

ESTUDO DA HIDRATAÇÃO E REOLOGIA DE CIMENTOS LC³ COM ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE MITIGADOR DE ARGILA

Hydration and rheology study of LC³ cements with clay mitigating superplasticizer admixture

Francisco Roger Carneiro Ribeiro

Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | roger.ribeiro_@hotmail.com

Artur Spat Ruviaro

Universidade Federal de Santa Catarina | Florianópolis, Santa Catarina | arturspatruviario@gmail.com

Laura Silvestro

Universidade Tecnológica Federal do Paraná | Guarapuava, Paraná | laurasilvestro@utfpr.edu.br

Geannina Terezinha dos Santos Lima

Universidade Federal de Santa Catarina | Florianópolis, Santa Catarina | geanninasantos@hotmail.com

Philippe Jean Paul Gleize

Universidade Federal de Santa Catarina | Florianópolis, Santa Catarina | p.gleize@ufsc.br

Paulo Ricardo de Matos

Universidade do Estado de Santa Catarina | Joinville, Santa Catarina | paulo.matos@udesc.br

Ana Paula Kirchheim

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

Resumo

As propriedades mecânicas dos cimentos LC³ já estão amplamente estabelecidas na literatura, com destaque para a relevante contribuição desses cimentos nas iniciativas de minimização das mudanças climáticas. Entretanto, as características das argilas utilizadas podem comprometer a eficiência dos aditivos superplastificantes, resultando na redução de sua capacidade de dispersão. Estudos direcionados a compreender e abordar essa dificuldade têm recebido considerável destaque dentro da temática desses cimentos. Nesse contexto, este estudo teve como objetivo avaliar a influência de diferentes teores de um aditivo policarboxilato (PCE) e um policarboxilato com polímero mitigador de argila (PCE + MA) na fluidez (mini-slump), cinética de hidratação por calorimetria isotérmica e propriedades reológicas de pastas de cimento LC³. Os resultados indicaram um maior efeito dispersante e prolongamento do período de indução do aditivo PCE + MA em comparação ao aditivo PCE, sugerindo a existência de interação do polímero mitigador com as partículas de metacaulim. Assim, pôde-se concluir que há evidências da eficiência de aditivos mitigadores de argila para futuras investigações nessa área, a fim de aprimorar a dispersão de sistemas LC³ sem prejuízos em sua trabalhabilidade.

Palavras-chave: Cimento LC³; Hidratação; Reologia; Aditivo químico superplastificante; Polímero mitigador de argila.

ABSTRACT

The mechanical properties of LC³ cements are already widely established in the literature, with emphasis on the relevant contribution of these cements in initiatives to minimize climate change. However, the clays' characteristics may compromise the efficiency of superplasticizer admixtures, resulting in a reduction in their dispersion capacity. Studies aimed at understanding and addressing this difficulty have received considerable attention within the theme of these cements. In this context, this study aimed to evaluate the influence of different contents of a polycarboxylate admixture (PCE) and polycarboxylate with mitigating clay polymer (PCE + CM) on fluidity (mini-slump), hydration kinetics isothermal calorimetry and rheological properties of LC³ cement pastes. The results indicated a more significant dispersant effect and a more extended period of induction of the admixture PCE + CM compared to the admixture PCE, suggesting the existence of interaction between the mitigating polymer and the metakaolin particles. Thus, there is evidence of the efficiency of mitigating clay admixtures for future investigations in this area to improve the dispersion of LC³ systems without compromising their workability.

Keywords: LC³ cement; Hydration; Rheology; Superplasticizing chemical admixture; Clay mitigating polymer.

1 INTRODUÇÃO

As indústrias cimenteiras têm buscado desenvolver novos cimentos com a finalidade de promover um desenvolvimento sustentável e ao mesmo tempo, um mercado competitivo. Uma das alternativas é a produção de cimentos LC³ (*Limestone Calcined Clay Cement*) devido à abundância mundial de calcário e argila, ao efeito sinérgico desses materiais e à potencial solução de reduzir as emissões de gases de efeito estufa (ANTONI et al., 2012; PUERTA-FALLA et al., 2015). Porém, a alta demanda de água, cinética de hidratação e propriedades reológicas desses cimentos são impactadas devido às características físico-químicas, morfológicas e mineralógicas das argilas calcinadas, necessitando de aditivos químicos superplastificantes (PCE) eficazes para uma melhor dispersão da matriz cimentícia. Diante desse contexto, evidencia-se a necessidade de avaliar os efeitos de aditivos químicos superplastificantes à base de policarboxilato, sem e com polímero mitigador de argila, de modo a fornecer novas perspectivas de melhorias das propriedades em estado fresco de misturas à base de cimento LC³ sem exigir altas dosagens PCE.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste estudo foram: clínquer Portland, metacaulim (MK), fíler calcário calcítico e gipsita natural (99,16 wt% CaSO₄.2H₂O). A temperatura ótima de calcinação da argila foi de 700 °C por 2 h e mais detalhes sobre o seu processo de beneficiamento podem ser encontrados em Silvestro et al. (2024). As caracterizações físico-químicas dos materiais cimentícios estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização química e física dos materiais.

