

CAROLINA MARTINEZ ROJAS

**ADITIVOS À BASE DE POLICARBOXILATO – INTERAÇÃO E
INFLUÊNCIA NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia

São Paulo

2012

**CONSULTA
FD-6041
Ed.rev.**

CAROLINA MARTINEZ ROJAS

**ADITIVOS À BASE DE POLICARBOXILATO – INTERAÇÃO E
INFLUÊNCIA NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia

Sub-área de concentração:
Engenharia de Construção Civil e Urbana

Orientador:
Profa. Dra. **Maria Alba Cincotto**

São Paulo

2012

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo amor, apoio e incentivo

A Thomas pela paciência, compreensão e confiança.

A toda a minha família.

À família Carmona.

A minha orientadora pela dedicação e suporte constantes

Ao professor Rafael Pileggi

Ao professor Vanderley Jonh

A Selmo Soares

Ao Engenheiro Diego Sanchez de Guzman

A Jaime Cazzotti

A Jane Honda

A Ruy Barbosa, Cesar Romano, Mario Takeashi e todos os colegas e amigos do laboratório de microestrutura.

A Luciano Gobbo

A Mario Sergio Guilge

À Sika S.A

Aditivos à base de policarboxilato – Interação e influência na hidratação do cimento Portland – Carolina Martínez R. POLI-USP- 2012

RESUMO

Foi estudada a interação de dois aditivos à base de policarboxilato com diferentes estruturas moleculares com um cimento CPV e a sua influência nas idades iniciais da hidratação, quanto ao comportamento reológico, cinética da reação e tipo e quantidade de hidratos formados em pastas de cimento. Foram utilizados policarboxilatos esterificados por um poliéter (PCE), sintetizados por esterificação e polimerização de ácidos carboxílicos e polióis, cujas estruturas diferem apenas no comprimento das cadeias laterais. Os aditivos foram caracterizados quanto ao comprimento e densidade das cadeias laterais, número de grupos carboxílicos livres e massa molecular, parâmetros fundamentais na análise comparativa dos resultados obtidos.

A influência dos aditivos no seu comportamento reológico e viscoelástico foi determinada em pastas de cimento com relação água/cimento 0,34 e diferentes dosagens dos aditivos, submetidas a ensaios de reometria rotacional e oscilatória, num reômetro de placas paralelas. Foram realizados ensaios de calor de hidratação, termogravimetria (TG), difração de raios X (DRX) e resistência à compressão de corpos de prova de concreto, com a finalidade de se avaliar a influência do policarboxilato e sua estrutura na hidratação do cimento. Foi observado que os dois aditivos utilizados diminuem a tensão de escoamento e viscosidade de pastas de cimento quando utilizados em dosagens de 0,3% a 1,5%, tanto mais quanto maior a dosagem do aditivo. Dependendo da dosagem utilizada podem ser obtidas pastas com comportamento reológico diferente, sendo que, com teores inferiores a 0,5% o comportamento é pseudoplástico, e em dosagens superiores, dilatante. Com relação à cinética de hidratação foi observado um efeito retardador, com aumento do tempo de indução e diminuição no teor de hidratos formados durante as primeiras horas, porem, sem influência significativa no período de aceleração nem na quantidade de hidratos formados a partir de 24 horas de hidratação.

Polycarboxylate based admixtures – Interaction and influence on Portland cement hydration – Carolina Martínez R. POLI-USP- 2012

ABSTRACT

Interaction between two polycarboxylates of different molecular structures and its influence on early cement hydration was analyzed through the rheological behavior, the reaction kinetics and the amount of hydrates formed in cement pastes.

Two polycarboxylate-ester (PCE), synthesized by esterification and polymerization of carboxylic acid and polyols were used, their structures differing only in the length of the lateral chain sizes. Admixtures characterization considered their side chain length and density, free carboxylic groups number, and molecular weight, parameters which are of major importance in the comparative analysis of the results.

Admixtures influence on rheological and viscoelastic behavior were determined in cement pastes with water cement ratio of 0.34 and different dosages of admixture, subjected to rotational and oscillatory rheometry in a parallel plate rheometer. Hydration calorimetry, thermogravimetry (TG), X-Ray diffraction (XRD) and concrete compressive strength were carried out to evaluate the influence of polycarboxylate and its structure on cement hydration.

