AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DO CIMENTO PORTLAND CONTENDO DIFERENTES TEORES FÍLLER E POZOLANA EM SUBSTITUIÇÃO AO CLÍNQUER

Evaluation of the mechanical properties of experimental cements containing different filler and pozzolan content as a replacement for clinker

Marcela Reis Carvalho
Escola Politécnica, Programa de Pós-graduação em Eng. Civil (UFBA) | Salvador, Bahia | marcelareiscarvalho20@gmail.com

Nilson Santana Amorim Júnior
SENAI CIMATEC | Salvador, Bahia | nilson.amorim18@hotmail.com

Daniel Véras Ribeiro
Escola Politécnica, Dept. de Ciência e Tecnologia de Materiais (UFBA) | Salvador, Bahia | verasribeiro@hotmail.com

Resumo

A substituição parcial do clínquer por adições como escória, pozolanas e fíller calcário na produção de cimento Portland tem contribuído para reduzir o impacto ambiental da indústria cimenteira. No entanto, essa substituição nem sempre está associada ao melhor desempenho mecânico e à durabilidade, visto que essas adições minerais e a redução do teor de clínquer promovem uma mudança nas características físico-mecânicas das matrizes cimentícias. Assim, este estudo tem como objetivo avaliar como as propriedades físico-mecânicas do cimento Portland são alteradas a partir da substituição parcial do clínquer por diferentes teores de pozolana e filler. Foram produzidos cimentos com diferentes teores de clínqueres (37% a 89%, em massa) e contendo adição de fíller calcário (10%, 15%, 20%, 25%) ou pozolana (6%, 14%, 35% e 50%), avaliados quanto ao seu tempo de pega, densidade, área superficial especifica e perda ao fogo. Em seguida, foi avaliado a resistência característica do cimento Portland (resistência à compressão axial), a partir de argamassas produzidas com estes cimentos, conforme NBR 7215 com traço 1,00: 3,00: 0,48 (cimento: areia: água/cimento). A partir dos resultados obtidos, observou-se uma significativa influência do teor de clínquer do cimento e adições minerais nas propriedades físico-mecânicas do cimento Portland, que consequentemente afeta diretamente as propriedades da matriz cimentícia.

Palavras-chave: Clínquer; Cimento Portland; Propriedades físico-mecânicas; Adições minerais.

ABSTRACT

The partial replacement of clinker with additions such as slag, pozzolan and limestone filler in the production of Portland cement has helped to reduce the environmental impact of the cement industry. However, this substitution is not always associated with better mechanical performance and durability, since these mineral additions and the reduction in clinker content promote a change in the physical-mechanical characteristics of cement matrices. The aim of this study was to assess how the physical-mechanical properties of Portland cement are altered by lower clinker contents. Cements were produced with different clinker contents (37% to 89% by mass) and containing the addition of limestone filler (10%, 15%, 20%, 25%) or pozzolan (6%, 14%, 35% and 50%), which were evaluated in terms of setting time, density, specific surface area and loss on ignition. Next, the characteristic strength of Portland cement (resistance to axial compression) was assessed using mortars produced with these cements, in accordance with NBR 7215 with a 1.00: 3.00: 0.48 (cement: sand: water/cement). From the results obtained, a significant influence of the cement clinker content and mineral additions on the physical-mechanical properties of Portland cement was observed, which consequently directly affects the properties of the cement matrix.

Keywords: Clinker; Portland cement; Physical-mechanical properties; Mineral additions.

