SBCC 2025
II Simpósio Brasileiro de Ciência do Cimento

OTIMIZAÇÃO DE SULFATOS EM CIMENTOS COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE ARGILAS CALCINADAS E AREIAS DE MINERAÇÃO

Sulfate Optimization in Cements with Partial Substitution of Calcined Clays and Mining Sands

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

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

Resumo

Argilas calcinadas podem ser incorporadas em cimentos como materiais cimentícios suplementares (MCS) para mitigar os malefícios ambientais da indústria cimenteira. No entanto, ao substituir o cimento por esse material, é usualmente observado um comportamento de sistema hipossulfatado, tornando-se necessário realizar o ajuste de sulfatos para otimizar a reação de hidratação das fases, garantindo uma pega adequada, maior resistência à compressão, melhor comportamento reológico, menor expansibilidade e maior durabilidade. Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo otimizar o teor de sulfatos a partir do uso de $CaSO_4$ em cimentos com 30% e 50% de substituição por um MCS composto por argila e areia residuais de mineração, utilizando teores de 1, 2 e 3% de $CaSO_4$. Observou-se que para 50% de substituição, os teores foram adequados, enquanto para 30% de substituição, o sistema continuou apresentando comportamento hipossulfatado.

Palavras-chave: Argilas calcinadas, Materiais Cimentícios Suplementares, Otimização de Sulfatos, Resíduo de mineração.

ABSTRACT

Calcined clays can be incorporated into cements as supplementary cementitious materials (SCMs) to mitigate the environmental harm of the cement industry. However, when replacing cement with this material, a hyposulfated system behavior is usually observed, making it necessary to adjust sulfates content to optimize the hydration reaction of the phases, ensuring adequate setting, greater compressive strength, better rheological behavior, lower expansion and greater durability. In this context, the aim of this study was to optimize the sulphate content using CaSO4 in cements with 30% and 50% substitution by an MCS made up of clay and sand from mining waste, using 1, 2 and 3% of CaSO4. It was observed that for 50% substitution, the contents were adequate, while for 30% substitution, the system remained hyposulphated.

Keywords: Calcined clays, Supplementary cementitious materials, Sulphate optimization, Mining waste.

1 INTRODUÇÃO

A incorporação de argila calcinada como material cimentício suplementares (MCS) para produzir cimento é uma das soluções técnicas mais acessíveis e economicamente viáveis para a descarbonização do setor de cimento. Argilas calcinadas ricas em metacaulinita são um tipo de MCS amplamente utilizado devido ao seu potencial pozolânico (SHARMA et al., 2021). No entanto, ao substituir o cimento por esse material, é usualmente é observado um comportamento de sistema hipossulfatado, em que a depleção de sulfato é acelerada (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021; AVET; SCRIVENER, 2018; HAY; CELIK, 2023; RODRIGUEZ; TOBON, 2020; WHITTAKER et al., 2014). Em sistemas com argila, os íons de Al geralmente antecipam a depleção de sulfato pela maior formação de etringita. Outro efeito é que a redução de teor de clínquer deixa o sistema com mais espaço livre para crescimento dos cristais de C-S-H, mas ao mesmo tempo, proporciona menos C_3S para sua formação. Com mais C-S-H, maior é a adsorção de sulfatos

em sua superfície, também antecipando a depleção de sulfatos. Torna-se necessário, portanto, realizar o ajuste de sulfatos para que a reação de hidratação do C_3S ocorra de forma adequada e antes da hidratação dos aluminatos, garantindo a otimização do sistema. Recentemente diversos estudos exploraram a otimização do sulfato em sistemas LC[3] e com incorporação de argila calcinada (PY et al., 2024; SILVA et al., 2024a, 2024b), elucidando a importância do estudo desta característica a fim de potencializar o uso de argilas. Neste contexto, este estudo teve como objetivo otimizar o teor de sulfatos a partir do uso de $CaSO_4$ em cimentos com 30% e 50% de substituição por argila caulinítica residual calcinada e areia provenientes de resíduos de mineração.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR E CIMENTO

As caracterizações químicas, físicas e mineralógicas dos materiais utilizado são apresentadas na Tabela 1. A argila foi recebida, seca em estufa a 100°C por 24 horas, britada em triturador até obter um diâmetro inferior a 2mm e calcinada em forno mufla por 3 horas a uma temperatura de 800°C. A seguir foi feita a moagem em moinho de bolas de laboratório até a obtenção do tamanho de partícula médio de 18µm. Através de ensaio de DRX, obteve-se que a argila crua possui um teor de caulinita de 70,3% e o restante da sua composição é goetita e hematita. Após a calcinação, a argila apresentou um teor de caulinita de 1,69%, indicando a efetividade do processo. Por conta do alto conteúdo de caulinita do material, optou-se por combinar a argila com uma areia de mineração, em um blend 50/50, a fim de obter um teor de caulinita mediano mais usual em comparação a outras argilas. O material combinado foi chamado de MCS. A areia de mineração foi seca da mesma forma que a argila e moída até um tamanho de partícula médio de 25 µm. Posteriormente os materiais foram misturados para compor o blend. Por fim, o DRX do CPV indicou que suas principais fases são C_3S (55,2%), C_2S (21,9%), C_3A (1,9%) e C_4AF (9,1%).

