

Cimentos Portland e Adições

PCC 3222 2023

Objetivo

- Apresentar as adições e os tipos de cimento Portland resultantes
- Explicar as razões das diferenças de comportamento dos diferentes tipos de cimento

Revisão Aula 1



<https://forms.gle/SMk53ZDTmSiA21Wy5>

Ligantes inorgânicos: De micropartículas para macro sólido poroso

Dissolução

dos grãos de ligante



PRECIPITAÇÃO

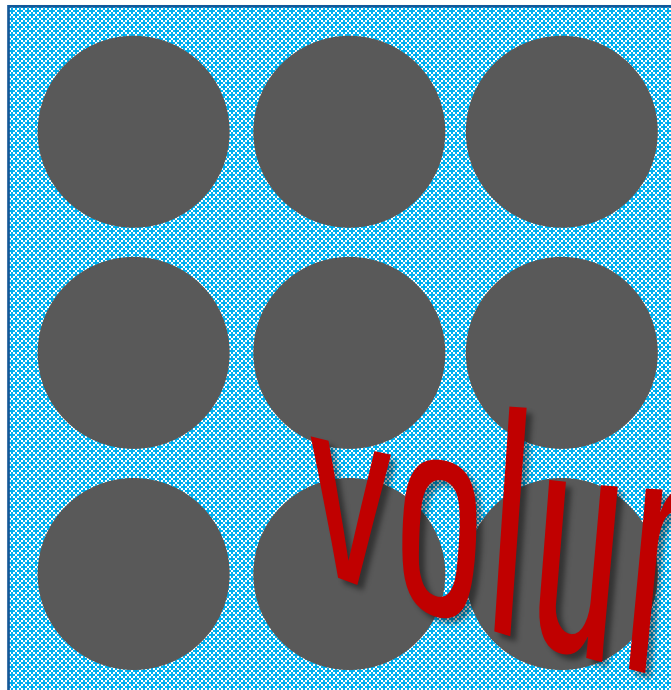
de novo sólido contínuo com geometria da forma

Endurecimento do Cimento

Hidratação: reação química com a água

aumento do volume de sólidos causa contato "molecular" entre cristais

Mistura



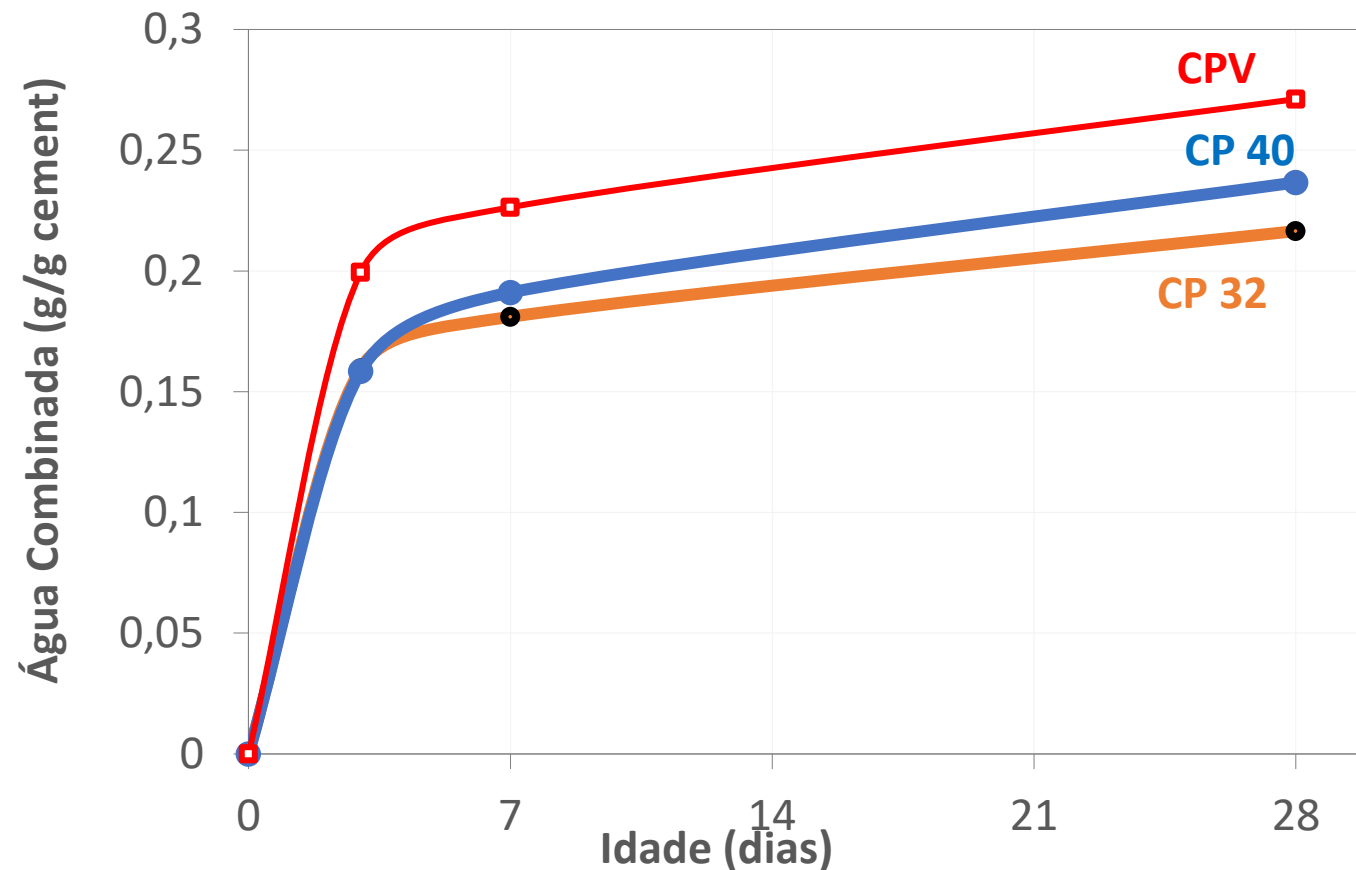
Tempo HR>95, T> 4°C



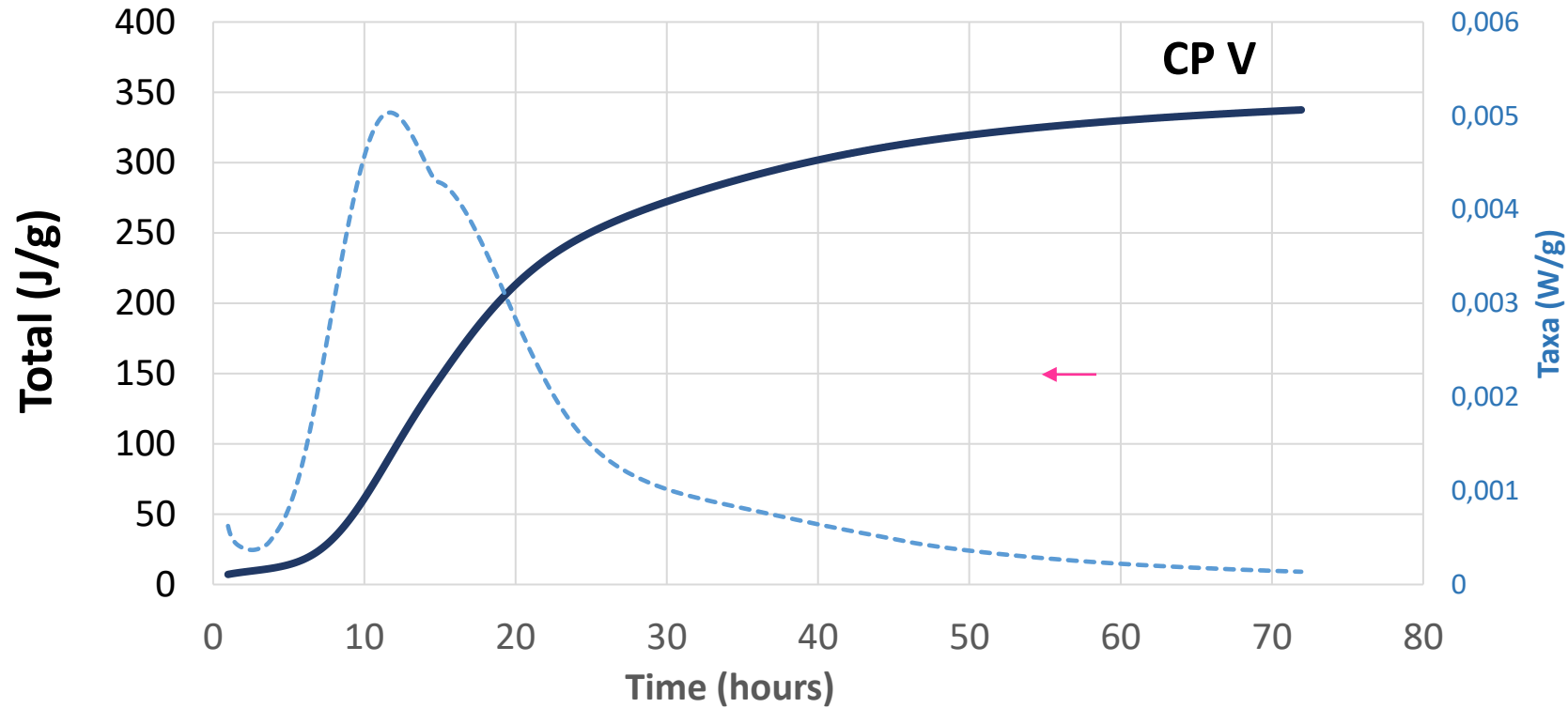
volume sólidos aumenta

volume aparente (externo) ~constante.

