.sfroener@gmail.com

Márlon Augusto Longhi
CIRCLUA | Belo Horizonte, Minas Gerais | marlonlonghi@gmail.com

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

Resumo

Este estudo analisou a influência de uma cinza volante (70 – 28%), um metacaulim (20 – 46%), e um calcário (10 – 23%) e suas interações com $Ca(OH)_2$ (0 – 12%) na produção de cimentos com baixo fator de clínquer (Fc < 30%). Foram preparadas misturas binárias, ternárias e quaternárias com tais materiais, analisando-se o calor de hidratação, os produtos de hidratação e a resistência à compressão das pastas formadas. Diante dos resultados obtidos, as seguintes suposições podem ser feitas: (1) a adição de hidróxido de cálcio aumenta o grau de hidratação do clínquer; (2) a adição de maiores teores de $Ca(OH)_2$ não foi eficaz com relação ao ganho de resistência nos sistemas binários; (3) o cimento quaternário apresentou calor acumulado semelhante aos cimentos ternários porém houve o aumento da a resistência à compressão; (4) a adição de 4% e 8% de $Ca(OH)_2$ apresentou os melhores resultados mecânicos nos cimentos quaternários e se mostraram insuficientes para os cimentos ternários. Com base no exposto, os cimentos propostos apresentaram potencial como uma solução tecnológica para o aumento do uso de materiais cimentícios suplementares na produção de cimentos com reduzido fator clínquer.

Palavras-chave: Materiais cimentícios suplementares; Cimento binário; Cimento ternário, Cimento quaternário; Hidróxido de cálcio.

ABSTRACT

This study analyzed the influence of fly ash (70–28%), metakaolin (20–46%), and limestone (10–23%), along with their interactions with $Ca(OH)_2$ (0–12%), in the production of low clinker factor cements (Fc < 30%). Binary, ternary, and quaternary mixtures were prepared using these materials, and their heat of hydration, hydration products, and compressive strength of the formed pastes were evaluated. Based on the results obtained, the following assumptions can be drawn: (1) the addition of calcium hydroxide increases the degree of clinker hydration; (2) the addition of higher amounts of $Ca(OH)_2$ was not effective in terms of gaining strength resistance in binary systems; (3) the quaternary cement showed accumulated heat similar to ternary cements but with increased compressive strength; (4) the addition of 4% and 8% of $Ca(OH)_2$ yielded the best mechanical strength results in quaternary cements, however the similar incorporation proved insufficient in case of ternary cements. Based on these findings, the proposed cements demonstrated potential as a technological solution to increase the use of supplementary cementitious materials in the production of low clinker factor cements.

Keywords: Supplementary cementitious materials; Binary cement; Ternary cement; Quaternary cement; Calcium hydroxide.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a publicação “Cimentos ecoeficientes: potenciais soluções economicamente viáveis para uma indústria de materiais à base de cimento com baixo teor de CO_2” do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), as principais possibilidades para a produção de concretos e argamassas

sustentáveis são: “o aumento do uso de suplementos de baixo teor de CO_2 como substitutos parciais do clínquer de cimento Portland” e “o uso mais eficiente do clínquer de cimento Portland em argamassas e concretos”. Então, desta forma, se o problema de disponibilidade dos materiais cimentícios suplementares (MCSs) for resolvido, o limite para o nível médio de substituição do clínquer seria o próximo passo técnico a ser respondido pela academia (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). A adoção de cimentos mistos, que incorporem ainda mais materiais cimentícios suplementares na substituição da fração de clínquer, tem sido pesquisada para suprir essa necessidade da redução de clínquer (ZUNINO; SCRIVENER, 2022). Além disso, o uso de MCSs para substituir o cimento é atualmente o método mais econômico e eficaz para reduzir as emissões de dióxido de carbono, uma vez que a emissão de CO_2 normalizada diminui linearmente com o aumento das razões de substituição total, podendo diminuindo cerca de 30-40% as emissões globais (HAN et al., 2022).