Tabela 1: Caracterização química, física e mineralógica dos materiais

Método	Parâmetros	Argila caulinítica (%)	Areia (%)	CP V ARI (%)	MCS (%)
FRX	SiO_2	36,8	82,1	0,2	60,2
	Al_2O_3	29,9	0,5	4,5	14,8
	Fe_2O_3	27,2	18,0	18,6	23,1
	CaO	0,1	0,0	0,2	0,1
	MgO	0,3	0,2	3,3	0,2
	TiO_2	2,3	0,0	63,5	1,1
	P_2O_5	0,5	0,0	0,3	0,2
	Na_2O	0,2	0,2	0,08	0,0
	K_2O	0,1	0,0	2,9	0,0
	MnO	0,3	0,1	4,9	0,2
	LOI	2,1	0,4	-	1,1
Granulometria à laser	D10 (µm)	1,3	2,4	1,5	1,7
	D50 (µm)	8,8	17,7	9,7	12,7
	D90 (µm)	49,9	56,3	25,4	56,1
	D médio (µm)	18,3	25,7	12,4	22,7
	Retido 45µm	17,5	16,7	1,2	17,5

2.2 TESTES E FORMULAÇÕES

Para avaliar a otimização de sulfatos, neste estudo foram utilizados dois dos métodos mais comuns: resistência a compressão e calorimetria isotérmica (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021). As formulações testadas encontram-se na Tabela 2. O ensaio de resistência à compressão foi realizado conforme a NBR 7215 (ABNT, 2019) em 1, 3, 7 e 28 dias. A calorimetria foi feita em pasta com uma relação água/cimento de 0,48 por 72 horas.

Tabela 2: Formulações avaliadas para o ajuste de sulfatos

Formulação	Resistência à compressão			Calorimetria isotérmica		
	$CaSO_4$ (g)	MCS (g)	CPV ARI (g)	$CaSO_4$ (g)	MCS (g)	CPV ARI (g)
30% MCS	0	187,2	436,8	0	15	35
30% MCS - 1% $CaSO_4$	6,24	187,2	436,8	0,5	15	35
30% MCS - 2% $CaSO_4$	12,48	187,2	436,8	1,0	15	35

Formulação	Resistência à compressão			Calorimetria isotérmica		
	$CaSO_4$ (g)	MCS (g)	CPV ARI (g)	$CaSO_4$ (g)	MCS (g)	CPV ARI (g)
30% MCS - 3% $CaSO_4$	18,72	187,2	436,8	1,5	15	35
50% MCS	0	312	312	0	25	25
50% MCS - 1% $CaSO_4$	6,24	312	312	0,5	25	25
50% MCS - 2% $CaSO_4$	12,48	312	312	1,0	25	25
50% MCS - 3% $CaSO_4$	18,72	312	312	1,5	25	25

3 RESULTADOS

Os resultados do ensaio de calorimetria isotérmica são apresentados na Figura 1 e na Tabela 3. As formulações com 30% de MCS apresentaram um calor acumulado total (J/g) superiores às formulações com 50% MCS, devido ao maior teor de clínquer e consequentemente da cinética de reação. De forma geral, substituir cimento por MCS antecipa a depleção de sulfatos (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021), e este comportamento foi observado nos sistemas avaliados. Observa-se um ligeiro aumento do calor total com o aumento do teor de $CaSO_4$ nos grupos de 30% e 50% MCS, indicando que a incorporação do sulfato tem efeito benéfico no sistema. O fluxo de calor no grupo de 30% apresentou alargamento no pico de hidratação dos silicatos, no entanto, não apresentou um ponto de depleção de sulfatos bem definido para nenhuma das quantidades incorporadas. O grupo de 50% MCS também apresentou alargamento do pico principal de hidratação de silicatos, e o ponto característico de depleção de sulfatos pode ser observado, em especial para os teores de 2 e 3% de $CaSO_4$. Dentro deste sistema, existem dois efeitos que possuem ampla influência no consumo de sulfatos. Primeiro, a incorporação de mais Al, proveniente das argilas, que aumenta a demanda de sulfatos. Em segundo lugar, a diminuição do teor de cimento nos sistemas permite mais espaço livre para hidratação do C_3S e crescimento dos cristais de C-S-H, que absorvem mais sulfato e, por consequência, também aumentam sua demanda. Contudo, quanto menor a quantidade de cimento, também menor a quantidade de C_3S disponível para reagir (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021). Nos sistemas estudados, é possível que o sistema com 30% de substituição tenha ainda se mantido hipossulfatado pois tinha tanto mais espaço para crescimento dos cristais de C-S-H e mais C_3S para reagir, e o sulfato adicionado não foi suficiente para suprir a demanda extra. Por outro lado, o sistema com 50% de substituição, apesar de ter ainda mais espaço para o crescimento dos cristais e maior teor de Al, não tinha tanto C_3S para reagir e formar C-S-H, e por isso os teores de sulfato ficaram adequados.

