SBCC 2025
II Simpósio Brasileiro de Ciência do Cimento

PREVISÃO DE TEOR DE SATURAÇÃO DE ADITIVO EM PASTA CIMENTÍCIA COM FÍLER CALCÁRIO

Prediction of the optimal dispersant content in cement paste with limestone filler

Alexandre Conrado Maia Vidal
EP-USP | São Paulo, SP | alexandre.vidal@lme.pcc.usp.br

Markus Samuel Rebmann
EP-USP | São Paulo, SP | markus.rebmann@lme.pcc.usp.br

Rafael Giuliano Pileggi
EP-USP | São Paulo, SP | rafael.pileggi@lme.pcc.usp.br

Resumo

A redução da pegada de CO_2 da indústria cimenteira passa pela produção de cimentos com menos clínquer, favorecendo o aumento de adições, entre elas o fíler calcário. O uso de aditivos dispersantes é fundamental para garantir a eficiência destes produtos. Este trabalho buscou prever o teor de saturação de aditivo de uma pasta composta, partindo da avaliação de materiais base (cimento e fíler). Determinou-se por reometria de fluxo o teor de saturação para o cimento e, no caso do fíler, avaliou-se dois meios líquidos: água deionizada e água de processo (que simula pH e força iônica de uma suspensão de cimento). Verificou-se que o uso da água de processo compromete a dispersão em menores teores de aditivo, porém em maiores teores os comportamentos reológicos convergem. Por fim, verificou-se o comportamento da pasta composta produzida com o teor de dispersante ponderado a partir do teor observado nos materiais base. O comportamento reológico obtido equivale a uma suspensão dispersa, havendo inclusive possibilidade de uma leve redução do teor de aditivo sem afetar as propriedades reológicas da composição.

Palavras-chave: Pasta cimentícia composta; Dispersão; Teor ótimo; Fíler calcário; Reologia.

ABSTRACT

Reducing cement industry CO_2 footprint requires producing cement with less clinker, favoring additions increase, especially limestone filler. The use of dispersants is essential to guarantee products' efficiency. This work aimed to predict the dispersant saturation content of a blended cement paste, based on the evaluation of base materials (cement and filler). The optimum content for the cement was determined by flow rheometry and, in the case of the filler, two liquid media were evaluated: deionized water and process water (which simulates the pH and ionic strength of a cement suspension). It was found that the use of process water compromises dispersion at lower dispersant levels, but at higher levels the rheological behaviors converge. Finally, the behavior of the blended paste produced with the dispersant content obtained through the content observed in the base materials was verified. The rheological behavior obtained is equivalent to a dispersed suspension, with the possibility of a slight reduction in the additive content without affecting the rheological properties of the composition.

Keywords: Blended cement paste; Dispersion; Optimal content; Limestone filler; Rheology.

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de reduzir a pegada de CO_2 da indústria cimenteira e da construção, enquanto lida com uma demanda crescente por habitação e infraestrutura, sobretudo em países em desenvolvimento, atesta a urgência pelo desenvolvimento e implementação de materiais otimizados, com melhor desempenho e menor impacto ambiental. Dessa forma, o uso de substituições para diminuir o teor de clínquer no cimento já é aplicado, com o fíler calcário sendo o principal material utilizado e tendo o maior potencial nesta função, dada sua disponibilidade global (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). Outro caminho já conhecido é o uso de aditivos dispersantes para melhorar o desempenho do cimento, visto que possibilitam uma série de benefícios:

redução da demanda de água para uma dada condição reológica alvo, que leva à redução da porosidade no estado endurecido, e aumento no grau de hidratação do clínquer pela quebra de aglomerados, facilitando o contato da água com maior número de grãos (ABRÃO; CARDOSO; JOHN, 2020). O ponto de saturação de aditivo, também denominado teor ótimo, corresponde ao teor para no qual as propriedades reológicas do material se encontram estabilizadas, de modo que um acréscimo de dispersante não resulta em redução significativa dessas. Diversos critérios existem para avaliar o teor de saturação de aditivo para um material em determinada aplicação, seja pela estabilidade temporal, variação de propriedade reológica, métodos gráficos, mas geralmente se baseiam em ensaios de espalhamento ou tempo de fluxo (SILVA; GOMES; MORAIS, 2019).

A interação em sistemas compostos de cimento e fíler pode produzir alterações nas características de dispersão das suspensões, o que pode levar a modificações nos teores de aditivo que levam à estabilização da dispersão. Assim, o objetivo deste trabalho é prever o teor ótimo de uma pasta cimentícia composta a partir de seus materiais base e avaliar o comportamento reológico de uma suspensão composta por cimento e fíler calcário com teor de dispersante previsto através de determinações das pastas produzidas com os materiais puros, além do efeito do meio líquido na dispersão do fíler calcário.