Água combinada com diferentes reatividades (classes de resistência) de cimento

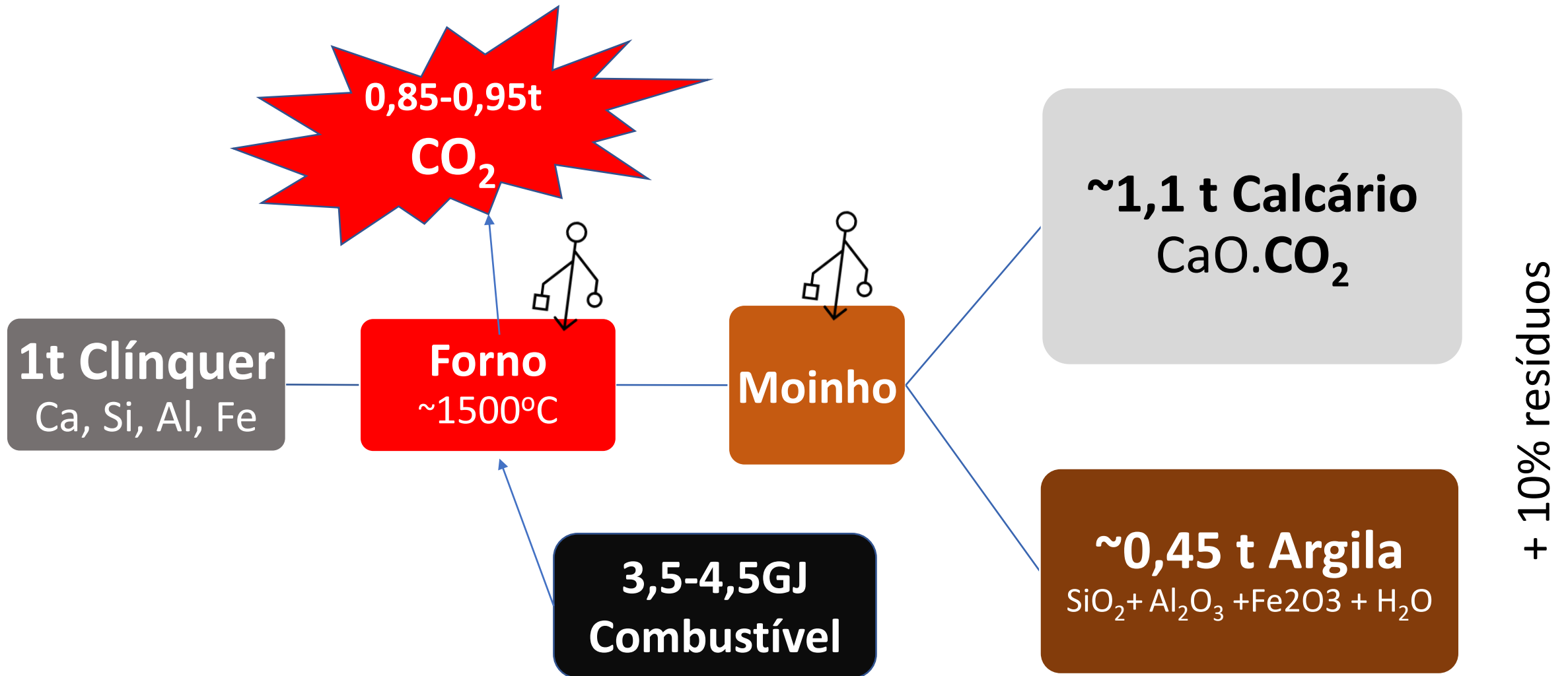


Calor de hidratação dos cimentos



Reações de hidratação são exotérmicas

Clínquer Portland: matéria prima fundamental do Cimento Portland



Composição química do clínquer

Origem	Óxido	Código	Massa (%)
Calcário	CaO	C	61–67%
Argila	SiO ₂	S	19–23%
	Al ₂ O ₃	A	2,5–6%
	Fe ₂ O ₃	F	0–6%
Combustível	SO ₃	Š	1,5–4,5%
Contaminantes, mineralizadores, etc...			

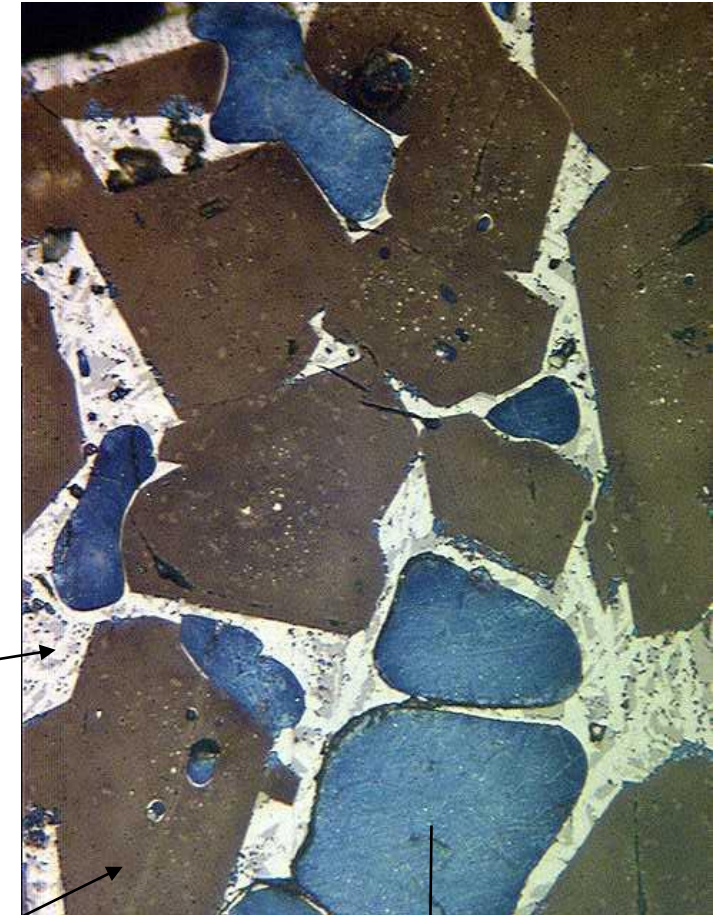
Principais fases minerais do clínquer

- C_3S - $3CaO.SiO_2$ Silicato tricálcico (alita)
- C_2S - $2CaO.SiO_2$ Silicato dicálcico (belita)
- C_3A - $3CaO.Al_2O_3$ Aluminato tricálcico
- C_4AF - $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ Ferro aluminato tetracálcico
- MgO Periclásio
- CaO Cal

Fase intersticial
 C_3A aluminatos;
 C_4AF ferro-aluminatos

C_3S
Alita (cristais com arestas)

C_2S Belita
(arredondada)



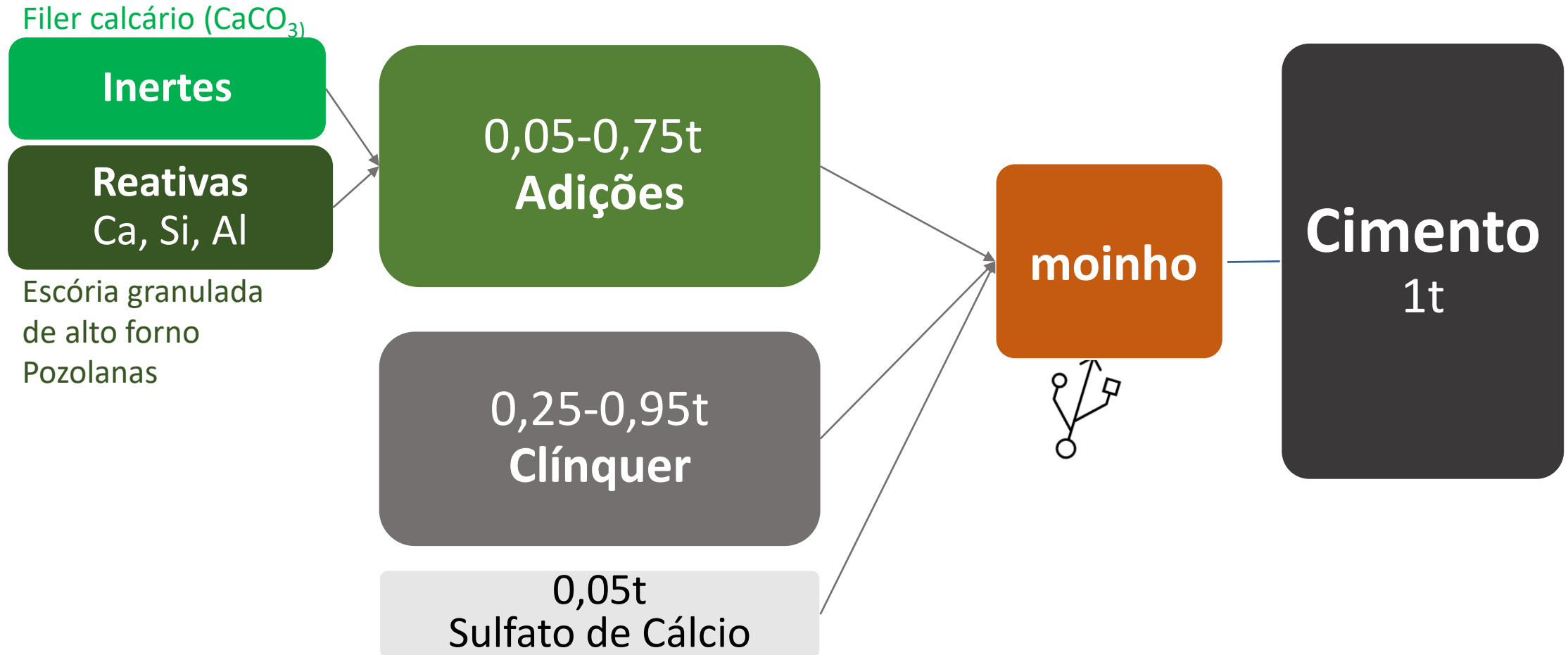
Composição do clínquer & propriedades

- 50-70% **Alita - C₃S**
 - Rápida reação
 - Controla resistência inicial
- 8 – 25% **Belita - C₂S**
 - Hidratação lenta
 - Resistências em idades avançadas
 - Baixo calor de hidratação
- 5-15% **C₃A** – Aluminato de Calcio
 - Reação imediata
 - Interfere com aditivos
 - Vulnerável ao ataque por sulfatos
- 4-15% **C₄AF**
 - Baixa reatividade
 - Ausente em cimento branco