It was observed that the two admixtures used reduce the yield stress and viscosity of cement pastes when used in dosages from 0.3% to 1.5%, which increase with the increase in dosages; however, different rheological behavior can be obtained depending on the dosage. The behavior is pseudoplastic if dosages are less than 0.5% and dilating if higher than 0.5%. In general, there is a retarding effect with an increase in the dormant period and a reduction in hydration products formed during the first hours, despite having no major influence on the acceleration period or on the hydrate formation over 24 hours.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Curva de calor de hidratação do C_3S	21
Figura 2 – Curva de calor de hidratação de um cimento Portland.....	26
Figura 3 – Ilustração dos potenciais entre partículas: curva A, dispersão estável; curva B, suspensão floculada; curva C, suspensão coagulada. Yang; Neubauer e Jennings, (1997)	37
Figura 4 – Potencial zeta do cimento Portland em suspensão aquosa em função do tempo para dois teores de cimento diferentes. Nägele (1989)	39
Figura 5 – Acido acrílico para $R1 = H$ e acido metacrílico para $R1 = CH_3$	44
Figura 6– Metoxi polietileno glicol (MPEG).....	44
Figura 7 – Síntese do Policarboxilato-éster (PCE).....	46
Figura 8 – Policarboxilato éster e suas propriedades	47
Figura 9 – Interação polímero - cimento.....	47
Figura 10 – Repulsão estérica gerada pelo polímero adsorvido nas partículas do cimento.....	48
Figura 11 – Trabalhabilidade ao longo do tempo induzida por aditivos de estrutura combinada. Flatt e Houst (2001).....	52
Figura 14 – Representação esquemática da estrutura molecular dos polímeros PCE– 1 e PCE-3	76
Figura 15 – G' em função do número de moléculas/ m^2 de cimento em diferentes tempos de ensaio.....	96
Figura 16 – Representação esquemática da curva de calor de hidratação e critérios para interpretação dos resultados.....	100
Figura 17 – Água combinada entre 30° a 380° e teor de Portlandita para todas as pastas de cimento em estudo ao longo do tempo.....	116
Figura 18 – Evolução do pico da etringita localizado em $2\theta = 9,1^\circ$, na pasta pura e com policarboxilato.....	120
Figura 19 - Evolução do pico da gipsita localizado em $2\theta = 11,65^\circ$, na pasta pura e com policarboxilato.....	120
Figura 20 - Evolução do pico da Portlandita localizado em $2\theta = 18,03^\circ$, na pasta pura e com policarboxilato.....	121
Figura 21 - Evolução do pico do C_3S localizado em $2\theta = 51,64^\circ$, na pasta pura e com policarboxilato.....	121
Figura 22 – Comparação da evolução dos dados de contagem dos compostos principais das pastas pura, com PCE 1 e com PCE3	123
Figura 23 – Resultados de resistência à compressão dos concretos preparados...	126
Figura 24 – Abatimento inicial dos concretos preparados	127
Figura 25 – Curvas G' e de calor de hidratação para dosagens equivalentes em termos da densidade de carga aniônica dos aditivos PCE1 e PCE3.....	128
Figura 26 – Curvas de calor de hidratação e de evolução da intensidade do pico da gipsita (a) e do C_3S (b) ao longo do tempo da pasta de cimento pura e pastas preparadas com 1,0% do PCE1 e 0,6% do PCE3.....	132

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Adsorção e diminuição porcentual da tensão de escoamento dependendo da estrutura molecular do aditivo para cimentos com baixo teor de C_3A e dosagem de 0,15%. (Adaptado de Winnefeld et al., 2007b).....	57
Gráfico 2 - Adsorção e diminuição porcentual da tensão de escoamento dependendo da estrutura molecular do aditivo para cimentos com baixo teor de C_3A e dosagem de 0,15%. (Adaptado de Winnefeld et al., 2007b).....	57
Gráfico 3 – Análise termogravimétrica do cimento anidro	70
Gráfico 4 – Análise por difração de raios-X com refinamento pelo método Rietveld para quantificação das fases.....	71
Gráfico 5 – Distribuição granulométrica do cimento CPV	74
Gráfico 6 – Tensão de escoamento em função da dosagem dos aditivos PCE 1 e PCE3.....	79
Gráfico 7 – Viscosidade aparente na máxima taxa de cisalhamento em função da dosagem dos aditivos PCE 1e PCE3.	80
Gráfico 8 – Tensão de escoamento em função do número de moléculas por metro quadrado de cimento, para os aditivos PCE 1 e PCE3.	80
Gráfico 9 – Viscosidade aparente em função do número de moléculas por metro quadrado de cimento, para os aditivos PCE 1 e PCE3.	81
Gráfico 10 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para diversas dosagens do aditivo PCE 1	83
Gráfico 11 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para diversas dosagens do aditivo PCE 3	83
Gráfico 12 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para dosagens de 0,05% a 0,4% dos aditivos PCE 1 e PCE 3.....	84
Gráfico 13 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para dosagens de 0,5% a 0,8% dos aditivos PCE 1 e PCE 3	85
Gráfico 14 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para dosagens de 1,0% a 2,0% dos aditivos PCE 1 e PCE 3.	85
Gráfico 15 – Comparativo entre as curvas de fluxo obtidas com quantidades dos aditivos PCE e PCE 3 equivalentes em termos de número de moléculas por metro quadrado de cimento	86
Gráfico 16– Módulo de armazenamento G' para pastas de cimento preparadas sem aditivo e com 0,5%, 0,8% e 1,5% dos aditivos PCE1 e PCE3.....	93
Gráfico 17 - Módulo de armazenamento G' para pastas de cimento preparadas sem aditivo e com 0,5%, 0,8% e 1,5% dos aditivos PCE1 e PCE3. Detalhe dos primeiros 50 minutos de ensaio.....	93
Gráfico 18 - Módulo de perda G'' para pastas de cimento preparadas sem aditivo e com 0,5%, 0,8% e 1,5% dos aditivos PCE1 e PCE3.	94
Gráfico 19 - Módulo de perda G'' para pastas de cimento preparadas sem aditivo e com 0,5%, 0,8% e 1,5% dos aditivos PCE1 e PCE3. Detalhe dos primeiros 50 minutos do ensaio oscilatório.....	94
Gráfico 20– Tangente do ângulo de fase δ nas pastas de cimento preparadas com e sem aditivo.....	95
Gráfico 21 – Tangente do ângulo de fase δ primeiros 140 minutos de ensaio.....	95