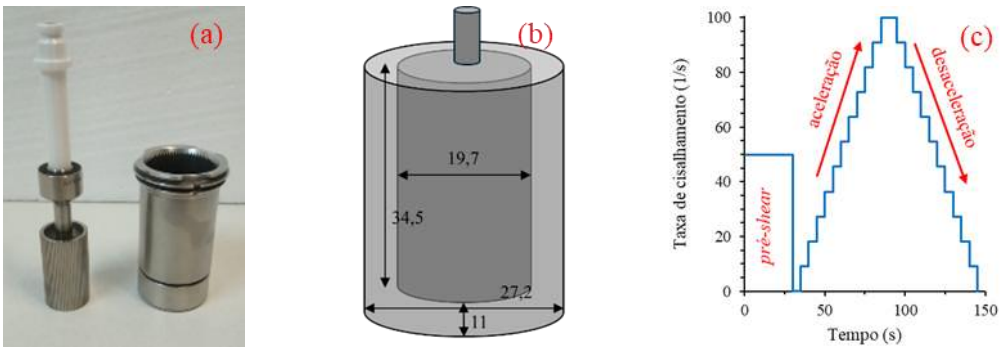
2 METODOLOGIA

Nesta pesquisa experimental, foram utilizadas duas matérias-primas, sendo um cimento do tipo CPV, denominado como C, da marca Nacional e um fíler calcário, denominado como MF, de microfíler, e o dispersante superplastificante Melflux 2641F, da Basf, do tipo éter de policarboxilato, veiculado em pó, com pH variando entre 6,5 e 8,5 segundo ficha do fabricante. Na etapa de caracterização, foi realizada análise granulométrica por meio de granulômetro a laser, densidade por picnometria de gás Hélio e área superficial específica por adsorção de gás Nitrogênio pelo método BET. As pastas foram preparadas utilizando o SpeedMixer (FlackTek) a 1500 RPM por 60 s, seguido de raspagem do recipiente e finalizando com mais 30 s a 1500 RPM.

Para a dispersão de C, foi usada água deionizada (AD). Como a dispersão pode depender do pH e carga iônica, para MF, além da água deionizada, foi testado um segundo meio líquido, chamado de água de processo (AP). Esse meio visa simular condições semelhantes às encontradas na presença de cimento na pasta composta. AP foi obtida de suspensão de cimento em água (1:5 em massa) após repouso de 30 min, e dupla filtração à vácuo com filtro de papel de 3 µm, visto que parte do cimento não se dissolveu, indicando possível saturação do sistema. Após esse tempo, que visa possibilitar a dissolução inicial do cimento, determinou-se um pH de 12,9, valor próximo do encontrado em suspensões cimentícias.

Foi realizada reometria de fluxo empregando reômetro Mars (Haake), com uma geometria de cilindros concêntricos, Figura 1. Foi adotado um procedimento com *pré-shear*, seguido de um ciclo de aceleração e desaceleração do tipo *stepped-flow*, detalhado na Figura 1c. Foram analisadas: tensão de cisalhamento na taxa de 0,001s^{-1} (estimativa da tensão de escoamento); viscosidade aparente na taxa máxima de 100 s^{-1}; área de histerese obtida pela área entre as curvas de aceleração e desaceleração no gráfico tensão *versus* taxa.

Figura 1: Geometria de cilindros concêntricos (a), esquema de dimensões da geometria (b) e protocolo do ensaio de reometria (c)



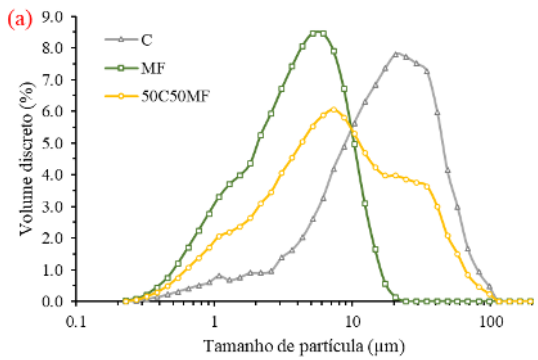
Foram produzidas pastas com diferentes teores de aditivo, variando com um passo de 0,05 a 0,1% da massa de sólidos dos pós. Para a comparação dos dois meios líquidos na determinação do teor de saturação de dispersante para MF, optou-se por elevar o teor de sólidos para 52%, com o objetivo de intensificar possíveis diferenças nos comportamentos observados. Em seguida, para a determinação dos teores de saturação foi utilizada uma concentração de sólidos de 45%, correspondente a relação água/sólidos 0,4, valor mais comum

em materiais aplicados, e os teores foram estabelecidos a partir da observação da estabilização das propriedades reológicas. Uma pasta composta na proporção 50-50 de cimento e fíler em volume foi produzida, baseado em teores de substituições já usados em concretos de baixo consumo de cimento, e pastas com maiores e menores teores de aditivo foram testadas para avaliar seu estado de dispersão.