Composição do clínquer & propriedades

- CaO
 - Erro de dosagem do produto
 - Rápida reação
 - Expansibilidade
- MgO (contaminante do calcário)
 - Reação lenta
 - Hidrata expandindo quando cimento esta endurecido
 - Limite NBR $\leq 6,5\%$

Cimento Portland: clínquer + sulfato + adições



Razões para o uso das adições

- **Econômicas**

- Reduz o teor do clínquer no cimento

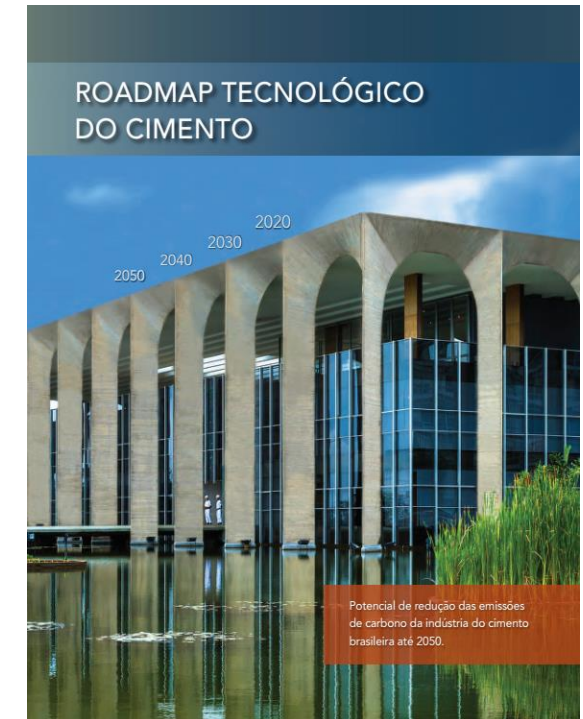
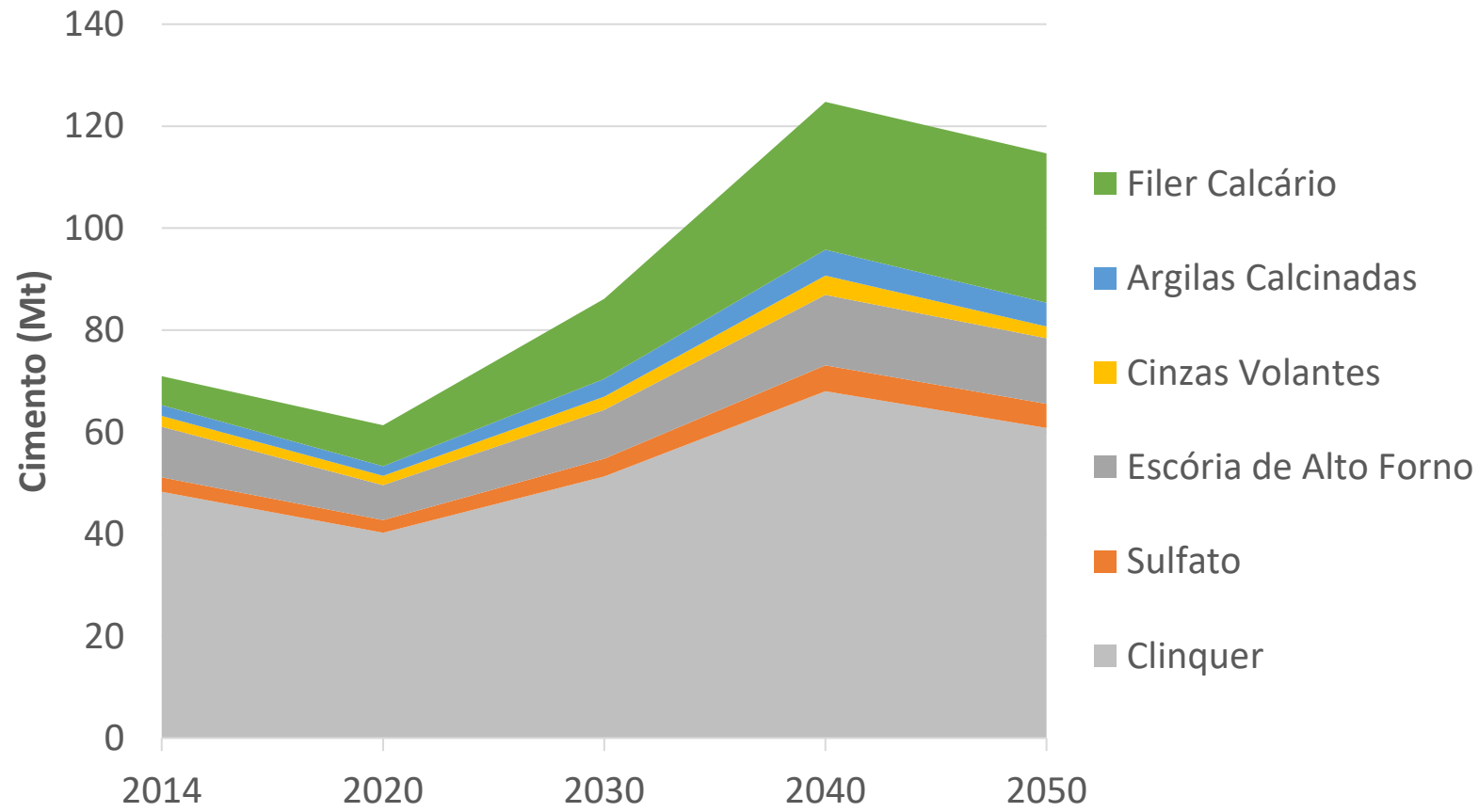
- **Ambiental**

- Uso de resíduos (outras indústrias), redução de aterros
- Emissões de CO₂ de resíduos → zero.

$$E_{\text{cimento}}(CO_2) = \frac{E_{\text{clínquer}} \times \text{clínquer}(\%) + E_{\text{adições}} \times \text{adições}(\%)}{\text{clínquer} + \text{adições}(\%)}$$

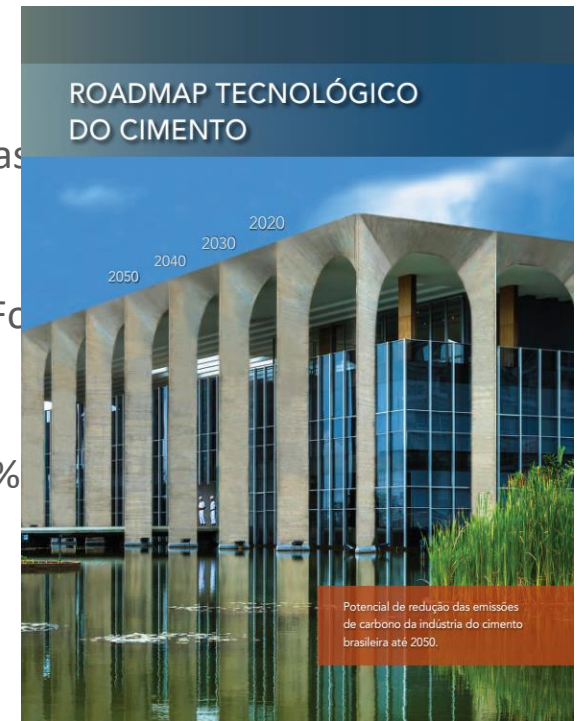
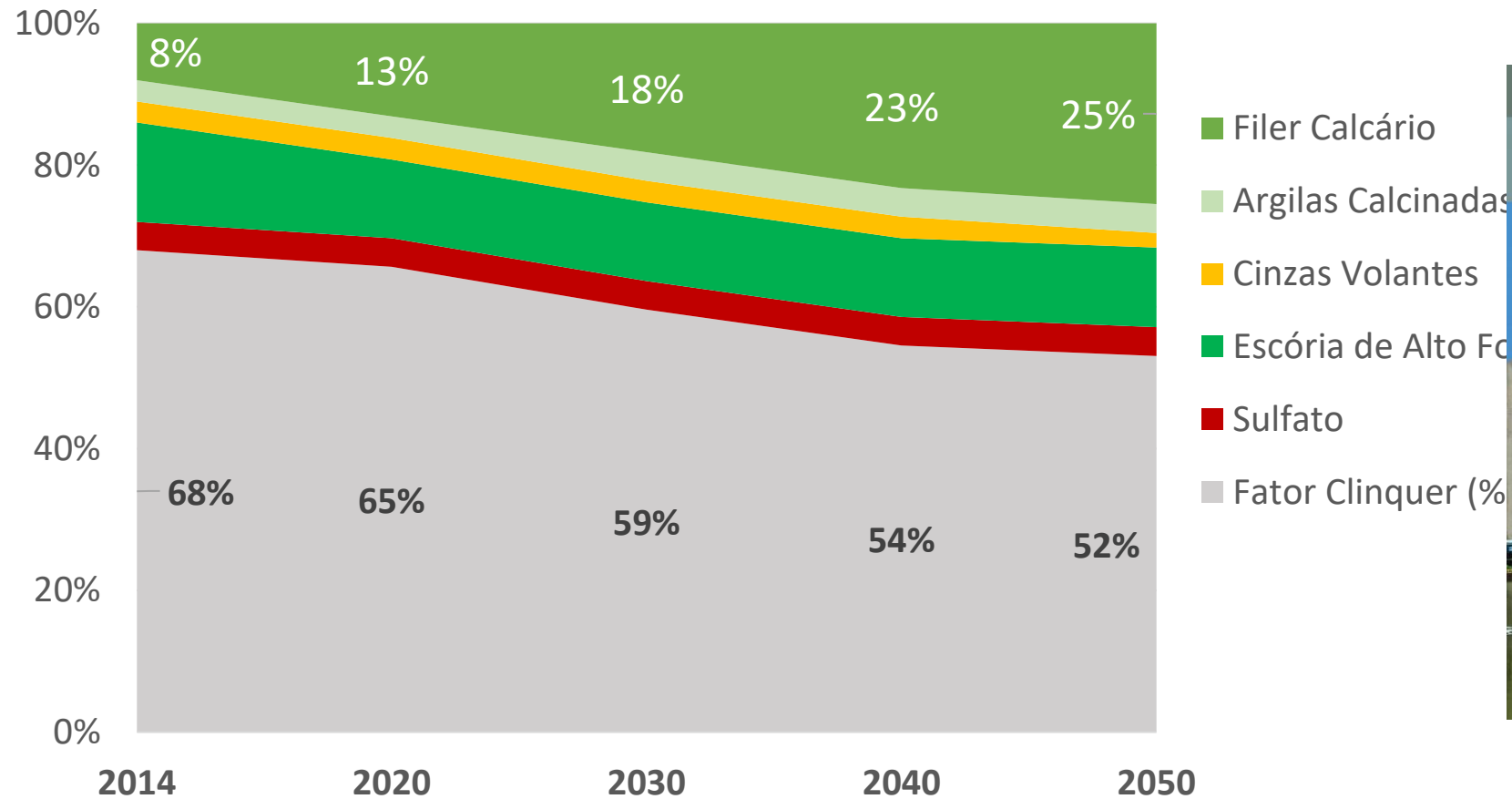
Evolução da produção de cimento