1 INTRODUÇÃO

A indústria cimenteira é responsável por aproximadamente 8% de emissão global antropogênica de gás carbônico (CO_2), liberando, em média, 900 kg de CO_2 por tonelada de cimento produzido (Lin *et al*., 2021; SNIC, 2022). No Brasil, a emissão é de cerca de 600 kg de CO_2 por tonelada de cimento (Oliveira e Andrade, 2022), devido à modernidade da indústria cimenteira brasileira, leis ambientais rígidas e grande histórico de

utilização de adições (fíller calcário, pozolanas e escória de alto forno). Esse segmento industrial é, ainda, o terceiro maior consumidor de energia entre as indústrias, com um consumo de 110 kW.h por tonelada produzida (IEA, 2023). Entre as estratégias disponíveis para mitigar as emissões estão a otimização do teor de cimento no concreto, a melhoria da qualidade das construções, aumento da eficiência energética no processo produtivo e incorporação de adições, reduzindo o teor de clínquer. A redução do teor de clínquer por meio da incorporação de adições minerais ao processo de fabricação do cimento é o meio mais utilizado para atingir esse objetivo. As adições podem ser compostas por resíduos de outras atividades industriais (cinzas volantes e escórias, por exemplo) ou materiais naturais, como o fíller calcário e as pozolanas (Wang *et al.*, 2022; Geng *et al.*, 2015). Apesar de o aumento percentual de adições ao cimento de 16% para 29% ter contribuído para a redução do impacto ambiental desse setor, resultou em uma redução de cerca de 15% do fator clínquer/cimento (SNIC, 2022). Essa redução do teor de clínquer e mudanças na composição do cimento podem contribuir na redução do teor de álcalis e de aluminatos no produto final, além de alterar a demanda por água na mistura, diminuindo a formação da portlandita na fase de hidratação do cimento e reduzindo a alcalinidade da matriz cimentícia (Henning *et al.*, 2023; Shah e Bishnoi, 2018). Além disso, há pesquisas limitadas sobre o efeito de diferentes teores de clínquer nos cimentos Portland. Observa-se que as composições distintas de adições minerais e diferentes teores abordados pela normativa não apresentam um teor fixo de clínquer ou adições minerais para os diferentes tipos de cimento Portland e que não há o pleno entendimento da real influencia dessa variação nas matrizes cimentícias produzidas por estes. Neste trabalho, avaliaram-se as propriedades físico-mecânicas do cimento Portland com diferentes teores de clínquer Portland e adições minerais, sendo utilizações adições comumente utilizadas na indústria cimenteira, tais como o fíller calcário e a pozolana (argila calcinada).

2 METODOLOGIA

Neste estudo utilizou-se clínquer Portland industrial, gipsita, fíller calcário e argila calcinada para produzir todos os tipos de cimentos, conforme NBR 16697 (ABNT, 2018), identificados na Tabela 1. No presente estudo foi determinado o teor ótimo de gipsita para os cimentos experimentais por meio de ensaio de calorimetria isotérmica. Esse teor foi determinado traçando o calor acumulado durante 48 horas em função do teor de sulfatos (SO_3) totais no cimento experimental produzido. O teor ótimo de sulfatos (SO_4^-) verificado foi igual a 3,75% (Figura 26) para o cimento sem adições (Referência – CIM 0), implicando em uma adição de 4% de gipsita para esse cimento produzido.

Tabela 1: Composições dos cimentos experimentais.

Formulações		Teor de clínquer (%)	Teor de Gipsita (%)	Teor ótimo de Sulfatos (%)	Teor de Fíller calcário (%)	Teor de Argila Calcinada (%)
Referência	CIM-0	96,00	4,00	3,75	0,00	0,00
Cimentos com adição de Fíller calcário	CIM-F10	86,00	4,00	3,75	10,00	0,00
	CIM-F15	81,00			15,00	
	CIM-F20	76,00			20,00	
	CIM-F25	71,00			25,00	
Cimentos com adição de Argila calcinada	CIM-Z06	90,40	3,60	3,75	0,00	6,00
	CIM-Z14	82,90	3,10			14,00
	CIM-Z35	63,30	1,70			35,00
	CIM-Z50	43,30	6,70			50,00

Fonte: A Autora.