Embora seja bastante desafiador o desenvolvimento de cimentos com baixos teores de clínquer, tendo em vista a garantia das propriedades nos estados fresco e endurecido dos mesmos quando comparados ao cimento Portland, diversas possibilidades são encontradas a partir do uso de diferentes MCSs. Uma das alternativas, é a mistura de diversos materiais que combinados podem melhorar o desempenho dos cimentos e reduzir ainda mais o fator clínquer, devido aos diferentes produtos de hidratação formados e a potencialização de formação de produtos combinados. Deve-se ter em mente que a potencial reação dos MCSs pozolânicos se restringe a quantidade de portlandita disponível para tal, sendo assim, há um limite entre redução do teor de clínquer e substituição por MCSs pozolânicos. Desta forma, para reduzir o fator clínquer e permitir a reação pozolânica, a adição extra de pequenos teores de hidróxido de cálcio pode melhorar a dissolução de compostos para a formação de hidratos e consequentemente aumentar o consumo de Portlandita (BIERNACKI; WILLIAMS; STUTZMAN, 2001). Assim, essas possibilidades podem potencializar as reações e maximizar o uso de MCSs em cimentos. Desta forma, o objetivo desse estudo, foi compreender de forma preliminar a viabilidade da produção de um cimento com baixo teor de clínquer, tendo em vista a trabalhabilidade, os produtos formados e a resistência adquirida. Neste momento, não foi considerado o impacto ambiental da adição de hidróxido de cálcio proveniente da calcinacao da rocha calcária.

2. METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS

Foram utilizados um clínquer, uma gipsita e calcário fornecidos por uma indústria cimenteira. As pozolanas testadas foram uma cinza volante e um metacaulim comerciais. O hidróxido de cálcio utilizado contém um grau de pureza analítica acima de 95%. Desta forma, 12 sistemas com diferentes critérios de dosagem foram propostos, a fim de se produzir cimentos pozolânicos com apenas 30% de fator clínquer + gipsita (3,9% de SO_3, relativo à quantidade de clínquer). Tais combinações foram chamadas de binárias, ternárias e quaternárias, nas quais os teores de pozolana variaram de forma decrescente, enquanto a porcentagem de hidróxido de cálcio foi aumentada (de forma substitutiva a pozolana em 4%, 8% e 12%). Foi realizado um estudo preliminar para definição da quantidade de água nas misturas que garantisse a trabalhabilidade dos cimentos propostos sem adição de aditivos. As composições se encontram na Tabela 1.

Tabela 1: Proporção dos tipos de cimento (% massa de sólidos)

ID DA AMOSTRA		Clínquer (27,4%) + Gipsita (2,6%)	Cinza volante (%)	Metacaulim (%)	Calcário (%)	Hidróxido Cálcio (%)	Relação a/l
Cimento Binário	**B0**	30	70	-	-	0	0,45
	B4	30	66	-	-	4	
	B8	30	62	-	-	8	
	B12	30	58	-	-	12	
Cimento Ternário	**T0**	30	-	46,6	23,3	0	0,55
	T4	30	-	44	22	4	
	T8	30	-	41,3	20,66	8	
	T12	30	-	38,6	19,3	12	
Cimento Quaternário	**Q0**	30	40	20	10	0	0,5
	Q4	30	36	20	10	4	
	Q8	30	32	20	10	8	
	Q12	30	28	20	10	12	

Fonte: Autor (2025)

2.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste estudo foi realizada análise termogravimétrica dos cimentos produzidos para quantificar a água combinada e os valores de portlandita consumidos e remanescentes nas misturas (nas idades de 1, 28 e 91 dias). As curvas de fluxo de calor e calor acumulado foram plotadas e analisadas por meio do ensaio de calorimetria isotérmica (120h), como parâmetros das reações de hidratação dos cimentos propostos. Paralelamente, foi realizado o ensaio de resistência à compressão das pastas produzidas (nas idades de 1, 7, 28 e 120 dias).

3. RESULTADOS E ANÁLISES

3.1 CALORIMETRIA ISOMÉTRICA

Comparando o maior calor acumulado, conforme Tabela 2, em 120h de cada tipo de cimento, a maior taxa de calor acumulado pode ser observada no Q12 (129,41 J/g) ligeiramente superior ao T12 (128,59 J/g), e 24,3% superior ao B4 (104,08 J/g). Como era de se esperar, em geral, os cimentos quaternários e ternários por terem metacaulim na sua composição consequentemente apresentaram maior calor acumulado (TALERO et al., 2017). A maior disponibilidade de CH (12%) também se mostrou eficiente para prover maior reação pozolânica ao longo do tempo, o que fez com que o calor acumulado fosse maior quanto maior o seu teor nos cimentos ternários e quaternários.