Roadmap Tecnológico do Cimento (ABCP)



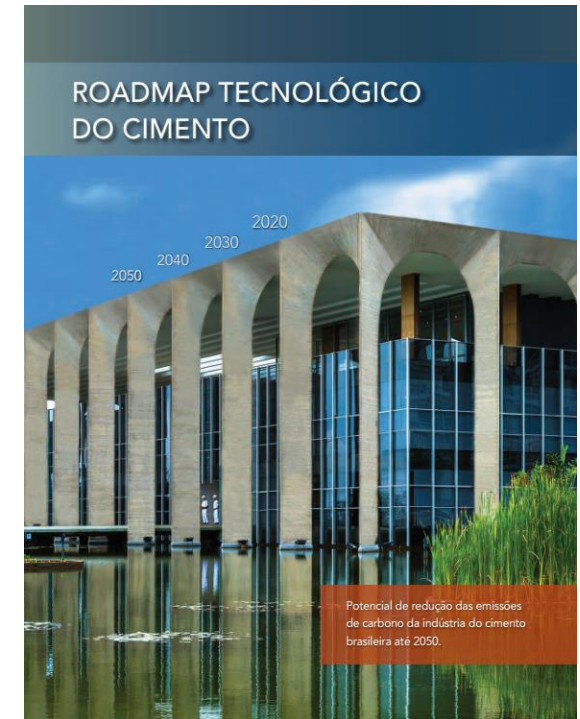
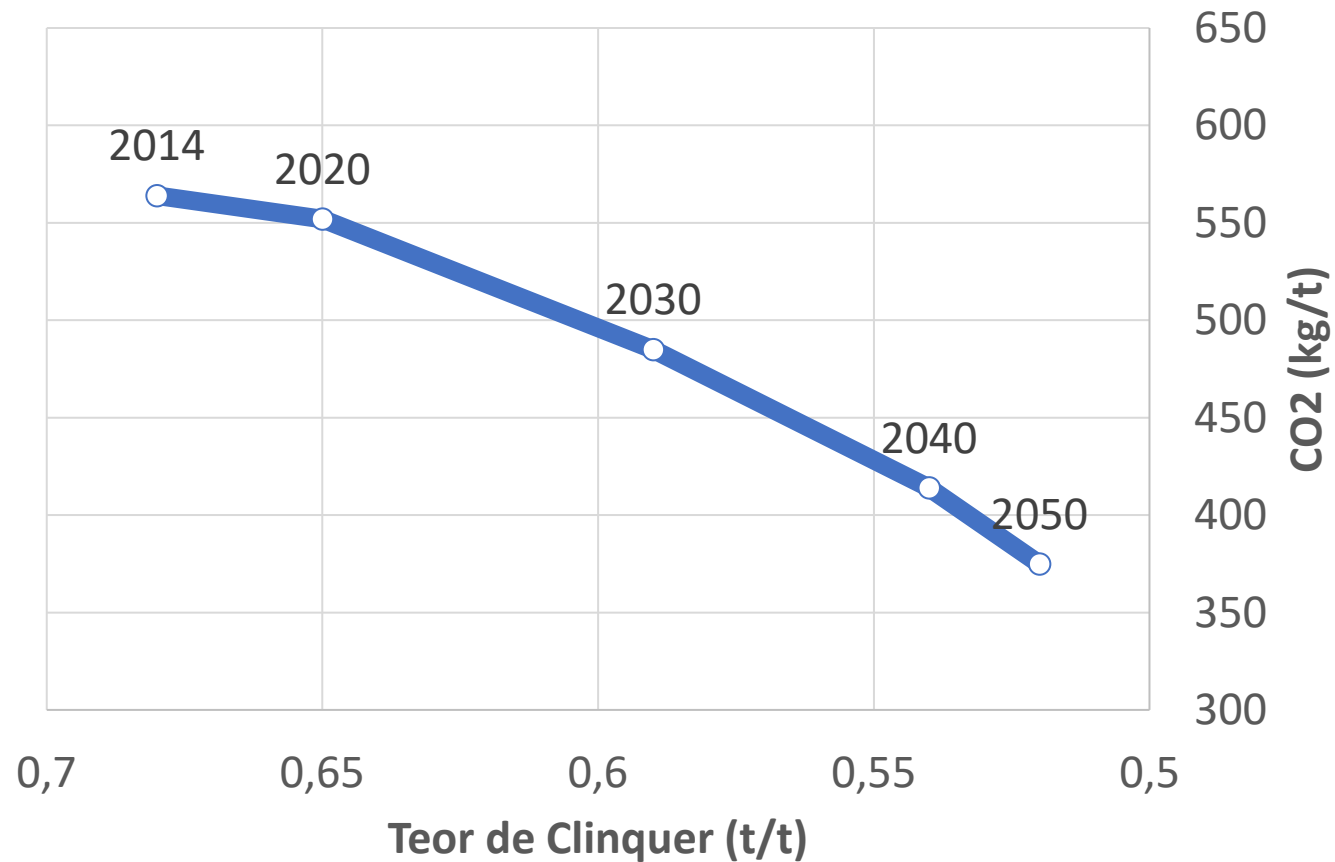
Teor médio de adições no cimento

Roadmap Tecnológico do Cimento (ABCP)



Evolução da pegada de CO₂

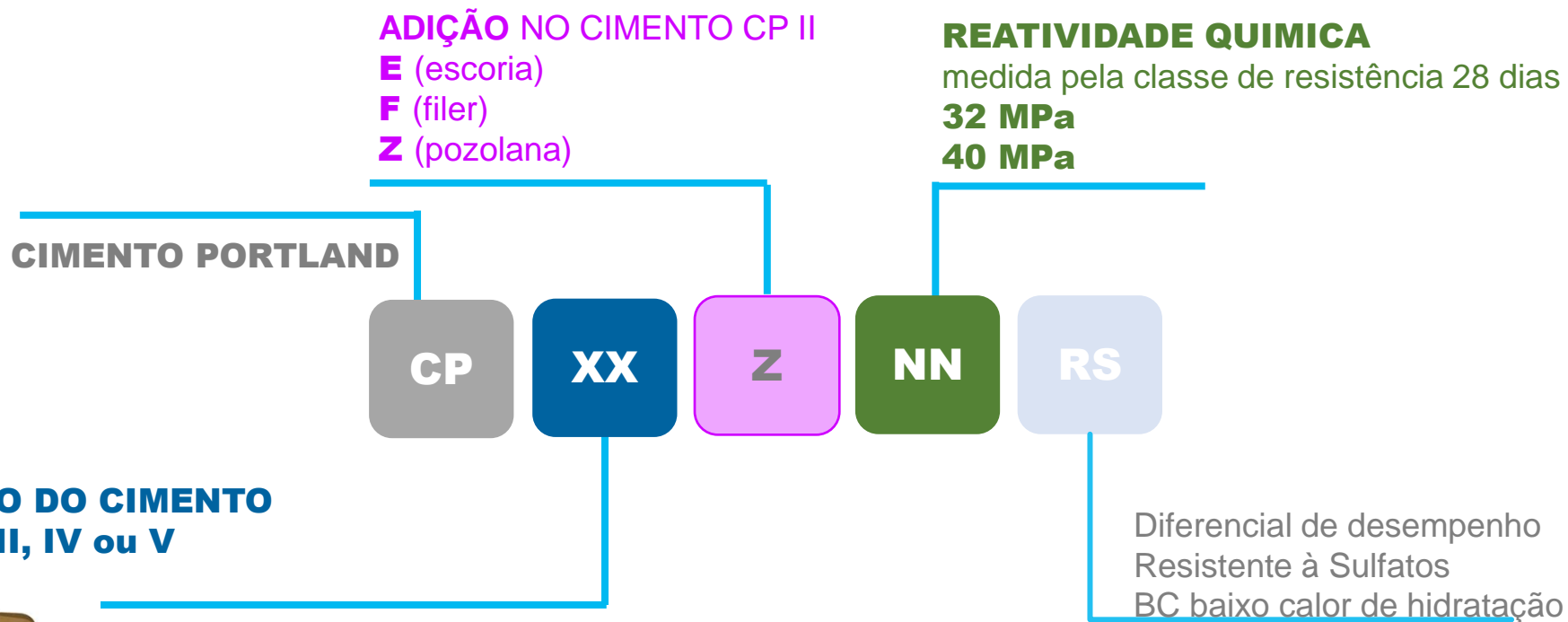
Roadmap Tecnológico do Cimento



Adições nos cimentos

- Alteram composição, reações químicas e microestrutura do cimento
- Afetam
 - a cinética de hidratação
 - Afetam a velocidade de ganho de resistência
 - Durabilidade
- Reduzem o calor de hidratação do cimento
- Diferentes cimentos com adição são formulados para apresentar classes de resistência (reatividade) aos 28 dias
 - 32 MPa
 - 40 MPa