Avaliou-se a composição química das matérias-primas com auxílio da técnica de fluorescência de raios X (FRX), usando equipamento modelo S1 TITAN 500S Bruker (detecção entre Mg^{12} e U^{92}). De maneira complementar ao FRX, foi realizado o ensaio de perda ao fogo pela NBR 17086-6 (ABNT, 2023). Após, a fabricação dos cimentos experimentais determinou-se a área superficial especifica seguindo a NBR 16372 (ABNT, 2015), massa específica (picnômetro Micromeritcs AccuPyc II 1340) e os tempos de início (IP) e fim (FP) da pega, de acordo com NBR 16607 (ABNT, 2018). Os corpos de prova foram moldados em dimensões de 50 x 100 mm e traço unitário (1: 3: 0,48) para o ensaio de resistência à compressão nas idades 3, 7 e 28 dias, conforme a NBR 7215 (ABNT, 2019) com taxa de carregamento de 0,25 MPa/s, e auxílio da máquina universal de ensaios INTRON modelo 23-200 (200 kN).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 exibe as informações da composição química e da perda ao fogo (PF) das matérias-primas empregadas no estudo, enquanto a Figura 1 destaca a composição mineralógica da pozolana utilizada. A

Tabela 3 apresenta a caracterização dos cimentos quanto à massa específica, área superficial específica Blaine, tempos de início e fim de pega, além da resistência à compressão axial em diferentes idades.

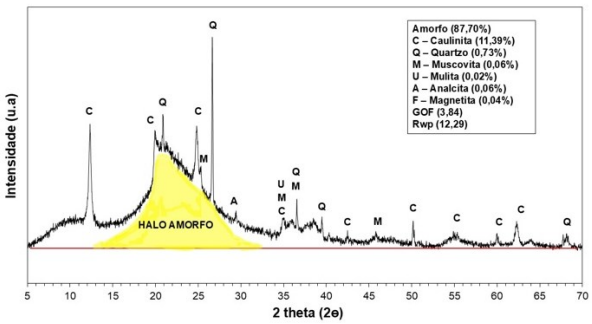
Observa-se, em geral, uma redução da massa específica com o aumento do teor de adições, visto que as adições minerais apresentam uma massa especifica inferior (fíler calcário – 2,73 g/cm³; pozolana – 2,43 g/cm³) à do clínquer Portland (2,85 g/cm³) utilizado. Por outro lado, há um aumento da área superficial Blaine, como consequência da elevada finura das adições.

Tabela 2: Composição química das matérias-primas para produção dos cimentos experimentais.

Material	CaO	SiO_2	Al_2O_3	SO_3	Fe_2O_3	P_2O_3	TiO_2	K_2O	MgO	Outros	PF
Clínquer	62,02	23,26	3,50	1,30	4,11	0,14	0,19	1,32	2,78	0,88	0,45
Gipsita	32,49	-	2,22	41,79	2,34	0,54	0,01	-	-	0,11	20,50
Argila Calcinada	-	78,35	7,82	4,73	3,77	-	0,86	-	-	0,06	4,40
Fíller Calcário	51,32	3,89	2,42	2,17	3,75	0,36	0,07	0,36	0,44	-	35,21

Fonte: Os Autores.

Tabela 1: Difratograma de raios-X (DRX) da pozolana (argila calcinada) utilizada.



Fonte: Os Autores.

Tabela 3: Caracterização físico-mecânica dos cimentos experimentais.

Limites da NBR 16697 (ABNT, 2018)	Área superficial Blaine (cm^2/g)	Massa específica (g/cm^3)	Tempo de Pega (min)		Resistência à compressão (MPa)		
			IP	FP	03 dias	07 dias	28 dias
	2000 - 8000	-	≥ 60	≤ 600	≥ 10	≥ 20	≥ 32
CIM-0	5322	2,88	165	225	28,5 ± 1,5	32,2 ± 2,1	43,4 ± 1,7
CIM-F10	5415	2,90	175	235	25,7 ± 1,2	30,1 ± 0,8	38,7 ± 0,4
CIM-F15	5443	2,88	180	240	23,2 ± 1,1	27,2 ± 1,9	35,9 ± 0,7
CIM-F20	5541	2,87	182	243	21,6 ± 1,7	25,6 ± 1,5	34,6 ± 1,3
CIM-F25	5724	2,86	190	245	18,8 ± 1,4	23,3 ± 1,6	31,9 ± 0,5
CIM-Z06	5687	2,89	190	250	26,7 ± 1,3	31,6 ± 1,8	48,9 ± 1,2
CIM-Z14	6115	2,82	205	265	24,5 ± 0,9	30,7 ± 1,0	44,4 ± 1,1
CIM-Z35	6162	2,71	220	280	18,2 ± 0,4	21,6 ± 1,6	43,1 ± 1,5
CIM-Z50	6528	2,62	225	290	15,9 ± 1,3	20,2 ± 0,7	32,8 ± 0,3

Fonte: Os Autores.