Tabela 2: Informações adicionais obtidas da calorimetria isotérmica (calor liberado)

TIPO CIMENTO	Calor Acumulado (J/g) 24 h	Calor Acumulado (J/g) 72 h	Calor Acumulado (J/g) 120 h	1º pico, dissolução da alita e precipitação do C-S-H (h)	Duração do período de indução (h)	2º pico, depleção dos sulfatos (h)	Intervalo entre DS e pico de silicatos (h)	3º pico, fases Afm (h)
B0	59,19	89,31	98,82	10,29	2,22	15,42	5,14	**
B4	63,18	93,47	104,08	9,91	1,76	14,64	4,73	**
B8	60,16	88,52	98,52	9,64	1,72	14,15	4,51	**
B12	59,32	86,74	97,01	9,28	1,71	13,68	4,40	**
T0	66,90	108,08	113,85	*	0,86	7,39	-	23,18
T4	64,48	115,66	122,86	*	0,98	7,40	-	25,94
T8	63,96	119,37	127,88	*	1,22	7,64	-	27,08
T12	61,80	118,52	128,59	*	1,25	8,03	-	27,46
Q0	61,26	106,64	117,72	7,35	1,46	12,25	4,90	38,11
Q4	61,12	109,23	123,15	8,00	1,57	12,13	4,13	38,94
Q8	60,11	108,83	124,47	8,01	1,58	11,95	3,95	38,14
Q12	60,49	110,92	129,41	*	1,60	12,01	-	38,18

* Não bem definido ** Não observado

Fonte: Autor (2025)

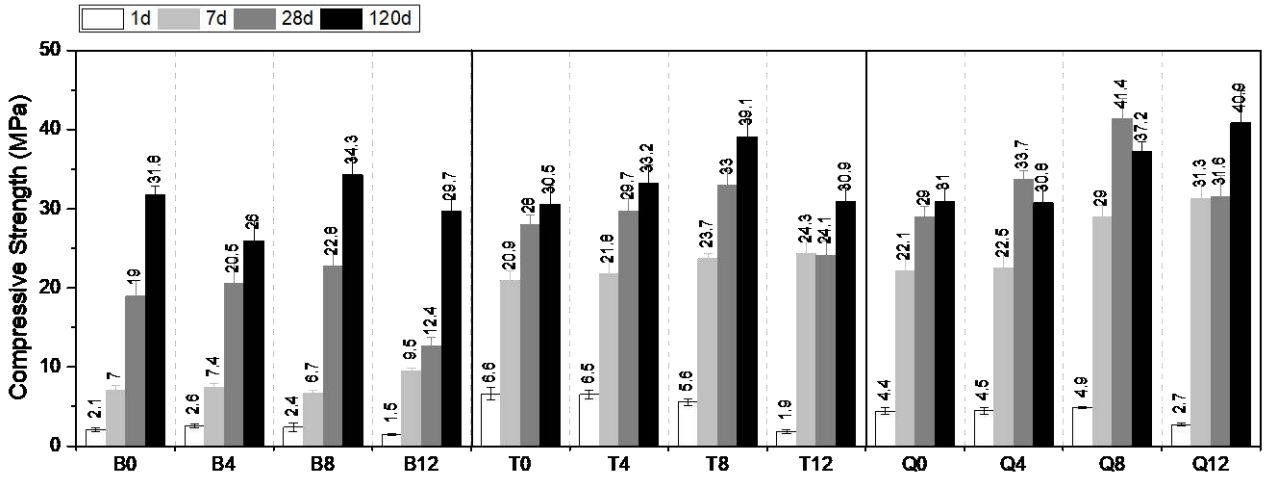
3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise TGA dos cimentos produzidos após 1, 28 e 91 dias, indicam diferenças na formação dos produtos de hidratação. A média e alta intensidade de portlandita (visível entre as temperaturas de 440°C/450°C) para todas as idades nos cimentos binários mostra a reduzida reação pozolânica do B0 durante o período avaliado, e a sobra do $Ca(OH)_2$ em B4, B8 e B12. Nos cimentos ternários o comportamento foi diferente. Devido à alta reatividade do metacaulim, o excesso de $Ca(OH)_2$ no sistema foi observado exclusivamente para 1 dia de cura, para todos os teores testados de adição do mesmo. Desta forma, fica evidente a possibilidade de incremento de maiores quantidades de CH nos cimentos ternários. Porém, de qualquer forma este consumo indica a formação de C-S-H adicional conforme também observado em estudo com LC^3 de baixo teor de clínquer (<50%) que utilizou porcentagens mais elevadas de adição de CH (15, 17,5 e 20%) nas misturas (SUN; ZUNINO; SCRIVENER, 2024). Para os cimentos quaternários, o comportamento foi semelhante, porém, valores superiores a 8% de adição de $Ca(OH)_2$ foram excessivos, devido à reduzida quantidade de metacaulim em relação aos cimentos ternários. Assim, em ambos os casos, o teor adicional de $Ca(OH)_2$ foi visto como um impulsionador das reações pozolânicas, uma vez que seu uso aumentou o calor acumulado e a fração de água combinada das misturas (os gráficos com os resultados completos serão publicados na tese de Froener (2025)).