Gráfico 22 – Curvas comparativas de calor liberado na hidratação de pastas de cimento preparadas sem e com aditivo PCE 1 em diferentes dosagens.	100
Gráfico 23 - Curvas comparativas de calor liberado na hidratação de pastas de cimento preparadas sem e com aditivo PCE 3 em diferentes dosagens.	101
Gráfico 24 – Comparativo entre as curvas de calor de hidratação obtidas para uma mesma dosagem.....	101
Gráfico 25 – Curvas de calor de hidratação de pastas de cimento preparadas com 1,00% do aditivo PCE1 e 0,60% do aditivo PCE 3, dosagens equivalentes em relação ao número de moléculas e à densidade de carga aniônica	102
Gráfico 26 – Curvas de calor acumulado liberado, obtidas com as pastas de cimento preparadas com o aditivo PCE 1 em comparação com a pasta preparada sem.....	103
Gráfico 27- Curvas de calor acumulado liberado obtidas com as pastas de cimento preparadas com o aditivo PCE 3 em comparação com a pasta preparada sem aditivo: (a) incluindo o período de pré-indução e indução e (b) considerando apenas o período de aceleração e desaceleração.	104
Gráfico 28 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 1 cuja hidratação foi interrompida 2:27 horas após o contato da água com o cimento.....	110
Gráfico 29 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 3 cuja hidratação foi interrompida 2:27 horas após o contato da água com o cimento.....	110
Gráfico 30 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 1 cuja hidratação foi interrompida 7:40 horas após o contato da água com o cimento.....	111
Gráfico 31 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 3 cuja hidratação foi interrompida 7:40 horas após o contato da água com o cimento.....	112
Gráfico 32 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 1 cuja hidratação foi interrompida 1 dia após o contato da água com o cimento	113
Gráfico 33 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 3 cuja hidratação foi interrompida 1 dia após o contato da água com o cimento.	113
Gráfico 34 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 1 cuja hidratação foi interrompida 7 dias após o contato da água com o cimento	114
Gráfico 35 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 3 cuja hidratação foi interrompida 7 dias após o contato da água com o cimento.	114
Gráfico 36 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 1 cuja hidratação foi interrompida 28 dias após o contato da água com o cimento	115
Gráfico 37 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 3 cuja hidratação foi interrompida 28 dias após o contato da água com o cimento	115
Gráfico 38 – Evolução dos dados de contagem dos compostos principais da pasta de cimento sem aditivo até 24 horas de hidratação.....	122

Gráfico 39- Evolução dos dados de contagem dos compostos principais da pasta de cimento preparada com 1,0% do PCE 1 até 24 horas de hidratação. ...	122
Gráfico 40- Evolução dos dados de contagem dos compostos principais da pasta de cimento preparada com 0,6% do PCE 3 até 24 horas de hidratação. ...	122
Gráfico 41 – G'em função do calor acumulado.....	129
Gráfico 42 – G'/ calor acumulado em função do tempo.....	130
Gráfico 43 – Comparativo entre os teores de Portlandita observados na termogravimetria e na DRX para as primeiras 24 horas de hidratação da pasta de cimento pura e preparada com 1,0% do PCE1 e 0,6% do PCE3.	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estrutura molecular dos aditivos utilizados por Winnefeld et al. (2007b).	53
Tabela 2 – Características físicas e químicas dos aditivos SP1 e SP2.....	55
Tabela 3 – Estrutura molecular dos aditivos utilizados por Winnefeld et al. (2007a).	60
Tabela 4 – Análise química do cimento (NBR 5733).....	69
Tabela 5 – Composição provável do cimento CPV	72
Tabela 6 – Caracterização físico-mecânica do cimento utilizado no estudo	74
Tabela 7 – Caracterização física dos aditivos.....	75
Tabela 8 – Caracterização química e estrutura molecular dos aditivos	76
Tabela 9 – Principais ligações químicas.....	77
Tabela 10 – Diminuição porcentual da tensão de escoamento e da viscosidade aparente na máxima taxa de cisalhamento para pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens dos aditivos PCE 1 e PCE 3.....	82
Tabela 11 - Parâmetros obtidos a partir das curvas de calor de hidratação.....	102
Tabela 12 - Calor total de hidratação liberado no período de evolução das reações e após 72 horas por cada uma das pastas de cimento com e sem aditivo, em diferentes dosagens.	104
Tabela 13 – Tempos de pega de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens dos aditivos PCE 1 e PCE 3	105
Tabela 14 – Nomenclatura dos picos da DTG e compostos relacionados	109
Tabela 15 – Condições instrumentais para a coleta dos difratogramas.....	119
Tabela 16 – Abatimento inicial e resistência à compressão de concretos com relação água/cimento 0,54, preparados com e sem os aditivos em estudo.....	126

SUMÁRIO

<i>Resumo</i>	i
<i>Abstract</i>	ii
<i>Lista de ilustrações</i>	iii
<i>Lista de gráficos</i>	v
<i>Lista de tabelas</i>	vii
1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Justificativa.....	15
1.2. Principais Pesquisas Relacionadas Ao Tema.....	17
1.3. Objetivo.....	19
2. REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1. Hidratação Do Cimento Portland.....	19
2.2. Comportamento Reológico De Pastas De Cimento.....	28
2.2.1. Fundamentos básicos de reologia.....	28
2.2.2. Parâmetros que influem no comportamento reológico de pastas de cimento.....	30
2.2.2.1 Fenômenos de Superfície em Suspensões não Reativas.....	31
2.2.2.2 Fenômenos de Superfície em Pastas de Cimento.....	37
2.3. Aditivos Superplastificantes À Base De Policarboxilato.....	41
2.4. Interação Cimento - Aditivos À Base De Policarboxilato.....	49
2.4.1. Influência das Características Físicas e Composição Química do Cimento na Interação Cimento - Policarboxilato.....	52
2.4.2. Influência da Estrutura molecular dos Aditivos à Base de Policarboxilato na Interação Cimento - Policarboxilato.....	55
2.5. Influência dos Aditivos à Base de Policarboxilato na Hidratação do Cimento	61
3. METODOLOGIA E RESULTADOS	65
3.1. Planejamento da Pesquisa.....	65
3.2. Caracterização dos Materiais.....	69
3.2.1. Caracterização do cimento.....	69
3.2.1.1. Composição do material.....	69
3.2.1.2. Caracterização físico-mecânica.....	72
3.2.2. Caracterização dos Aditivos à base de Policarboxilato.....	75
3.2.2.1. Caracterização Física.....	75
3.2.2.2. Caracterização Química.....	75

3.3. Ensaio em Pasta.....	77
3.3.1. Reometria	77
3.3.1.1. Ensaio de Fluxo.....	77
3.3.1.2. Ensaio Oscilatório	89
3.3.2. Calor de Hidratação.....	98
3.3.3. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	107
3.3.4. Difractometria de raios X (DRX).....	117
3.3.5. Resistência à compressão	125
3.3.6. Análise conjunta de resultados.....	127
4. CONCLUSÕES	133
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135

1. INTRODUÇÃO

1.1. Justificativa

Em tecnologia de concreto, dependendo das especificidades de cada obra ou projeto, espécies químicas desenvolvidas com a finalidade de modificar uma ou mais propriedades são utilizadas na sua produção. Com essa finalidade, estão disponíveis no mercado aditivos químicos capazes de diminuir a quantidade de água requerida, acelerar ou retardar a pega e/ou o endurecimento da mistura, incorporar ar, agir como inibidores de corrosão, impermeabilizar, controlar a retração, entre outros, permitindo a fabricação de concretos que atendam às exigências de emprego em cada caso.