Verifica-se que o cimento de referência (CIM-0, sem adições) apresentou tempo de pega inicial inferior ao dos cimentos com adições minerais, devido a seu elevado teor de clínquer. Os tempos de pega dos cimentos experimentais produzidos com argila calcinada (CIM-Z) foram superiores aos cimentos com fíller calcário (CIM-F). Esse comportamento deve-se ao fato de a reação pozolânica promover um período de indução mais longo, uma vez que, nas primeiras horas essas reações são mais lentas, em função da necessidade da formação da portlandita (CH), não podendo formar hidratados abundantes para permitir o endurecimento da pasta (Neckel *et al.*, 2023). Adicionalmente, a argila pode afetar a demanda de água dessas misturas.

A resistência à compressão das argamassas produzidas com os cimentos experimentais e adição de pozolanas (cimentos CIM-Z) foi inversamente proporcional ao teor de substituição nas idades iniciais (3 e 7 dias). No entanto, este comportamento é alterado aos 28 dias, exceto para o cimento para o cimento CIM-Z50. De acordo com Barbalho *et al.* (2020) este comportamento pode ser atribuído à formação tardia de C-S-H adicional, devido às reações pozolânicas. No entanto, devido ao menor teor de clínquer no cimento contendo apenas 43,3% de clínquer (CIM-Z50), há uma grande redução dos teores de alita e belita, reduzindo a formação de C-S-H (Antoni et al., 2012).

Para os cimentos com adição de fíller calcário (cimentos CIM-F) foram observados valores inferiores de resistência à compressão em todas as idades, quando comparados ao verificados para o cimento de referência

(CIM-0), independente da idade. Quando se compara aos cimentos produzidos com argila calcinada (CIM-Z), observa-se uma maior resistência inicial (até os 7 dias), devido aos maiores teores de clínquer, no entanto, o ganho de resistência entre 7 e 28 dias é mais acentuado para os cimentos com pozolanas. De acordo com Berodier e Scrivener (2014) elevados teores de material carbonático (fíller) têm um efeito de diluição na matriz, devido à sua menor alcalinidade e atividade na hidratação do cimento, reduzindo a quantidade de produtos de hidratação por unidade de volume.

Vale ressaltar que todos os cimentos experimentais apresentaram resistências mecânicas superiores ao estabelecido pela norma, conforme Tabela 3. Os resultados evidenciam que a adição de materiais como fíller calcário ou pozolanas (argila calcinada) ao clínquer Portland influencia significativamente as propriedades físicos-mecânicas do cimento. Observa-se que elevados teores de adições minerais inertes (fillers) impactam negativamente as propriedades do cimento e, consequentemente, da matriz cimentícia por ele produzida. Além disso, a redução acentuada do teor de clínquer Portland realizada pela indústria cimenteira não é rigidamente controlada por normas, sendo apenas estabelecidas faixas para essas substituições, sem a devida exigência de avaliações detalhadas.

4 CONCLUSÕES

Os resultados sugerem que o emprego de diferentes adições minerais e redução do teor de clínquer afeta diretamente as características dos cimentos experimentais. O tempo de pega do cimento sem adição (CIM-0) é inferior ao dos cimentos contendo argila calcinada, devido à reação pozolânica.

A resistência à compressão das argamassas produzidas com os cimentos experimentais e adição de pozolanas (cimentos CIM-Z) foi inversamente proporcional ao teor de substituição nas idades iniciais, sendo satisfatório aos 28 dias, devido à formação tardia de C-S-H adicional, em consequência das reações pozolânicas. Para os cimentos com adição de fíller calcário (cimentos CIM-F) foram observados valores até 25% inferiores de resistência à compressão em todas as idades, quando comparados ao verificados para o cimento de referência (CIM-0), independente da idade.