Nomenclatura dos Cimentos Brasileiros



CP II-E – 32
CP III 40



Revisão rápida

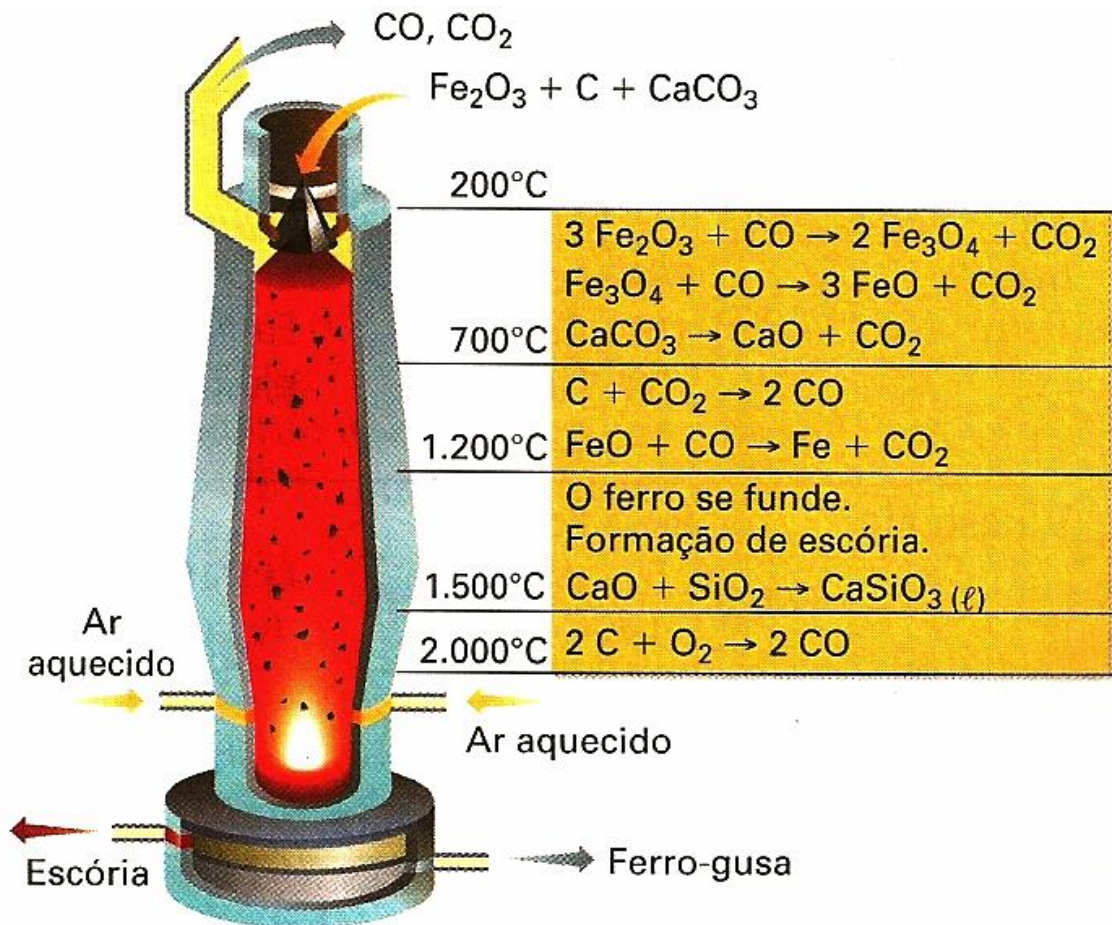
- Como os cimentos endurecem?
 - Porque utilizamos adições?
 - Qual a diferença esperada ente um cimento CP II-E 32 de um CP II-E 40?
-
- <https://forms.gle/3cJM75FjSSCSfMge9>



Escória granulada de alto forno

Adição reativa

Escórias de Alto Forno (EAF)

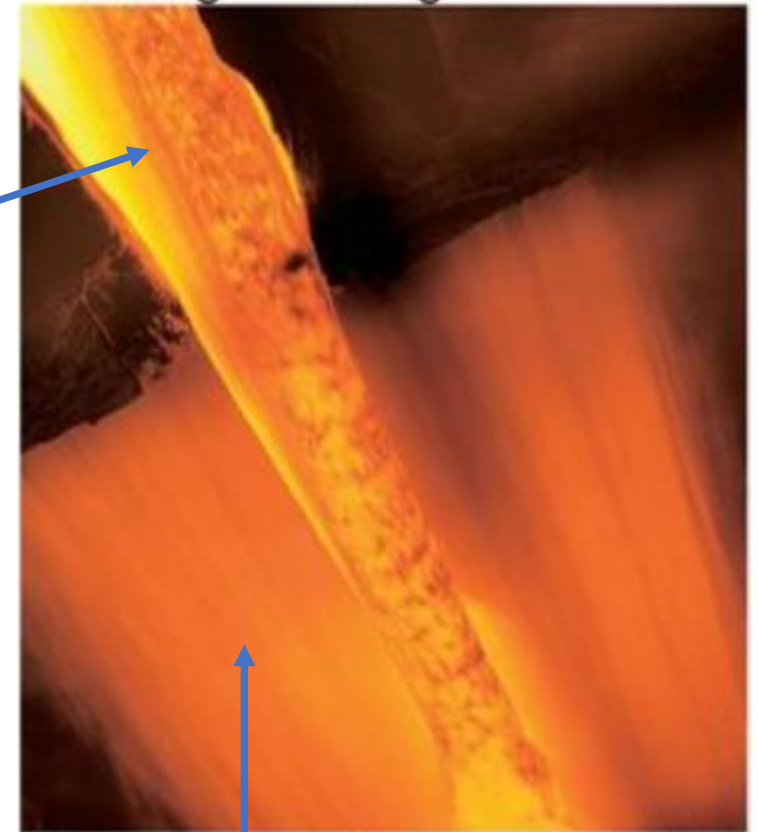


Fonte: https://sites.google.com/site/tecnologiaprocessometalurgico/_/rsrc/1369619383569/fundacao-i/2-fornos/9-f-especiais/Auto-Forno.png

Esquema de alto-forno siderúrgico em funcionamento.

Resfriamento brusco produz escória granulada (areia) amorfa e reativa

escória líquida
1500°C



Água a temperatura ambiente

Escória de alto-forno

1550°C

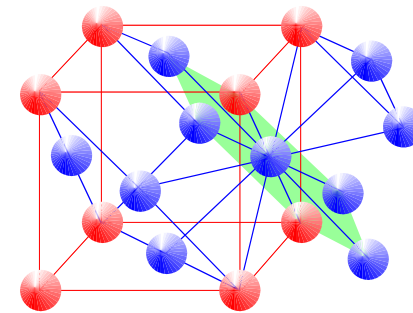
Resfriamento

rápido

lento

Energia

Amorfo



Adição
(reativa)

Agregado
(inerte)



Composição típica escórias de alto forno Brasileiras

	Escória Básica	Escória Ácida	Cimento Portland
CaO	40 - 45	24 - 39	66
SiO ₂	30 - 35	38 - 55	22
Al ₂ O ₃	11 - 18	8 - 19	5
MgO	2,5 - 9	1,5 - 9	<5
Fe ₂ O ₃	0 - 2	0,4 - 2,5	3
FeO	0 - 2	0,2 - 1,5	-
S	0,5 - 1,5	0,03 - 0,2	-
CaO/SiO₂	~1,31	~0,68	3

Escória de alto forno: efeitos no cimento

- **Reatividade**

- depende do teor de amorfo (não cristalina)
- Composição química da escória (CaO/SiO₂)
- Presença de contaminantes
- Meio aquoso – pH e íons dissolvidos (ativação)
- Finura

- **Reação mais lenta que a do clínquer**

- Menor calor de hidratação

Escória de alto forno: efeitos no cimento endurecido

- Resistência à compressão
 - Menor nas primeiras idades (<28 dias)
 - Maior nas idades avançadas (> 28 dias)
- Durabilidade
 - Poros mais finos: menor transporte de massa
 - Mais resistente ao ataque de sulfatos
 - Menor teor de Portlandita
- Retração
 - Maior retração por secagem devido a poros menores

Cimentos com adição de escória granulada de alto forno

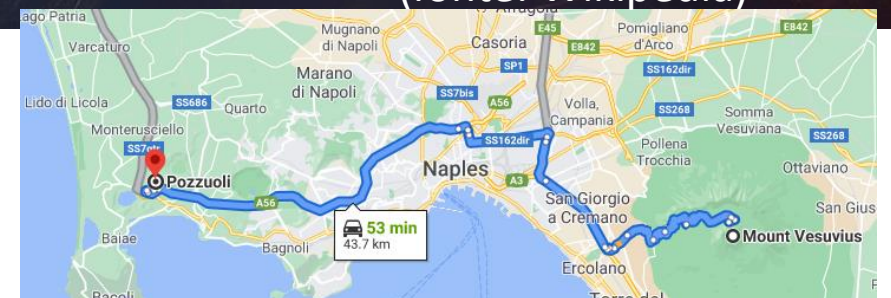
- CP II E: de 6 – 34%
- CP III: de 35 – 75%
- Disponibilidade de escória: ~12-15 Mt/ano
- Regiões: Sudeste e Nordeste (1 fábrica)

Pozolanas

Cinzas do Vesúvio
Pozolanas do cimento
Romano



Monte Vesúvio
(fonte: Wikipedia)



Pozolanas

Materiais compostos de principalmente de SiO_2 e Al_2O_3 , amorfos que finamente moídos são solúveis em meio alcalino ($\text{pH} > 12$) a temperatura ambiente.