Os aditivos químicos conhecidos na atualidade como plastificantes, superplastificantes ou redutores de água, são espécies químicas que agem como dispersantes das partículas de cimento com os quais é possível garantir a disponibilidade de água necessária no sistema para um dado requisito de consistência e, conseqüentemente, suas propriedades reológicas, melhorando também a eficiência do cimento a partir das primeiras horas após o contato do cimento com a água.

A utilização de aditivos dispersantes é uma prática comum no mundo moderno e os mesmos têm se convertido numa matéria prima indispensável nas usinas de concreto. Os mais tradicionais são fabricados a partir de sub-produtos de outras indústrias, como por exemplo, o lignossulfonato e o vinisol, sub-produtos da indústria da madeira e papel, respectivamente (AÏTCIN, 2000).

A partir da década de 60, no Japão, foram desenvolvidos, aditivos dispersantes a partir de polímeros sintéticos produzidos especificamente para a indústria do concreto. Conhecidos como superplastificantes ou redutores de água de alto desempenho, possuem uma capacidade de dispersão superior à dos aditivos dispersantes tradicionais, sendo possível, a partir da sua utilização, a fabricação de concretos com características especiais que não poderiam ser produzidos sem a disponibilidade de um produto com poder plastificante adequado (AÏTCIN, 2000).

Com o desenvolvimento dos aditivos superplastificantes tem sido possível a produção de concretos de alto desempenho, formulados, dependendo das exigências do projeto, para atingir maiores resistências mecânicas, pela diminuição da quantidade de água adicionada, obtendo-se a consistência requerida, melhores características de aplicação e tempos de lançamento, com diminuição dos e ganhos em durabilidade. Por sua vez, a disponibilidade no mercado de concretos de alto desempenho, tem viabilizado projetar estruturas com maiores possibilidades do ponto de vista arquitetônico e com melhor aproveitamento do espaço devido à possibilidade de empregar elementos estruturais de menores dimensões.

Alem dos requisitos tecnológicos, os aditivos dispersantes, possuem um papel fundamental desde o ponto de vista de sustentabilidade. A indústria do cimento é responsável por 5% das emissões globais de CO₂. Desta quantidade 40% é derivado do combustível, 50% das matérias primas e 10% do consumo de energia e transporte (WBCSD, 2005).

A diminuição do consumo de clínquer é uma das estratégias mais eficazes visando a redução de emissões de CO₂ derivadas da indústria do cimento. Além da utilização de cimentos com adições, com os quais é possível utilizar menos clínquer por metro cúbico de concreto, a utilização de superplastificantes, viabiliza a produção de concretos com menores consumos de cimento, que atendam aos requisitos de resistência e durabilidade específicos de cada projeto.

Apesar da sua importância, tanto tecnológica, quanto em termos de sustentabilidade, e da sua utilização crescente, ainda existe uma lacuna de conhecimento em termos do mecanismo de ação dos diversos tipos de aditivos dispersantes e dos fatores que determinam a sua compatibilidade ou incompatibilidade com os diversos tipos de cimento disponíveis no mercado. As decisões relativas ao tipo e quantidade de aditivo a ser utilizado para uma dada situação, baseiam-se ainda num processo de tentativa e erro, sendo que normalmente não se conhece a razão de um aditivo ter melhor desempenho do que o outro para uma dada situação. Adicionalmente, quando alguma das variáveis é alterada como, por exemplo, a finura do cimento, sua composição química ou o teor de sulfato de cálcio adicionado (para o mesmo tipo de cimento), o aditivo

inicialmente selecionado pode não apresentar mais o mesmo desempenho inicial, sendo necessário reiniciar o processo de tentativa e erro para encontrar uma nova alternativa que atenda aos requisitos, seja alterando a dosagem do aditivo ou partindo para uma nova formulação.

De acordo com os produtores de concreto e os construtores, os problemas de incompatibilidade cimento - aditivos químicos têm aumentado a partir do uso dos superplastificantes modernos de alto desempenho, devido à possibilidade de reduzirem a relação água/cimento. Comumente, estes problemas são solucionados trocando-se o aditivo utilizado ou simplesmente eliminando o seu uso, no entanto, raramente é investigada a causa do problema (AİTCIN, 2000).

Os superplastificantes atuais mais comuns são à base de policarboxilato, fabricados a partir de diferentes matérias primas e processos de síntese, obtendo-se produtos com diversas estruturas moleculares e desempenho específico.

O conhecimento da interação cimento – policarboxilato e a sua influência na hidratação inicial do cimento, levando em consideração a estrutura molecular do aditivo, assim como as características do cimento, é de fundamental importância para o entendimento do seu mecanismo de ação, dos seus efeitos colaterais e das causas da compatibilidade ou incompatibilidade observada. Objetiva-se, a partir do conhecimento do mecanismo de ação e não de um processo de tentativa e erro, o desenvolvimento de formulações que atendam ao desempenho requerido para o tipo de cimento em questão.