3 RESULTADOS

A Figura 2 apresenta a distribuição granulométrica dos materiais e os demais resultados de caracterização, a Área Superficial Volumétrica (ASV) e a porosidade de empacotamento (P_0) pelo Modelo do Empacotamento Compressível calculadas e, para a composição 50C50MF, as características ponderadas. Devido à diferença na granulometria entre C e MF, a mistura resultante possui menor P_0.

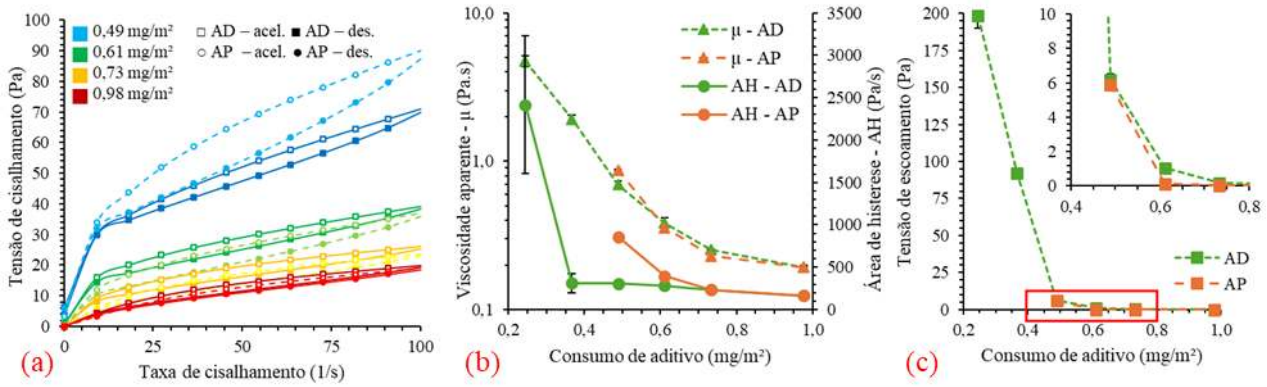
Figura 2: Distribuição granulométrica dos materiais base e da composição binária (a) e demais parâmetros medidos e calculados (b)



(b)	C	MF	50C50MF
d10 (µm)	3,8	1,0	1,5
d50 (µm)	17,5	4,0	8,1
d90 (µm)	45,5	9,6	37,9
D (g/cm³)	3,08	2,82	2,95
ASE (m²/g)	1,44	4,47	2,96
ASV (m²/cm³)	4,44	12,61	8,52
P_0 (%)	24,3	25,9	22,1

A Figura 3a apresenta o resultado dos ensaios de fluxo eFigura 3b eFigura 3c as propriedades reológicas dos sistemas de MF em AD e AP em função do consumo de aditivo. Observa-se que para o consumo de dispersante de 0,49 mg/m², AP apresenta tensões de cisalhamento maiores, bem como uma diferença relevante da área de histerese. Essas diferenças, atribuídas a diferentes graus de dispersão, podem ter relação com o aumento do pH e dos íons presentes em AP, os quais podem competir com MF pela adsorção das moléculas de dispersante. À medida que a demanda pelos íons dissolvidos é suprida (com o aumento do teor disponível), as curvas se aproximam e se sobrepõem, resultando em propriedades reológicas similares. A partir de 0,61 mg/m² as tensões de escoamento são muito baixas, e a partir de 0,73 mg/m² as áreas de histerese convergem. É importante ressaltar que se a determinação do teor de saturação for realizada com AD, a estabilização da área de histerese não é critério suficiente para concluir sobre a dispersão do sistema, visto que tensão de escoamento e viscosidade (uma ordem de grandeza) são mais elevadas que teores superiores de dispersante.