Figura 1: Resultados de calorimetria isotérmica

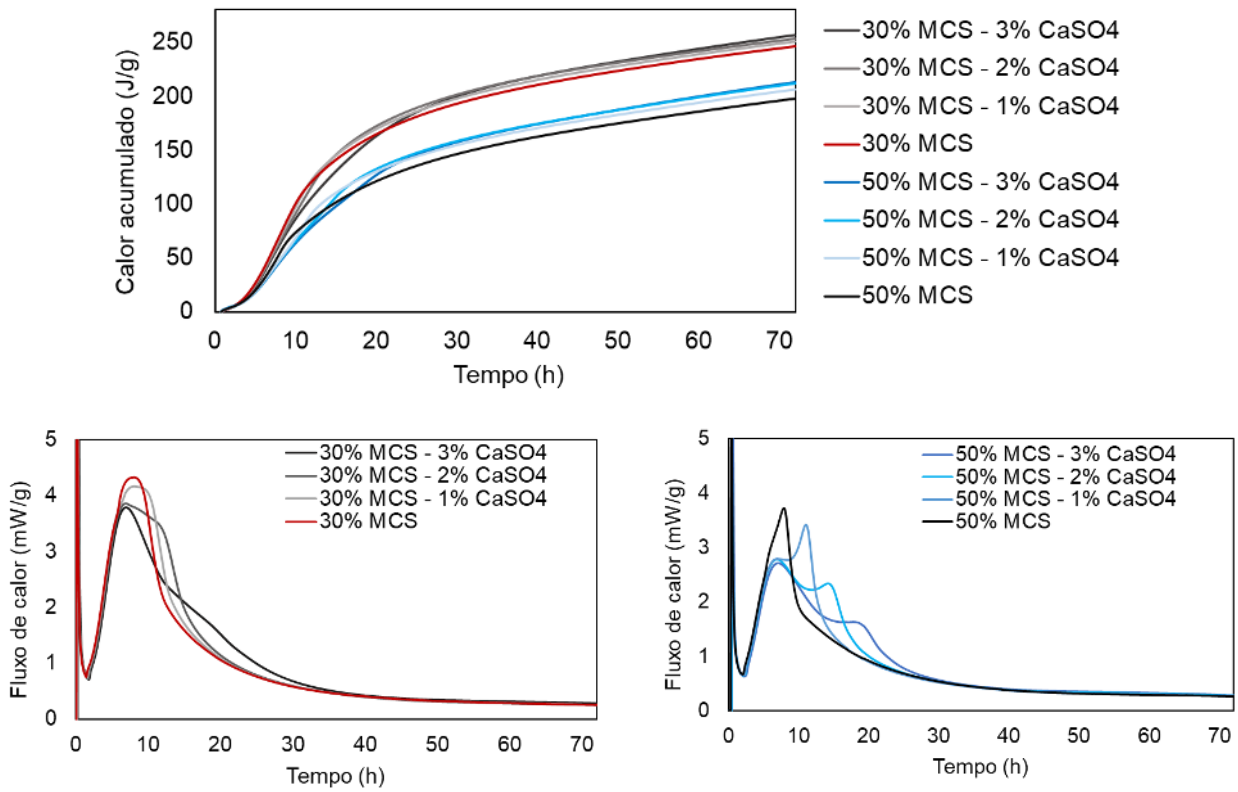
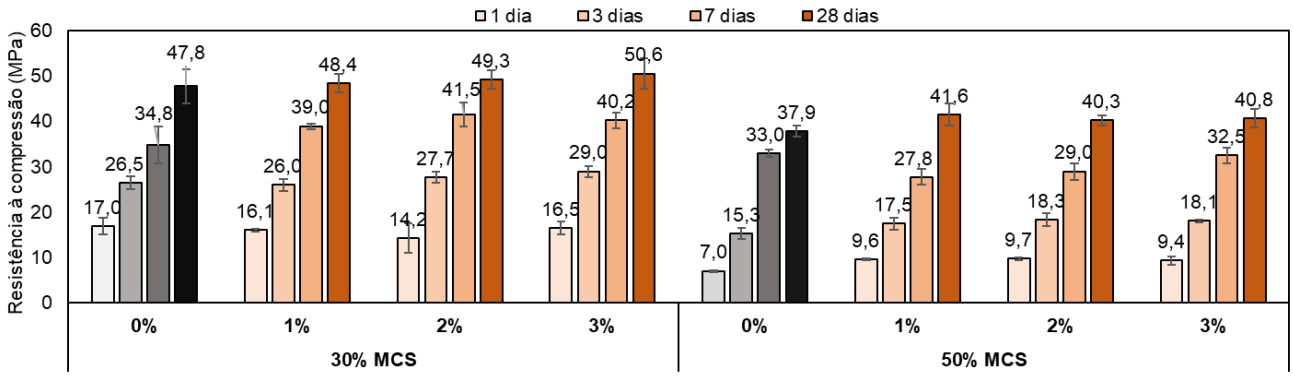