1.2. Principais Pesquisas Relacionadas Ao Tema

A partir do desenvolvimento de aditivos dispersantes à base de policarboxilato, diversas pesquisas têm sido realizadas em pastas de cimento, com a finalidade de estudar o seu mecanismo de ação, a sua interação com as fases mineralógicas do cimento, a sua influência na hidratação do cimento e no comportamento reológico do sistema cimento-água-aditivo.

Na pasta de cimento os fenômenos de superfície são predominantes e a existência de forças de atração entre as partículas propicia a formação de aglomerados que retêm água no seu interior.

O efeito fluidificante dos superplastificantes à base de policarboxilato se dá como consequência da dispersão das partículas de cimento, gerada pela estabilização estérica ou eletroestérica promovida pelas moléculas adsorvidas na superfície das partículas, o que permite a liberação da água aprisionada nos aglomerados de cimento.

A adsorção das moléculas do aditivo na superfície das partículas do cimento e sua influência, nas forças existentes entre as partículas do cimento e, como consequência, no comportamento reológico do sistema, dependem das características mineralógicas do cimento assim como da estrutura molecular do aditivo (ALONSO et al., 2007; CHEUNG; CHUN; MILLER, 2007; HANEHARA; YAMADA, 1998; HOUST et al., 2008; PLANK et al., 2008; SUGIYAMA; OHTA; UOMOTO, 2003; WINNEFELD et al., 2007a; YAMADA et al., 2000; YOSHIOKA et al., 2002; ZINGG, 2008; ZINGG et al., 2009; ZINGG et al., 2008)

Alem dos efeitos positivos como, por exemplo, a redução de água, alguns efeitos secundários como o retardo da hidratação e endurecimento inicial de pastas de cimento em combinação com aditivos à base de policarboxilato tem sido verificado e estudado por diversos autores (FARRINGTON, 2007; KOIZUMI; UMEMURA; TSUYUKI, 2007; LOTHENBACH; WINNEFELD; FIGI, 2007; MACAR & CHAN, 2007; POURCHET et al., 2007; RÖßLER; MÖSER; STARK, 2007; SAKAI et al., 2006; ZINGG, 2008).

Adicionalmente, problemas de incompatibilidade, como perda da fluidez ou aumentos acentuados no tempo de pega, entre um determinado aditivo à base de policarboxilato e um determinado cimento têm sido verificados pelos produtores de concreto e estudados por alguns autores (RÖßLER; MÖSER; STARK, 2007 e CHEN; STRUBLE, 2007).

1.3. Objetivo

Estudar a interação entre dois aditivos à base de policarboxilato com diferentes estruturas moleculares e um cimento Portland CPV e a sua influência nas idades iniciais da hidratação, quanto ao comportamento reológico, cinética da reação e tipo e quantidade de hidratos formados em pastas de cimento.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Hidratação Do Cimento Portland

As propriedades do concreto tanto no estado fresco quanto no endurecido estão fortemente relacionadas às características do material ligante utilizado na sua fabricação.

O cimento Portland comum, principal ligante utilizado na produção de concreto é um material produzido a partir da moagem do clínquer com sulfato de cálcio e, para outros tipos, outros materiais substituintes do clínquer. O clínquer é obtido a partir da moagem, homogeneização e posterior calcinação de matérias primas ricas em cálcio, silício, alumínio e ferro, para formação das principais fases do cimento Portland: silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF). O sulfato de cálcio adicionado tem a finalidade de retardar as reações de hidratação do C_3A , presente no clínquer em teores que podem variar entre 5% a 10%. Durante a moagem do clínquer, e dependendo do tipo de cimento a ser produzido, as adições minerais incorporadas podem ser, por exemplo, escória de alto forno, pozolana, filler calcário, dentre outras.

Além das quatro fases principais, outras podem estar presentes no cimento Portland, formadas como consequência da presença de MgO , álcalis, sulfatos, etc., nas matérias primas e no combustível utilizado durante o processo (TAYLOR, 1998).

Em contato com a água o cimento se hidrata, fenômeno que consiste na reação de um material anidro com água formando novos compostos conhecidos como hidratos. A hidratação do cimento está relacionada com mudanças químicas e físico-

mecânicas do sistema, como por exemplo, sua pega e endurecimento (ODLER, 1998).

A pega de uma pasta de cimento consiste na sua consolidação, porém, sem desenvolvimento de resistência mecânica; o endurecimento consiste no desenvolvimento de resistência mecânica significativa. A pega se dá algumas horas após o contato do cimento com a água, já o endurecimento é um processo mais lento que se completa ao longo do tempo (TAYLOR, 1998).

O mecanismo de hidratação do cimento consiste, num primeiro momento, na dissolução das espécies químicas constituintes e dissociação em íons para posterior formação de produtos hidratados que, devido à sua menor solubilidade se precipitam a partir da solução super-saturada (ODLER, 1998). Durante este processo, a consistência da suspensão aumenta gradualmente até a consolidação e posterior ganho de resistência da pasta de cimento endurecida.

Após os estágios iniciais da hidratação, onde o mecanismo de dissolução-precipitação é dominante, a reação continua ainda nas primeiras idades por mecanismo de difusão. Ao longo do tempo e desde que haja contato do cimento com a água no estado líquido ou gasoso, a hidratação e o crescimento dos produtos de hidratação prossegue por reação topoquímica (reação sólido-umidade ambiente).

Cada uma das fases constituintes do clínquer apresenta reatividade diferente, influenciando cada uma delas de forma diferente nas propriedades dos produtos à base de cimento tanto no estado fresco, quanto no endurecido

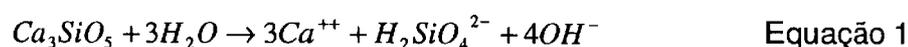
Para melhor entendimento do mecanismo de hidratação do cimento são, geralmente, discutidas em separado as reações que acontecem durante a hidratação de cada uma das suas fases constituintes; é importante lembrar que a hidratação do cimento consiste na ocorrência de reações simultâneas de cada uma delas com a água (TAYLOR, 1998).