Uma vez que grande parcela do cimento é consumido para fins não estruturais ou estruturais de baixa resistência, sugere-se que sejam criadas classes distintas de cimentos para diferentes aplicações. Adicionalmente, sugere-se que seja estudada a durabilidade de concretos contendo menores teores de clínquer.

REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro, 12 p.,2019

ABNT. **NBR 16372: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine).** Rio de Janeiro, 11 p., 2015.

ABNT. **NBR 16607: Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega**. Rio de Janeiro, 4 p., 2018.

ABNT. **NBR 16697: Cimento Portland – Requisitos**. Rio de Janeiro, 12 p., 2018.

ABNT. **NBR 17086-6: Cimento Portland –Análise química. Parte 6: Determinação da perda ao fogo**. Rio de Janeiro, 3 p., 2023.

ANTONI, M.; ROSSEN, J.; MARTIRENA, F. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1579-1589, 2012. Doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006.

BARBALHO, E. D. A.; SILVA, E. F. D.; RÊGO, J. H. D. S. Estudo da proporção de argila calcinada e filer calcário no cimento LC3 para diferentes teores de substituição. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 25, s/n, paper 12578, 17p., 2020. Doi: https://doi.org/10.1590/S1517-707620200001.0906.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H. **Journal of the American Ceramic Society. American Ceramic Society**, v. 97, n. 12, 3764–3773 p., 2014. Doi: 10.1111/jace.13177.

GENG, J., EASTERBROOK, D., LI, L.Y.; MO, L.W. The stability of bound chlorides in cement paste with sulfate attack. **Cement and concrete research**, v. 68, p. 211–222, 2015. Doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.11.010.

HENNING, R.; STURM, P.; KEßLER, S.; GLUTH, G.J. Corrosion of hybrid alkaline cements in saline solution simulating evaporite rock – Effect of the Portland clinker content. **Cement and concrete research**, v. 172, n. 107215, p. 107215, 2023. Doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107215.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Disponível em: Impulsionando a eficiência energética em indústrias pesadas – Análise - IEA. Acesso em: 22 out. 2023.

LIN, R.-S.; WANG, X.-Y.; YI-HAN. Effects of cement types and addition of quartz and limestone on the normal and carbonation curing of cement paste. **Construction and building materials**, v. 305, n. 124799, p. 124799, 2021. Doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124799.

NECKEL, R. M., SCHRAMMEL, J., BALESTRA, C. E. T., BOFFO ARANTES, C.. AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS POZOLÂNICOS NA CONSISTÊNCIA E TEMPO DE PEGA DE PASTAS DE LC³. **SIMPÓSIO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO CIMENTO**, 1(00), 1–6, 2024. Disponível em: https://eventos.antac.org.br/index.php/sbcc/article/view/3675. Acesso em: 20 dez. 2024.

OLIVEIRA, K. C.; ANDRADE, S. F. TEORIA DA FIRMA E SUSTENTABILIDADE AMBIENTAL NO MERCADO FINANCEIRO BRASILEIRO. **Revista Livre de Sustentabilidade e Empreendedorismo**, v. 7, n. 6, p. 198-236, 2022.

SHAH, V.; BISHNOI, S. Carbonation resistance of cements containing supplementary cementitious materials and its relation to various parameters of concrete. **Construction and building materials**, v. 178, p. 219–232, 2018. Doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.162.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC), 2022. **Relatório Anual.** http://www.snic.org.br/pdf/RelatorioAnual2022final.pdf. Acessado em: 05/09/2023.

WANG, X., LIU, J., JIN, Z., CHEN, F., ZHONG, P. AND ZHANG, L. Real-time strain monitoring of reinforced concrete under the attacks of sulphate and chloride ions based on XCT and DIC methods. **Cement & concrete composites**, v. 125, n. 104314, p. 104314, 2022.Doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104314.