Pozolanas são geradas a alta temperatura e resfriadas rapidamente

Ex: cinzas vulcânicas

Reação pozolânica

Dissolução da pozolana libera íons de **Si e Al** para reação com **hidróxido de cálcio** produzido pela dissolução do clínquer



- Cimento romano: **pozolana** + cal hidratada ($Ca(OH)_2$)

Principais Pozolanas no Brasil



Cinza volante das termoeletricas
a carvão mineral



Cinza de casca de arroz
(pouco usada)



Sílica ativa (NBR13956) no concreto
ferro silício e silício metalico

Resíduos de
processos industriais
CO₂ ~0

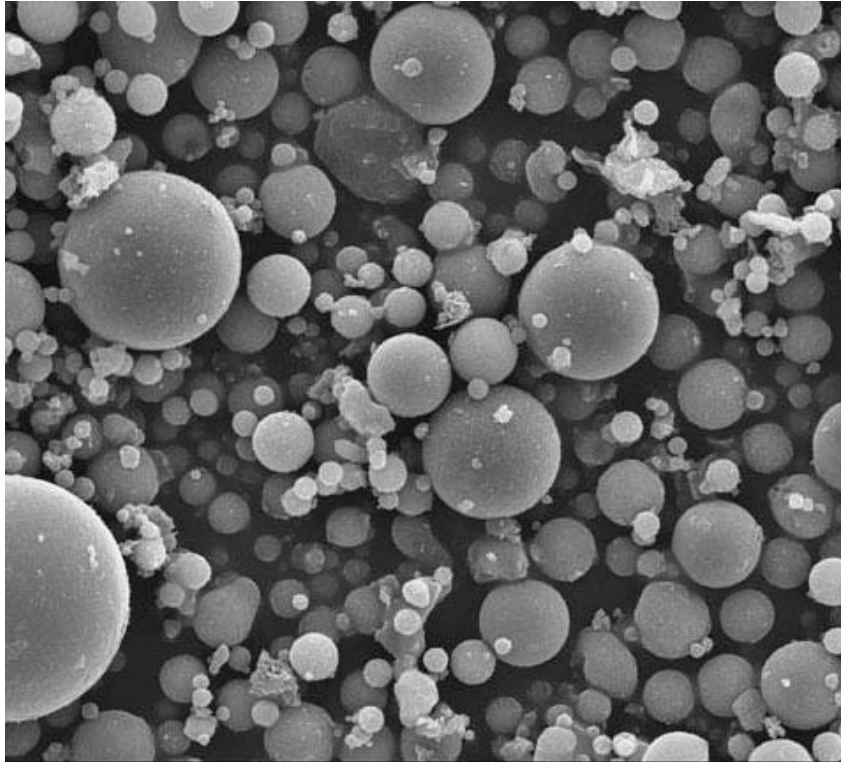


Argilas Calcinadas incluindo
Metacaulinita (NBR15894)

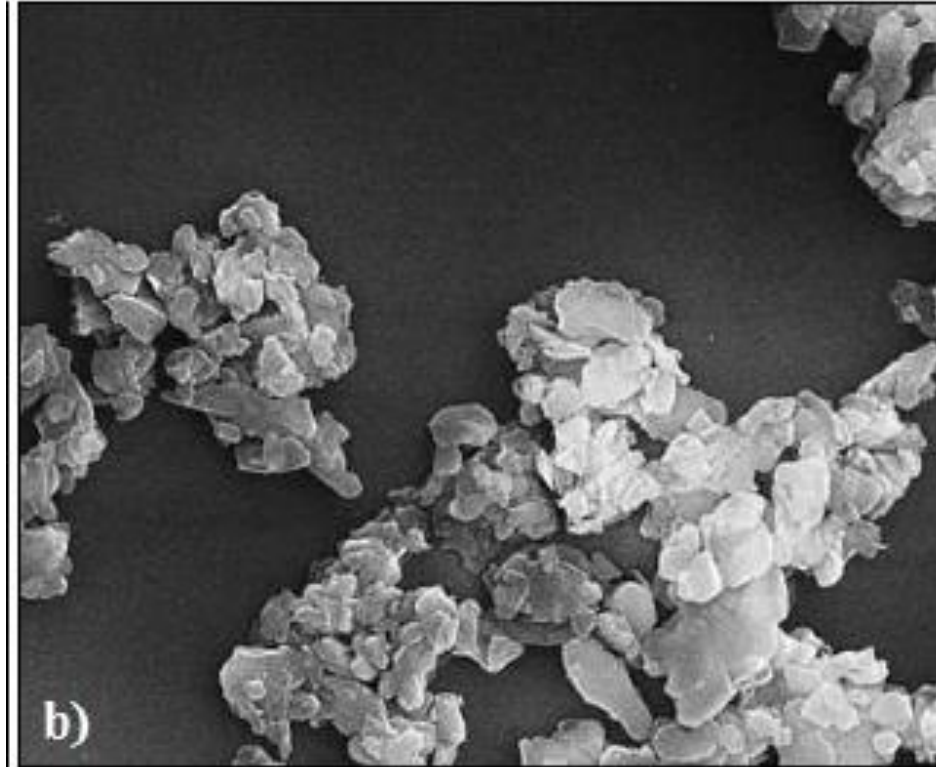
CO₂ do combustível
de calcinação
~0,20-35 tCO₂/t

Pozolanas

Cinza volante



Metacaulinita



Materiais geralmente mais finos que o cimento Portland (aglomeram)
Vítreos/amorfos (não cristalinos)

Análises químicas das pozolanas

Componente (wt.%)	Cinzas volante (1)			Metacaulim (2)	Escória (3)
	Bituminoso	Sub-bituminoso	Lignita		
SiO ₂	20–60	40–60	15–45	49-52	31-38
Al ₂ O ₃	5–35	20–30	10–25	40-43	9-13
Fe ₂ O ₃	10–40	4–10	4–15	<5	0-14
CaO	1–12	5–30	15–40	<3	38-44
MgO	0–5	1–6	3–10	<0.5	7-12
SO ₃	0–4	0–2	0–10	<1	<3
Na ₂ O	0–4	0–2	0–6	-	<3
K ₂ O	0–3	0–4	0–4	<3	<5
LOI	0–15	0–3	0–5	<2	<5

(1) <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>

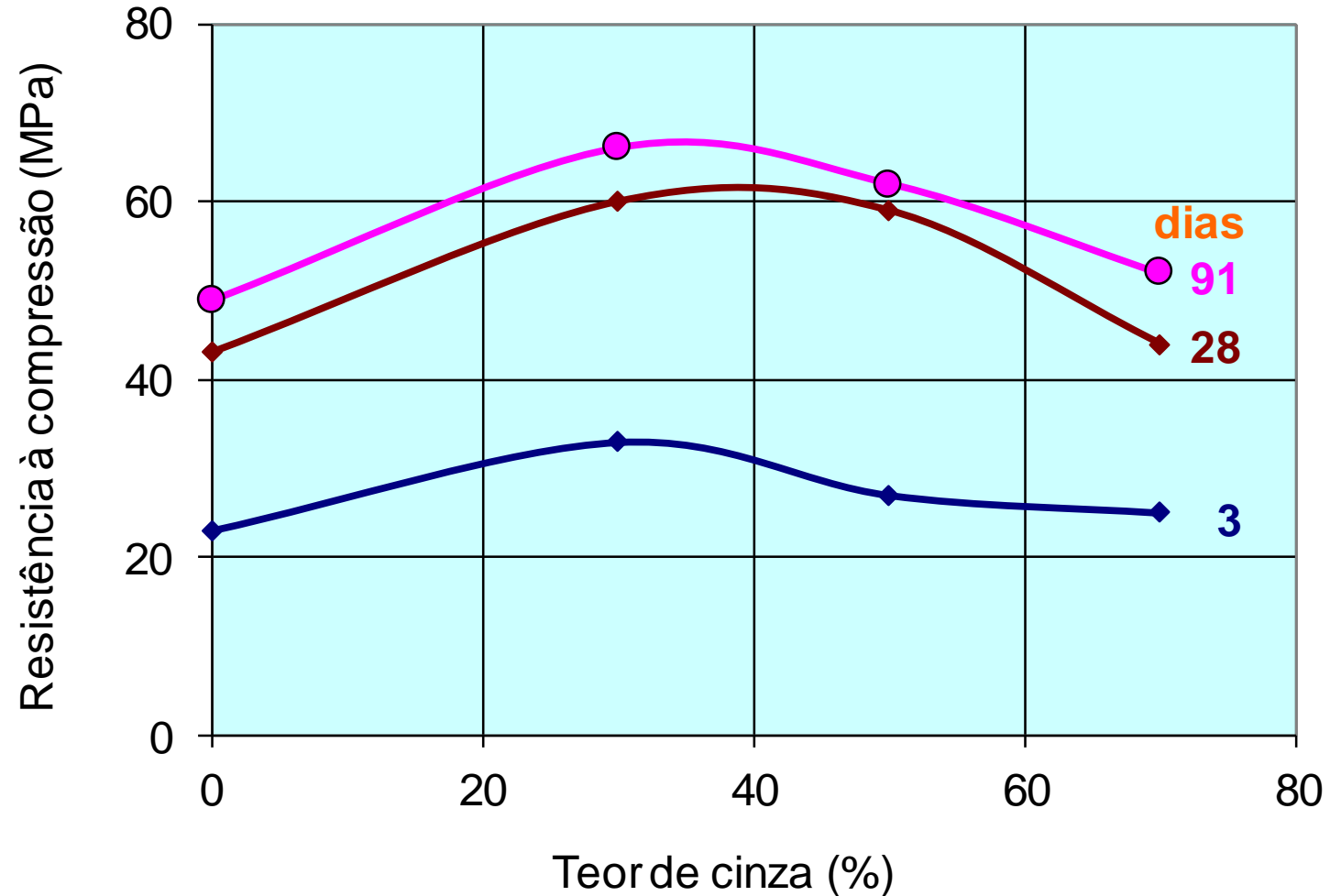
(2) <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125852> e <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.020>