3.3 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

De maneira geral, os cimentos exibiram tendência de aumento de resistência com a idade, como pode ser visto na Figura 1. A adição de 12% de $Ca(OH)_2$ prejudicou a resistência de 1 dia em todos os cimentos, quando comparados às demais misturas. Por outro lado, todas as combinações com 8% de hidróxido de cálcio auxiliaram no incremento de até aproximadamente 42% na resistência aos 28 dias. Quando adicionado 4% de CH, em todos os cimentos, não foram observadas diferenças significativas nas resistências, indicando que a disponibilidade de Portlandita para este teor de adição não foi um fator influente na resistência das pastas produzidas até a idade de 120 dias.

Figura 1: Resistência à compressão dos cimentos binários, ternários e quaternários



Fonte: Autor (2025)

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados experimentais, as conclusões são resumidas da seguinte forma: (1) as cinzas volantes reduziram o calor acumulado de hidratação das pastas misturadas; (02) os cimentos quaternários mantiveram o calor acumulado, aumentando a resistência à compressão com relação aos demais cimentos; (03) a adição de portlandita foi favorável em cimentos ternários e quaternários por elevar a formação de produtos de hidratação, mesmo após o seu consumo total, em alguns casos; (04) sistemas com maior fração de água combinada apresentaram maiores resistências à compressão; (05) o efeito de nucleação do calcário ajudou na melhoria das resistências nas idades iniciais; (06) elevados teores de substituição de clínquer por cinza volante reduzem a resistência à compressão; (07) os cimentos quaternários apresentaram maior resistência à compressão ao longo do tempo entre os sistemas propostos; (08) com relação às resistências à compressão, os cimentos com 8% de adição de CH apresentaram os melhores resultados para as idades analisadas.

REFERÊNCIAS

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO_2 cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 2–26, 1 dez. 2018. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. Microstructural developments of limestone calcined clay cement (LC³) pastes after long-term (3 years) hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 153, 1 mar. 2022. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106693

HAN, Y. et al. Hydration–strength–workability–durability of binary, ternary, and quaternary composite pastes. **Materials**, v. 15, n. 1, 1 jan. 2022. https://doi.org/10.3390/ma15010204

BIERNACKI, J. J.; WILLIAMS, P. J.; STUTZMAN, P. E. Kinetics of Reaction of Calcium Hydroxide and Fly Ash. **ACI Materials Journal**, v. 98, n. 4, 2001. https://www.researchgate.net/publication/279565108_Kinetics_of_reaction_of_calcium_hydroxide_and_fly_ash

SUN, J.; ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. Hydration and phase assemblage of limestone calcined clay cements (LC³) with clinker content below 50 %. **Cement and Concrete Research**, v. 177, 1 mar. 2024. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107417

TALERO, R. et al. Role of the filler on Portland cement hydration at very early ages: Rheological behaviour of their fresh cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 151, p. 939–949, 1 out. 2017. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.006