Silicatos

O silicato tricálcico (C_3S), principal constituinte do cimento Portland está presente em quantidades que podem variar de 50% a 70%, controla em grande parte a pega e

endurecimento da pasta de cimento e é a fase mais importante para o desenvolvimento das resistências mecânicas durante os primeiros 28 dias de idade. O perfil da curva e o calor liberado é função da distribuição de tamanho de partículas e relação água/sólido, (TAYLOR, 1998).

Os produtos de hidratação do C_3S são o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), a Portlandita, e silicatos de cálcio hidratados de fórmula geral C-S-H com propriedades de um gel rígido (Equação 1). Por meio de ensaios de difratometria de raios X (DRX) foi verificado que aproximadamente 70% do C_3S reage em 28 dias e que aproximadamente 100% reage após 1 ano (TAYLOR, 1998).



O gel C-S-H consiste em silicatos de cálcio hidratados amorfos com fórmula geral $CaO_x \cdot SiO_2 \cdot H_2O_y$ onde x e y podem variar dentro de uma ampla faixa de valores (ODLER, 1998). A nomenclatura C-S-H é utilizada para se referir, de forma genérica, a silicatos de cálcio hidratados amorfos ou pouco cristalinos (TAYLOR, 1998).

Na hidratação do C_3S são identificadas várias etapas que podem ser visualizadas numa curva de calor de hidratação, técnica que permite acompanhar a cinética da reação.

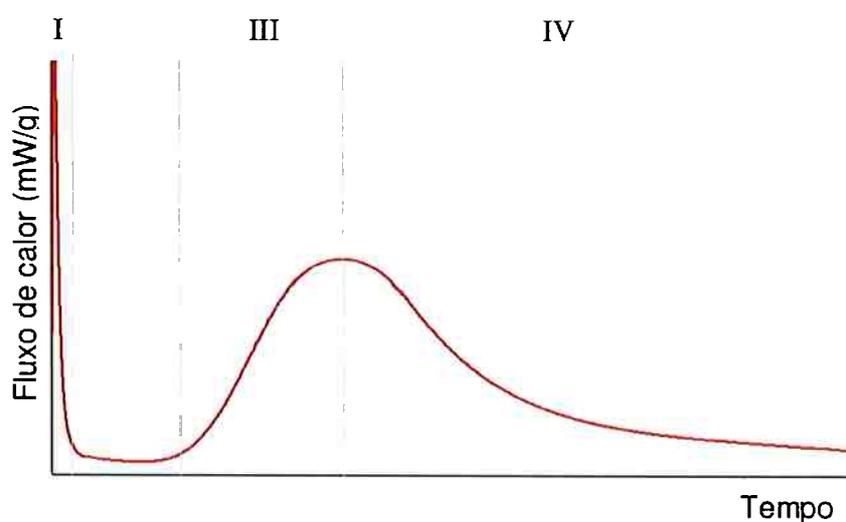


Figura 1 – Curva de calor de hidratação do C_3S

Na primeira etapa, que acontece logo após o contato do cimento com a água, se verifica um pico intenso de liberação de calor decorrente do molhamento das partículas e dissolução inicial do C_3S nos defeitos cristalográficos da superfície. Os íons liberados na hidratação inicial do C_3S fazem com que a concentração da fase líquida aumente rapidamente até atingir a supersaturação da solução; neste momento, a taxa de dissolução diminui significativamente, dando início ao período de indução, onde a liberação de calor é baixa indicando que a reação prossegue de forma lenta (BULLARD et al., 2011; JULLIAND et al., 2010).

Em pesquisa mais recente foi observado que o estado de saturação da solução e os defeitos cristalográficos controlam o mecanismo de reação durante o período de pré-indução e indução. Os autores observaram por meio de microscopia eletrônica de varredura, pontos preferenciais de dissolução nos defeitos cristalográficos, denominados pelos autores como pites de lixiviação, e uma superfície severamente atacada após 30 minutos, quando hidratado em água deionizada. No entanto, em água saturada com cal, foi observada uma superfície lisa, com precipitação de C-S-H em pontos preferenciais. Adicionalmente, em ensaios de calor de hidratação, foi observada maior intensidade do primeiro pico de liberação de calor quando hidratado em água deionizada (JULLIAND et al., 2010).

No final do período de indução, o crescimento dos hidratos consome rapidamente os íons presentes na solução, diminuindo a sua concentração e permitindo a continuação da dissolução do C_3S ; neste estágio o crescimento dos hidratos é o mecanismo que controla a taxa de reação.

O fim do período de indução dá início ao período de aceleração (estágio III) onde a taxa de reação aumenta novamente alcançando um máximo por volta de 5 a 10 horas após o início da hidratação. A taxa de hidratação nesta etapa é controlada pela nucleação e crescimento do gel C-S-H (Bullard et al, 2011). Durante este período as concentrações de Ca^{2+} e OH^- na solução aumentam constantemente e quando a supersaturação é alcançada, se dá a precipitação de Portlandita, diminuindo novamente a concentração dos íons na solução (Taylor, 1998).

Finalmente, no estágio IV, a taxa da reação começa a diminuir gradualmente, iniciando-se o período de desaceleração onde a hidratação é controlada por difusão. A falta de espaço devido à precipitação prévia de hidratos na superfície do C_3S , assim como a falta de água, podem ser as causas da diminuição da taxa de reação nesta etapa (BULLARD et al., 2011). A reação é finalizada após alguns meses como consequência do consumo total do C_3S disponível ou da falta de espaço disponível para precipitação dos produtos de hidratação (ODLER, 1998).

Os grãos de menor tamanho reagem completamente por dissolução e precipitação durante o período de aceleração. Já os grãos de maior tamanho reagem ao longo do tempo, onde o material anidro é substituído por gel de C-S-H por meio do deslocamento da interface com o meio ambiente, de fora para dentro do grão, por reação topoquímica (TAYLOR, 1998).