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ti ₂ O	SrO	LOI	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D _m (μm)	Densidade (g/cm ³)	BET
Clínquer	15,82	4,39	3,60	68,07	1,77	1,47	ND	1,21	0,29	0,16	3,21	2,49	9,95	30,24	13,97	3,23	2,56
Metacaulim	51,90	45,29	0,44	0,09	ND	ND	ND	0,70	0,02	ND	1,55	2,21	3,29	7,46	5,04	2,51	9,30
Calcário	1,91	0,78	0,63	53,10	2,40	0,06	ND	0,09	0,14	0,33	40,55	2,93	10,72	35,16	15,94	2,75	1,29

A capacidade de dispersão dos sistemas LC³ foram avaliadas com a incorporação de dois aditivos químicos sintetizados por uma empresa parceira, sendo um à base de policarboxilato (PCE) e o outro à base de policarboxilato com polímero mitigador de argila (PCE + MA). O primeiro aditivo possui massa específica de 1,085 g/cm³, pH de 5,5 e teor de sólidos de 43,5 wt%. O segundo aditivo possui massa específica de 1,09 g/cm³, pH de 5,5 e teor de sólidos de 47 wt%.

Para a realização dos ensaios, utilizou-se a composição padrão dos cimentos LC³ com 50% de clínquer, 30% de argila calcinada, 15% de calcário calcítico e 5% de gipsita conforme diversos autores (ANTONI et al., 2012; SCRIVENER et al., 2018). Cinco misturas foram produzidas, incluindo a amostra referência, sob influência de diferentes teores de aditivos (0,25% e 0,50%), em relação à massa total de cimento. Para todos os procedimentos experimentais, as pastas foram preparadas com uma proporção de água/cimento (a/c) de 0,50 (em massa).

A demanda de água necessária e a capacidade de dispersão dos aditivos químicos superplastificantes para atingir uma fluidez de 70 ± 10 mm foram avaliadas com o auxílio do teste de mini-slump. O ensaio de calorimetria isotérmica foi realizado para avaliar a hidratação dos cimentos sob a ação dos diferentes tipos e teores de aditivos químicos por 72 horas. Por fim, realizou-se as análises reológicas utilizando um reômetro Haake MARS III (*Thermo Fisher Scientific*), com geometria tipo cilindro concêntrico (diâmetro de 20 mm) e um gap de 11 mm. Inicialmente um pré-cisalhamento de 100 s⁻¹ com duração de 60 s foi aplicado. Posteriormente, as curvas ascendentes foram determinadas aumentando a taxa de cisalhamento de 0,1 a 100 s⁻¹ em 90 pontos distribuídos linearmente. Em seguida, a taxa diminuiu de 100 s⁻¹ para 0,1 s⁻¹ para determinação das curvas descendentes. O tempo da análise reológica foi em 5 minutos e o modelo de Herschel-Bulkley foi empregado para o cálculo dos parâmetros reológicos das pastas de LC³ avaliadas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