Tabela 3: Resultados de calorimetria isotérmica

Formulação	Máximo calor liberado (mW/g)	Calor acumulado (J/g)	Tempo pico máximo (h)
30% MCS	4,3	246	8,0
30% MCS - 1% CaSO4	4,2	251	8,0
30% MCS - 2% CaSO4	3,9	253	6,9
30% MCS - 3% CaSO4	3,8	257	6,9
50% MCS	3,7	198	7,9
50% MCS - 1% CaSO4	3,4	206	11,1
50% MCS - 2% CaSO4	2,8	212	6,9
50% MCS - 3% CaSO4	2,7	213	7,1

Os resultados de resistência à compressão são apresentados na Figura 2. Para 50% de MCS, a incorporação de sulfato, em todas as quantidades, apresentou melhora na resistência a compressão. Para 30%, foi observada uma piora na resistência dos sistemas com 1 dia, mas de forma geral melhor desempenho nas idades mais avançadas, o que indica que o sulfato adicionado não teve o efeito esperado nas primeiras horas de hidratação para este sistema, resultado que está em concordância com o observado na calorimetria.

Figura 2: Resultados de resistência à compressão para 30% e 50% de substituição



4 CONCLUSÕES

Ajustes de $CaSO_4$ foram avaliados para otimizar os sistemas devido a substituição do cimento pelo MCS. Considerou-se o teor ótimo de sulfato quando o pico de aluminato ocorreu após o pico de silicato formando o característico ponto de depleção de sulfatos. Além disso, foram considerados os ganhos e/ou manutenção da resistência à compressão em 1, 3, 7 e 28 dias, o calor total acumulado e a amplitude e intensidade do pico principal de hidratação dos silicatos e aluminatos. Observou-se que para os sistemas com 30% de substituição, os teores de sulfato estudados não foram suficientes, mantendo os sistemas hipossulfatados. Para 50%, os teores incorporados demonstraram estar mais bem alinhados com a demanda do sistema. Com isso, é possível que o efeito mais pronunciado neste sistema seja a adsorção de sulfato no C-S-H, e considerando que o sistema com 30% de substituição tinha tanto mais clinquer, bem como espaço extra para o crescimento dos cristais, em comparação com sistemas sem incorporação de argilas, ele demanda uma quantidade de sulfatos maior que o sistema com 50% de substituição.

REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 7215 - Cimento Portland-Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. [s.l: s.n.]. . Acesso em: 2 jan. 2025.

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, 12 abr. 2021.
AVET, F.; SCRIVENER, K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 124–135, 1 maio 2018.
HAY, R.; CELIK, K. Performance enhancement and characterization of limestone calcined clay cement (LC3) produced with low-reactivity kaolinitic clay. **Construction and Building Materials**, v. 392, 15 ago. 2023.
PY, L. G. et al. Evaluation of ultrafine calcined clays on LC3 cements on the sulfate requirement, water demand and strength development. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 57, n. 1, 1 fev. 2024.
RODRIGUEZ, C.; TOBON, J. I. Influence of calcined clay/limestone, sulfate and clinker proportions on cement performance. **Construction and Building Materials**, v. 251, 10 ago. 2020.
SHARMA, M. et al. Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. **Cement and Concrete Research**, v. 149, p. 106564, nov. 2021.
SILVA, M. R. C. DA et al. Exploring sulfate optimization techniques in Limestone Calcined Clay Cements (LC3): limitations and insights. **Cement and Concrete Research**, v. 175, 1 jan. 2024a.
SILVA, M. R. C. DA et al. Effects of kaolinite and montmorillonite calcined clays on the sulfate balance, early hydration, and artificial pore solution of limestone calcined clay cements (LC3). **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 57, n. 8, 1 out. 2024b.
WHITTAKER, M. et al. The role of the alumina content of slag, plus the presence of additional sulfate on the hydration and microstructure of Portland cement-slag blends. **Cement and Concrete Research**, v. 66, p. 91–101, 19 ago. 2014.