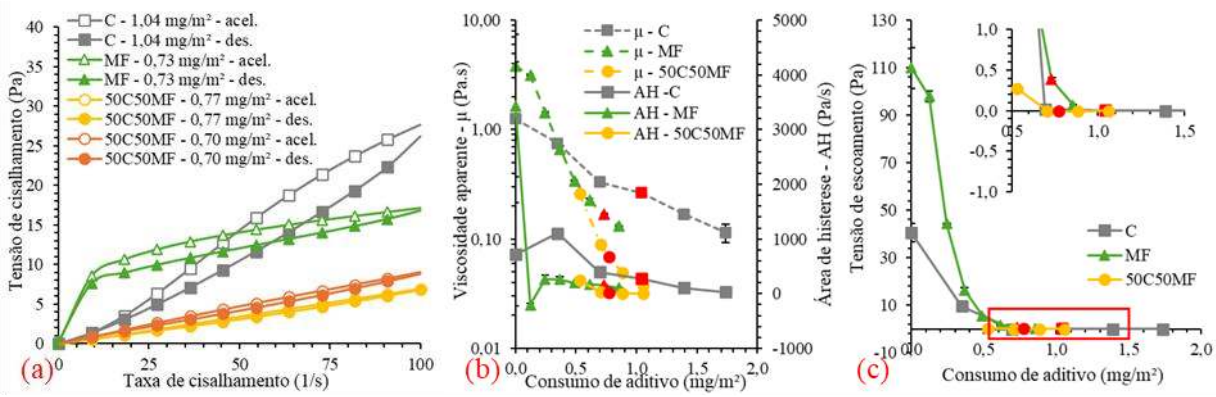
Figura 3: Propriedades reológicas em função do consumo de aditivo para pastas de MF em AD e AP, 52% de sólidos



A Figura 4 apresenta as propriedades reológicas das pastas puras e da composta. Estão destacados em vermelho (Figura 4b e c) os teores correspondentes aos pontos de saturação de C e MF, respectivamente 1,04 e 0,73 mg/m², além do teor calculado para a composição, de 0,77 mg/m². As misturas com nestes teores apresentam uma redução da tensão de escoamento de mais de 99%, enquanto a viscosidade aparente se reduziu em no mínimo 70%. Esta diferença ressalta que, a depender da aplicação, é necessário considerar

parâmetros reológicos diferentes, concluindo pontos de saturação diferentes. A pasta cimentícia composta, com o teor de saturação calculado, apresentou a curva de cisalhamento amarela, inferior às dos materiais base, com redução em todas as propriedades reológicas. Atribui-se essa redução à menor porosidade de empacotamento da pasta composta, que permite uma maior liberação de água para afastar as partículas. Além do valor calculado, foram ensaiados dois teores maiores e dois menores para avaliar a condição de dispersão da mistura, e observou-se que no ponto de 0,70 mg/m² o comportamento é similar, como visto na curva laranja. Considerou-se que o método de previsão produziu uma pasta bem dispersa, porém ainda foi possível reduzir levemente o consumo mantendo o desempenho reológico, de modo a otimizar o custo da suspensão. A mudança física de aumento do empacotamento, da química superficial e do meio líquido também podem ter contribuído para a redução das propriedades da pasta composta.

Figura 4: Propriedades reológicas das pastas puras e composta em função do consumo de aditivo, 45% de sólidos



4 CONCLUSÕES

A mudança do pH e presença de íons dissolvidos em AP afetou a resposta reológica da pasta de fíler no menor teor, onde existe disputa pela adsorção das moléculas de dispersante, mas o aumento da quantidade de aditivo esse efeito se suavizou. Já no processo de produção da pasta composta, concluiu-se que a previsão do teor de saturação com base nos materiais puros atinge seu objetivo de produzir uma pasta com comportamento estabilizado. Para refinar a seleção, é interessante analisar os pontos imediatamente ao redor do previsto, de forma a prevenir que pequenas variações não trarão a suspensão de volta a um estágio aglomerado e não haja desperdício de aditivo, garantindo a eficiência da solução proposta.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Capes e à FUSP pelo financiamento de bolsa de mestrado que permitiu a realização desta pesquisa, e ao Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, por prover toda a infraestrutura necessária para a realização dos ensaios desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

ABRÃO, P. C. R. A.; CARDOSO, F. A.; JOHN, V. M. Efficiency of Portland-pozzolana cements: Water demand, chemical reactivity and environmental impact. **Const. and Build. Mat.**, v. 247, p. 118546, jun. 2020.

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry. **Cem. and Conc. Research**, v. 114, p. 2–26, dez. 2018.

SILVA, O. F. D.; GOMES, P. C. C.; MORAIS, K. A. M. Analytical method for determining the saturation point of superplasticizers in cement pastes using the Marsh cone. **Cerâmica**, v. 65, n. 374, p. 252–260, jun. 2019.