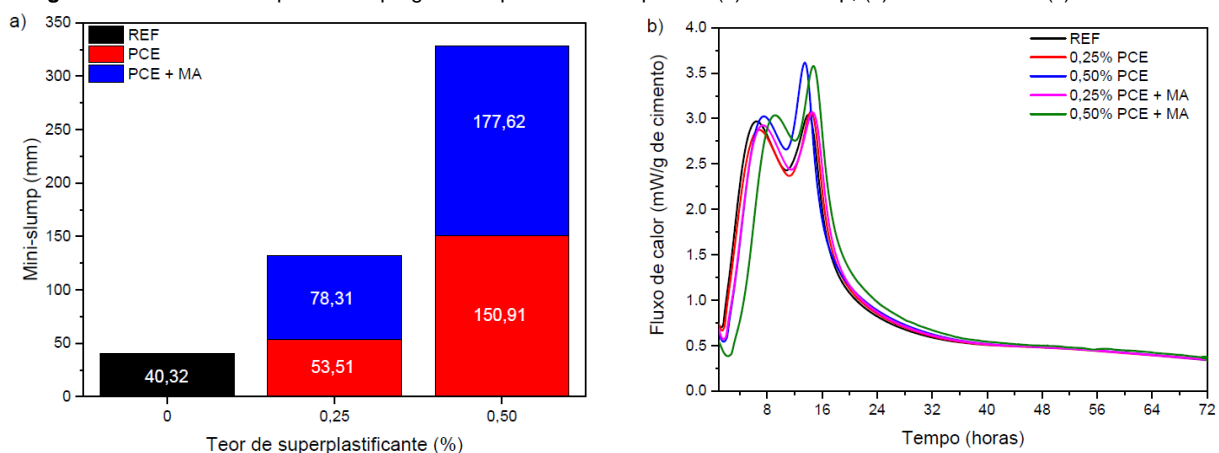
A demanda mínima de água para a formulação de referência foi obtida com uma relação a/c de 0,80 por causa do tamanho de partículas da argila calcinada (d₅₀ = 3,29 μm) e/ou por causa da sua área superficial específica (BET = 9,30 m²/g). Isso permite concluir que a presença de metacaulim exige a adição de superplastificantes para atingir trabalhabilidades especificadas sem prejuízos diante da elevada quantidade de água. A eficácia de dispersão apresentada na Figura 1 (a) foi dependente do teor de aditivo incorporado e os valores apresentaram forte correlação (R² = 1). Como pode ser visto, para alcançar o espalhamento especificado, o metacaulim respondeu positivamente à adição do superplastificante, porém com a adição de 0,50% PCE,

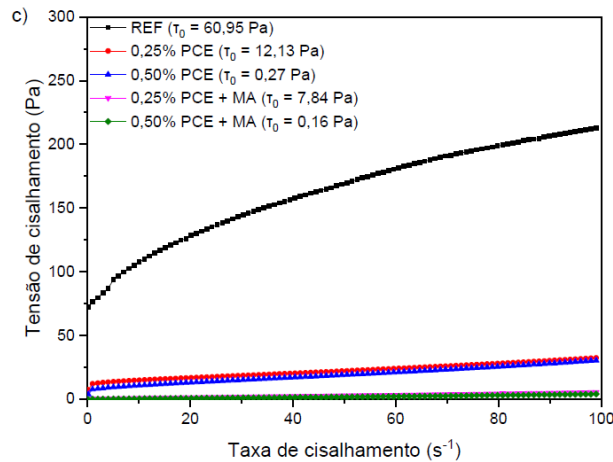
enquanto o efeito dispersivo do aditivo com mitigador de argila foi mais forte com apenas 0,25% PCE + MA. A maior fluidez induzida pelo PCE + MA pode ser atribuída, possivelmente, à formação de uma camada de adsorção mais espessa no cimento e/ou na argila calcinada devido à adsorção física competitiva entre esses materiais pelo polímero (FLATT; HOUST, 2001; MA et al., 2022).

Nos resultados de calorimetria da Figura 1 (b), observa-se que, independentemente do aditivo químico, ocorreu um retardo das reações dos silicatos com o aumento da duração do período de indução proporcionado à medida de incorporação de ambos os superplastificantes. Quando o PCE é adicionado, os grupos carboxílicos do aditivo, carregados negativamente, são adsorvidos nas partículas de cimento, carregadas positivamente, fornecendo a dispersão. Porém, essas cadeias dificultam a dissolução do C_3S e do C_3A pelo mecanismo de adsorção ou pelo consumo de íons Ca^{2+} da solução (JANSEN et al., 2012). Apesar disso, os dois pontos mais significativos são a dissolução da gipsita e o início da dissolução do C_3A , em que ocorrem mais tarde em ambos os sistemas onde os superplastificantes são adicionados. O começo da dissolução da gipsita diante da adição de 0,50% PCE ocorreu em 10,77h em comparação com 10,80h no sistema sem adição de superplastificante, enquanto com a adição de 0,50% PCE + MA ocorreu tardiamente em 12,05h. Esse esgotamento do sulfato, causado pela dissolução do C_3A e pela precipitação da etringita (JANSEN et al., 2011; HESSE et al., 2011), sendo esta última dependente da quantidade de sulfato disponível (SANDBERG; ROBERTS, 2003), ocorre em momentos posteriores quando os superplastificantes são adicionados, como observado também por Jansen et al. (2012). Em relação ao pico dos aluminatos, um retardo mais pronunciado ocorreu na presença de PCE + MA, sendo diretamente relacionado ao teor de incorporação. Com 0,50% PCE + MA, o pico máximo ocorreu às 14,74h, em comparação com 14,00h da pasta referência e 13,50h da pasta com 0,50% PCE. A hipótese para isso ter ocorrido é de o polímero mitigador de argila ter agido como um agente de sacrifício na argila calcinada, reduzindo a interação do MK com o PCE, para que esse último seja adsorvido somente nas partículas de cimento, não diminuindo assim a eficiência de dispersão dos aditivos superplastificantes.