(3) <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.009>

Pozolanas: características e efeitos no cimento

- **Reatividade**
 - a reação é geralmente lenta
 - Microsilica e metacaulim são mais rápidos
 - depende do tipo, da fração amorfa
 - pH e reagentes
- Redução do calor de hidratação do cimento
- **Resistência à compressão** (mat. cimentícios)
 - Menor nas primeiras idades (<28 dias)
 - Maior nas idades avançadas (> 28 dias)
- **Durabilidade** (mat. cimentícios)
 - Forma menos cal hidratada
 - **Menos poroso (mais C-S-H)**

Teor ótimo de adição de adição



Cimentos com pozolanas

- CP II-Z: de 6 a 14%
- CP IV: de 15 a 50%

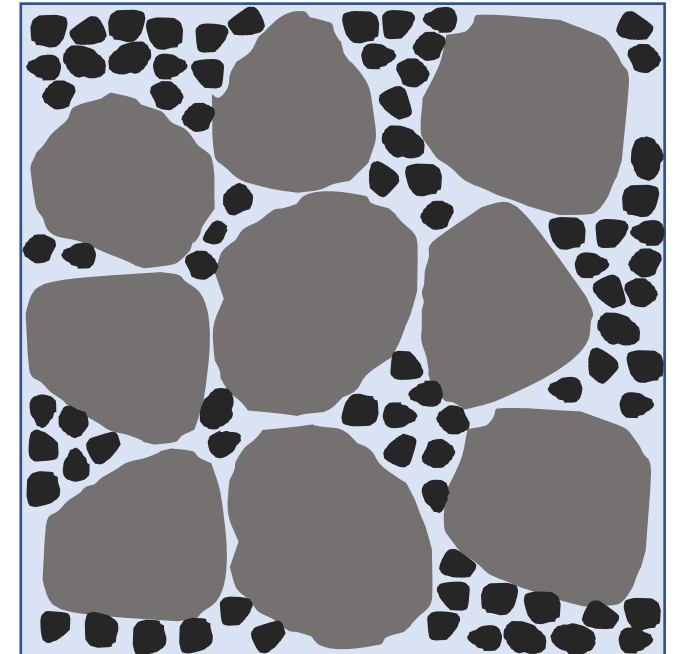
- Disponibilidade
 - Cinzas volantes: ~2 a 3 Mt /ano
 - Termoelétricas à carvão (SC, RS, CE, MA)
 - Argila calcinada: ilimitada
 - RO, MS, DF, PE, PA

Fíleres

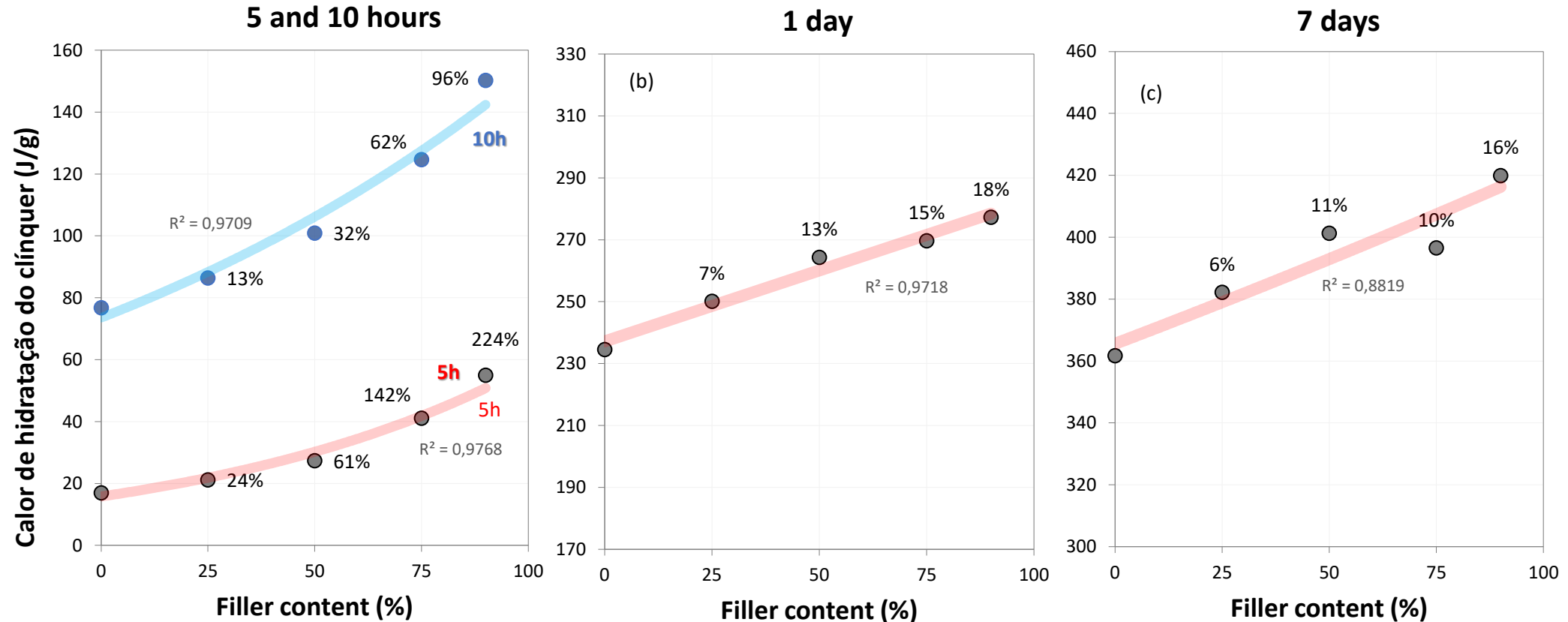
A norma brasileira atual limita os fíleres ao calcário puro.

Sobre o fíleres

- Fileres são predominantemente :
 - Pouco solúveis a temperatura ambiente
 - Química inertes ou quase inertes
 - Efeito é de **diluição**
- Fornecem sólidos para a pasta com baixo CO₂, baixo custo e abundante
- **Diluição** precisa ser compensada
 - Moagem mais fina do clínquer
 - Redução da demanda de água para trabalhabilidade



Filer calcário acelera a reação do clínquer até 7 dias



Na moagem conjunta o clínquer fica mais grosso e pode haver perda nas primeiras idades.

Efeitos dos fíleres

- Aceleram a hidratação do clínquer (nucleação)
- Reduzem calor de **hidratação do cimento** (tem menos clínquer para reagir)
- Reduzem a demanda de água para boa reologia
- Reduzem retração para mesmo teor de cimento e água
- **Filer calcário**: alguma reação química com os aluminatos

Cimentos com filer calcário

- **Filer + clínquer**
 - CP II- F – 11 a 25%
 - CP V – 0 a 10%
- **Filer + clínquer + escória**
 - CP II-E – 0 a 15%
 - CP III – 0 a 10%
- **Filer + clínquer + pozolana**
 - CP II-Z – 0 a 15%
 - CP IV – 0 a 10%
- Todo o cimento comercial brasileiro tem filer calcário na composição.
- **Outros minerais também poderiam ser usados como filer caso a norma permitisse.**