O C_2S , presente em quantidades de aproximadamente de 15% a 30% nos cimentos Portland normais, reage lentamente com a água e contribui muito pouco para o desenvolvimento de resistências durante os primeiros 28 dias de idade, porém, apresenta uma contribuição significativa em idades posteriores (TAYLOR, 1998).

Os produtos de hidratação do C_2S são também gel C-S-H e Portlandita, porém, a quantidade de Portlandita formada é significativamente menor do que a formada durante a hidratação do C_3S (ODLER, 1998).

O mecanismo de hidratação do C_2S é análogo ao apresentado pelo C_3S , porém, a sua reatividade é significativamente inferior. Sua reação é caracterizada por apresentar um longo período de indução no qual a taxa de hidratação é muito baixa, seguido de um aumento gradual da taxa de hidratação que atinge seu ponto máximo após vários dias ou semanas (ODLER, 1998). Segundo Taylor (1998), da ordem de apenas 30% do C_2S reage após 28 dias de idade e 90% após um ano.

Aluminatos

O C_3A , fase presente em quantidades que podem variar de 5% a 10%, reage rapidamente em contato com a água formando aluminato tricálcico hexahidratado ou

aluminato tetracálcico hidratado, com liberação de grande quantidade de calor. Como consequência da rápida formação dos produtos de hidratação do C_3A a pasta de cimento perde a fluidez imediatamente. Com a finalidade de viabilizar a utilização de produtos à base de cimento, evitando a rápida formação dos produtos de hidratação do C_3A , é adicionado algum tipo de sulfato de cálcio (gipsita ou anidrita) durante a moagem do clínquer, que age como regulador de hidratação das fases aluminato, evitando a perda de fluidez imediata da pasta de cimento ou pega instantânea.

O produto de hidratação do C_3A em combinação com o sulfato de cálcio é o trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita, cuja precipitação contribui para o enrijecimento, pega e desenvolvimento da resistência inicial da pasta de cimento e constitui aproximadamente de 15% a 20% do seu volume, quando endurecida. Uma vez combinado todo o sulfato, com a evolução da dissolução do C_3A há transformação do trissulfoaluminato ao monossulfoaluminato de cálcio hidratado, de acordo com a Equação 2.



A hidratação do C_3A em presença de sulfato de cálcio foi estudada em pesquisa mais recente realizada por Minard et al (2007) por meio de microcalorimetria isotérmica, para acompanhamento da taxa de reação, medição da condutividade elétrica e determinação da composição da fase líquida ao longo do tempo, assim como difração de raios X para estudo da composição da fase sólida.

Segundo o autor, na hidratação do C_3A em presença de sulfato de cálcio e de cal, simulando a hidratação no cimento, são distinguidos dois períodos principais. No começo do primeiro período verifica-se um primeiro pico de liberação de calor, intenso e de curta duração. No primeiro minuto de hidratação, a concentração de hidróxido de cálcio e de sulfato, assim como a condutividade da solução, apresentam uma leve queda. Isto indica que o seu consumo, decorrente da precipitação de etringita ou monossulfoalumínio e da sua adsorção na superfície do C_3A , é transitoriamente maior do que a taxa de dissolução do sulfato, sendo o

monossulfoaluminato o produto predominante na superfície do C_3A após 3 minutos de hidratação.

No prosseguimento, verifica-se um período onde a taxa de reação diminui bruscamente e a concentração de sulfato se mantém constante apesar de ser permanentemente consumido na formação de etringita, indicando que todos os íons consumidos são substituídos pela constante dissolução de sulfato de cálcio sólido ainda disponível no sistema. Nesta etapa, que termina com o esgotamento do sulfato sólido disponível, é observado um segundo pico de liberação de calor referente à nucleação e crescimento da etringita. Na sequência, verifica-se um período ainda de reação lenta, onde o sulfato disponível na solução continua sendo consumido, porém, sem reposição, devido ao esgotamento prévio do sulfato sólido. Esta etapa, onde a concentração de sulfato diminui quase linearmente, termina quando se reduz a zero. O tempo necessário para se esgotar todo o sulfato disponível depende da quantidade inicialmente adicionada, do tipo (cúbico ou ortorrômbico) e granulometria do C_3A envolvido na reação.

Logo após o esgotamento do sulfato, no final do primeiro período, verifica-se um novo pico intenso e estreito de liberação de calor, atribuído à dissolução pura do C_3A , em ausência de sulfato. Posteriormente é possível se verificar um pequeno pico, significativamente menos intenso, relativo à transformação da etringita em monossulfoaluminato de cálcio.

A diminuição da taxa de reação do C_3A em presença de sulfato de cálcio acontece devido à adsorção de íons cálcio ou sulfato na superfície dos grãos bloqueando os pontos de dissolução. Uma evidência deste fenômeno é o aumento acentuado na taxa de dissolução do C_3A observado logo após o esgotamento do sulfato (MINARD et al., 2007).

Os produtos de hidratação do C_4AF são os mesmos obtidos na hidratação do C_3A , com substituição parcial do Al pelo Fe dependendo da composição da fase anidra, com taxa de reação diferente. A reatividade da fase ferrita pode variar bastante e depende da relação Al/Fe, que, geralmente, diminui com o aumento do teor de Fe substituinte. A taxa de reação do C_4AF é diminuída em presença de sulfato de cálcio

e hidróxido de cálcio e o seu principal produto de reação quando combinado com sulfato de cálcio é a etringita (ODLER, 1998).