Os resultados de reometria rotacional apresentados na Figura 1 (c) evidenciam uma redução progressiva da tensão de escoamento das pastas com o aumento do teor de PCE + MA. Reduções de 87,14% (0,25%) e 99% (0,50%) foram observadas em relação à mistura de controle (REF). Além disso, verifica-se que o teor de 0,50% resultou em uma tensão de escoamento próxima a zero, o que pode indicar um teor excessivo de aditivo, mas não se observou exsudação. A redução da tensão de escoamento, ou seja, aumento da fluidez dos sistemas com a incorporação de PCE + MA possivelmente pode ser justificada pela interação do aditivo mitigador de argila com o metacaulim, reduzindo a adsorção do PCE em sua estrutura e a competição existente entre as partículas de metacaulim e cimento na adsorção do aditivo PCE. O efeito dispersante do aditivo PCE + MA está de acordo com os resultados de calorimetria isotérmica, na qual também indicaram que maiores teores de aditivo ocasionam um prolongamento do período de indução dos cimentos LC³.

Figura 1: Resultados compilados do programa experimental em pastas: (a) mini-slump, (b) fluxo de calor e (c) curvas de fluxo





4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das informações obtidas, pôde-se concluir que:

- O aditivo PCE + MA apresentou uma maior eficiência de dispersibilidade da pasta em 94,22% com um teor de 0,25% em comparação com uma dispersibilidade de 32,71% do aditivo PCE sob mesmo teor mediante o ensaio de mini-slump;
- As medições de calorimetria isotérmica revelaram que o aditivo PCE + MA provocou um maior retardo das reações dos silicatos e aluminatos em comparação com o aditivo PCE, o que pode corroborar para a ação do polímero mitigador nas partículas da argila calcinada;
- Os resultados de reometria rotacional das pastas com PCE + MA indicaram um progressivo efeito dispersante do aditivo com o aumento do teor adicionado, reforçando a hipótese da interação entre o aditivo mitigador de argila e as partículas de MK, o que contribui para uma maior eficiência do polímero PCE nas partículas do cimento.

Este estudo revelou um potencial significativo para investigações no campo de aditivos mitigadores de argila, visando aprimorar a eficiência da dispersão de aditivos superplastificantes em sistemas LC³. Essa questão específica representa um dos principais limitantes a serem abordados para a viabilização prática da utilização desse tipo de cimento.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelas bolsas concedidas para o desenvolvimento desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ANTONI, M. et al. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 1579-1589, 2012.
- FLATT, R. J., HOUST, Y.F. A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1169-1176, 2001.
- HESSE, C. et al. A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 123-128, 2011.
- JANSEN, D. et al. A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 602-608, 2011.
- JANSEN, D. et al. Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer — Calculation of heat flow curves from XRD data. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 327-332, 2012.
- LI, R. et al. Approaches to achieve fluidity retention in low-carbon calcined clay blended cements. **Journal of Cleaner Production**, v. 311, 2021.
- MA, Y. et al. Effect of anchoring groups of polycarboxylate ether superplasticizer on the adsorption and dispersion of cement paste containing montmorillonite. **Cement and Concrete Composites**, v. 134, 2022.
- PUERTA-FALLA, G. et al. The influence of metakaolin on limestone reactivity in cementitious materials, In: 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete, p. 11–19, 2015.

SANDBERG, P., ROBERTS, L.R. Studies of cement-admixture interactions related to aluminate hydration control by isothermal calorimetry. **American Concrete Institute**, v. 217, p. 529-542, 2003.

SCRIVENER, K. et al. Calcined clay limestone cements (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 49-56, 2018.

SCRIVENER, K. et al. Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC3). **Green Materials**, v. 7, n. 1, p. 3-14, 2019.

SILVESTRO, L. et al. Rheological behavior, hydration, and mechanical properties of LC3 systems with the incorporation of functionalized multi-walled carbon nanotubes. **Revista IBRACON**, v. 17, 2024.