Fíler calcáreo e outros tecnicamente viáveis

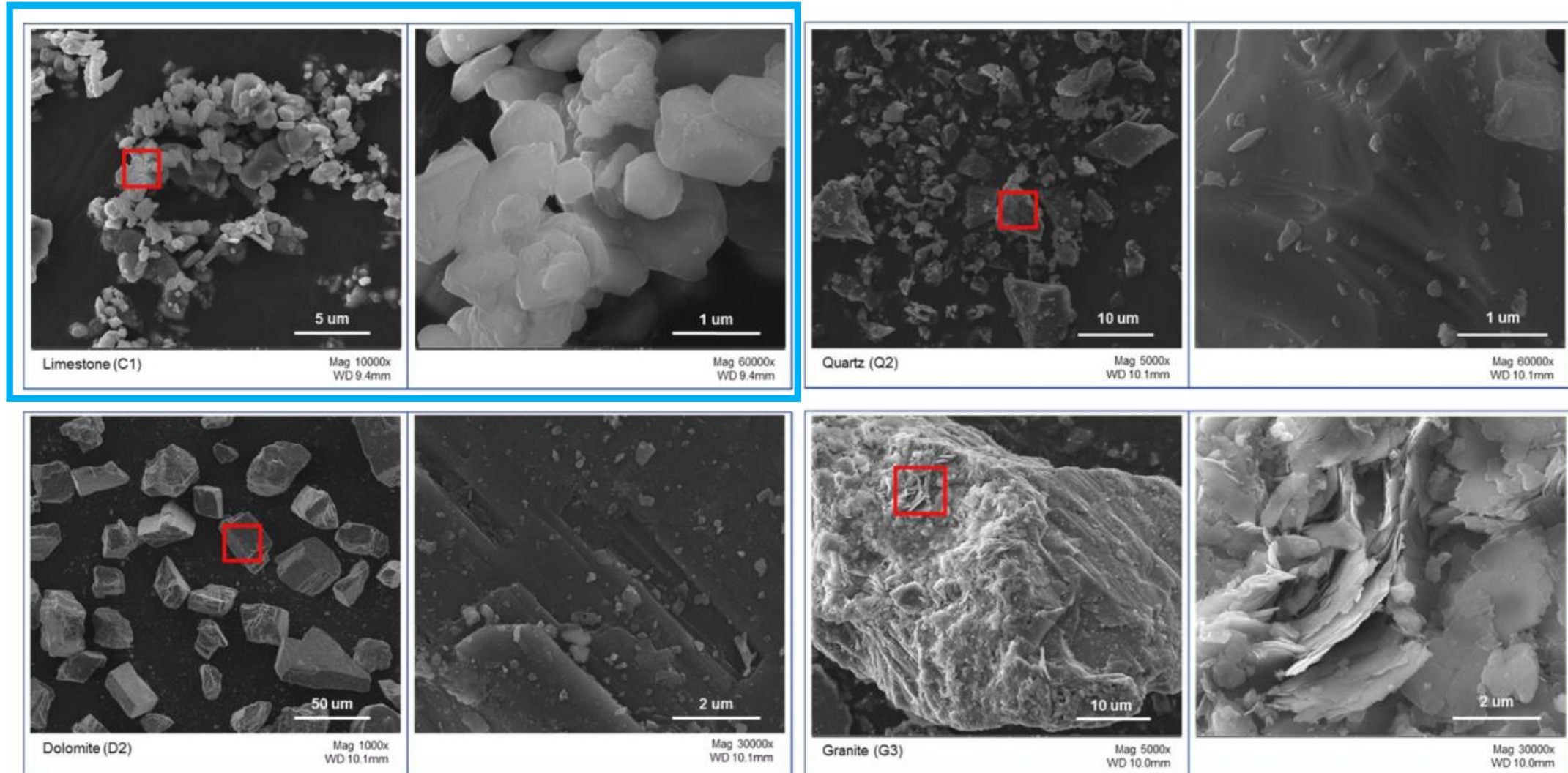


Tabela 2 – Limites de composição do cimento Portland (porcentagem de massa)

Designação normalizada	Sigla	Classe de resistência	Sufixo	Clínquer + sulfatos de cálcio	Escória granulada de alto-forno	Material pozolânico	Material carbonático
Cimento Portland comum	CP I	25, 32 ou 40	RS ou BC	95 – 100	0 – 5		
	CP I-S			90 – 94	0	0	6 – 10
Cimento Portland composto com escória granulada de alto-forno	CP II-E			51 – 94	6 – 34	0	0 – 15
Cimento Portland composto com material pozolânico	CP II-Z			71 – 94	0	6 – 14	0 – 15
Cimento Portland composto com material carbonático	CP II-F			75 – 89	0	0	11 – 25
Cimento Portland de alto forno	CP III			25 – 65	35 – 75	0	0 – 10
Cimento Portland pozolânico	CP IV			45 – 85	0	15 – 50	0 – 10
Cimento Portland de alta resistência inicial	CP V ^a			ARI		90 – 100	0

Tabela 2 – Limites de composição do cimento Portland (porcentagem de massa)

Designação normalizada		Sigla	Classe de resistência	Sufixo	Clínquer + sulfatos de cálcio	Escória granulada de alto-forno	Material pozolânico	Material carbonático
Cimento Portland branco	Estrutural	CPB	25, 32 ou 40		75 – 100	–	–	0 – 25
	Não estrutural		–	–	50 – 74	–	–	26 – 50
<p>^a No caso de cimento Portland de alta resistência inicial resistente a sulfatos (CP V-ARI RS), podem ser adicionadas escórias granuladas de alto-forno ou materiais pozolânicos.</p>								

Revisão rápida

- Quais as principais adições que utilizamos no cimento?
- Como as adições influenciam o cimento?
- Qual a principal característica que diferencia um filler das demais adições?
- <https://forms.gle/W6X4fTzZTeikNAzn9>



Efeito das adições usuais no cimento

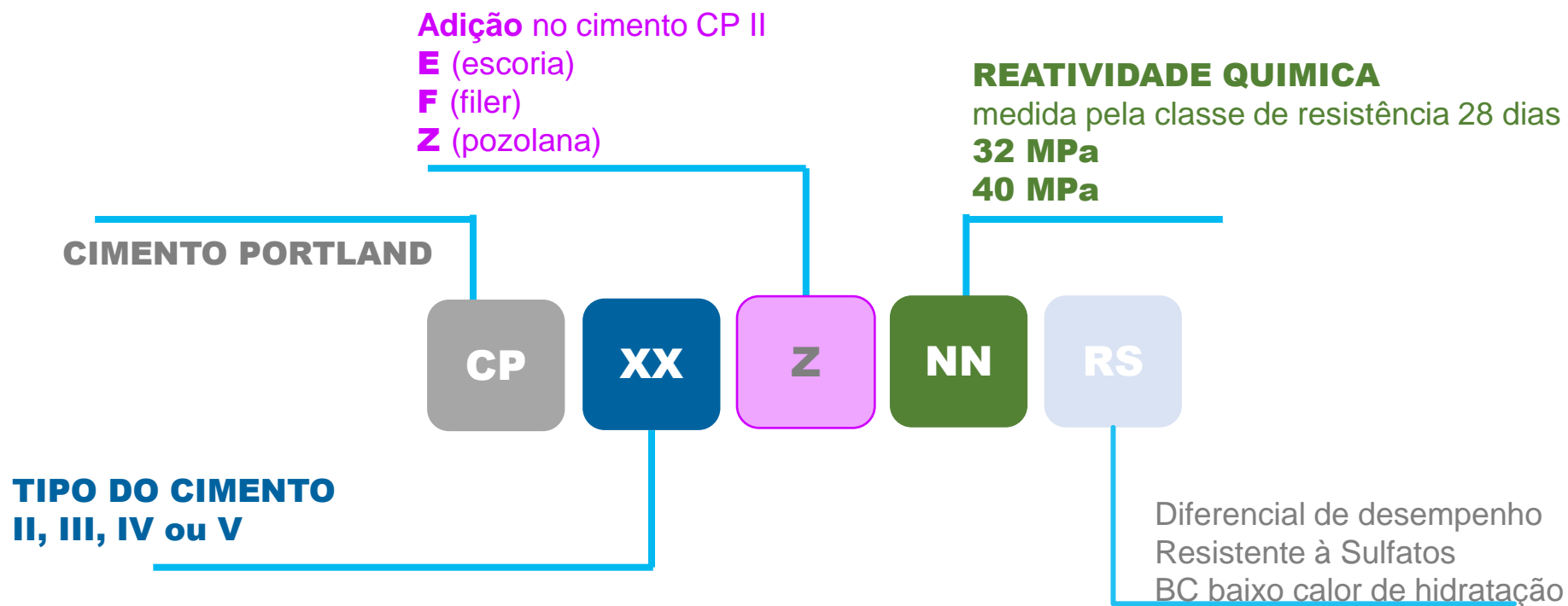
- **Reduzem o calor de hidratação**
- **Alteram o ganho de resistência do cimento no tempo**
 - Depende do tipo de adição, da área específica e da idade.
 - As resistências nas primeiras idades (< 28 dias) reduzem
 - As resistências continuam crescendo após 28 dias
- **Alteram a microestrutura e a durabilidade**
 - Menos permeável a agentes agressivos
 - Ataque por sulfatos
 - Reação álcali-agregado
 - Menor reserva alcalina

Efeito das adições usuais no cimento

- Pegada de CO₂ do cimento
 - Resíduos: escória de alto forno cinza volante
 - pegada de CO₂ da produção alocada ao produto
 - Argilas calcinadas Pozolana artificial:
 - CO₂ limitado aos combustíveis fósseis

Reduzem a pegada de CO₂ do cimento

Nomenclatura dos Cimentos Brasileiros



Bibliografia

DAL MOLIN, D.C.C. **Adições minerais**. In: Geraldo Cechella Isaia. (Org.). Concreto: Ciência e Tecnologia. 2ed.São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto (IBRACON), 2011, v. 1, p. 185-232.

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash, **Progress in Energy and Combustion Science**, Volume 36, Issue 3, 2010, 327-363, ISSN 0360-1285, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>.

PIATAK, N. M., PARSONS, M. B., SEAL, R. R. Characteristics and environmental aspects of slag: A review, **Applied Geochemistry**, Volume 57, 2015, 236-266, ISSN 0883-2927, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.009>.

Rashad, A. M. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview, **Construction and Building Materials**, Volume 41, 2013, 303-318, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001>.

Li, C., Sun, H., Li, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements, **Cement and Concrete Research**, Volume 40, Issue 9, 2010, 1341-1349, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.020>.