Hidratação do Cimento Portland

A hidratação do cimento Portland consiste numa série de reações entre as fases do clínquer, o sulfato de cálcio e a água, que acontecem simultânea e sucessivamente, a diferentes velocidades e na qual cada uma influencia as outras. Durante as primeiras etapas, a velocidade da hidratação depende, principalmente, da taxa de dissolução das fases do clínquer e do sulfato de cálcio, e, à medida que a hidratação avança, passa a ser determinante a taxa de nucleação e crescimento dos cristais dos hidratos formados. Nos estágios finais a velocidade de hidratação é regulada pela taxa de difusão da água e dos íons dissolvidos (ODLER, 1998).

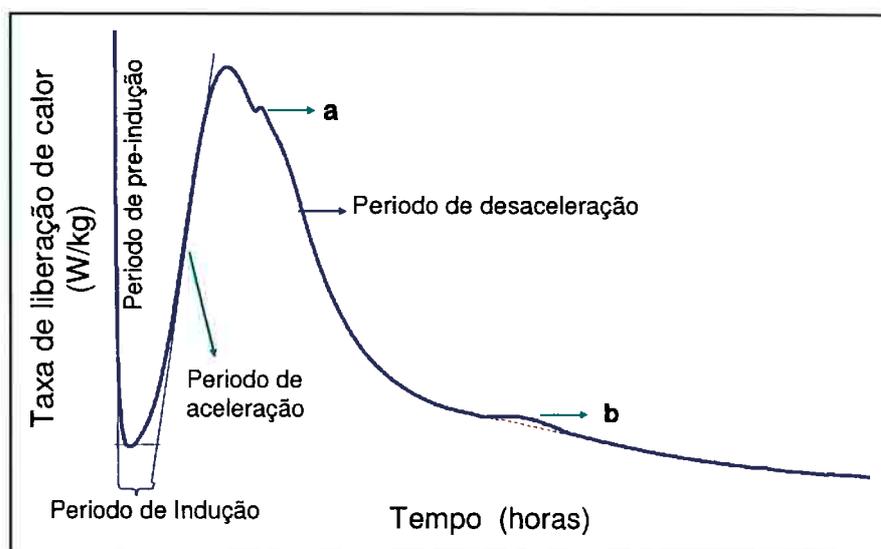


Figura 2 – Curva de calor de hidratação de um cimento Portland.

Na Figura 2 é apresentada uma curva de calor de hidratação de um cimento Portland, similar à apresentada pelo C_3S , porém, com acréscimo de reações características da hidratação do cimento.

O período de pré-indução acontece nos primeiros minutos após o contato com a água, com dissolução e dissociação dos sulfatos alcalinos presentes no cimento e do sulfato de cálcio, liberando íons K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} e Ca^{2+} ; o C_3A se dissolve e reage

com os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} presentes na solução, formando etringita que precipita na superfície das partículas. O C_3S se dissolve em pontos preferenciais a partir de pites de lixiviação, liberando íons Ca^{2+} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, e OH^- , contribuindo para o aumento da saturação da fase líquida e há precipitação de C-S-H em alguns pontos da superfície das partículas (ODLER, 1998; JULLIAND et al., 2010).

No período de indução a hidratação de todas as fases avança numa velocidade muito lenta, com início de formação dos núcleos de precipitação de C-S-H, etringita e portlandita saturando gradativamente a solução. Durante este período há precipitação de portlandita e gel C-S-H, cujo crescimento retira íons da solução dando início ao período de aceleração, no qual a taxa de reação é controlada pela nucleação e crescimento do gel C-S-H ao redor das partículas (JULLIAND et al., 2010; BULLARD et.al, 2011).

Durante o período de indução a concentração de SO_4^{2-} se mantém constante já que a quantidade consumida na formação de etringita é constantemente renovada pela dissolução do sulfato de cálcio sólido ainda presente. Atingida a saturação em cálcio e em silicato, inicia-se o período de aceleração com precipitação do C-S-H. Nesse período a concentração de SO_4^{2-} na fase líquida começa a diminuir gradativamente devido ao esgotamento do sulfato de cálcio sólido e consumo do sulfato disponível na solução por formação de etringita e por adsorção nos cristais de C-S-H (ODLER, 1998; MINARD et al., 2007).

Em alguns cimentos é possível se visualizar um ombro lateral após o pico principal de liberação de calor, identificado como (a) na Figura 2. A precipitação de C-S-H diminui, o sulfato adsorvido passa para a solução retomando a precipitação da etringita (GALLUCCI et. al, 2010).

Durante o último estágio, a velocidade de hidratação diminui gradualmente e passa a ser controlada por mecanismo de difusão. O C_3S e C_2S continuam a se hidratar com formação de C-S-H, e em menores quantidades, a Portlandita. Em alguns casos, após 20 a 30 horas de hidratação observa-se um novo pico de liberação de calor (b), amplo e menos intenso, relativo à formação de monossulfoaluminato de

cálcio hidratado (AFm) por reação entre a etringita previamente formada e o C_3A ainda remanescente após o esgotamento do sulfato (BULLARD et al., 2011).

Um gel de C-S-H, pouco cristalino, de estrutura similar à formada na hidratação do C_3S e do C_2S é o principal produto da hidratação do cimento Portland. Cristais grandes de Portlandita, constituem o segundo produto mais abundante na pasta de cimento hidratada. Quantidades variáveis, dependendo da quantidade das fases C_3A e C_4AF presentes no cimento anidro e do grau de hidratação, de etringita e monossulfoaluminato de cálcio hidratado, além de outros constituintes menores como hidrogranada, hidrotalcita e brucita, também fazem parte da pasta de cimento hidratada.

2.2. Comportamento Reológico De Pastas De Cimento

2.2.1. Fundamentos básicos de reologia

São resumidos em seguida os fundamentos básicos publicados por Oliveira et al. (2000).

A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão ou solicitação mecânica externa através de relações matemáticas entre a tensão aplicada (τ = Tensão de cisalhamento), a deformação decorrente da tensão aplicada (γ), a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$ = Taxa de cisalhamento) e o tempo.

No caso dos fluidos, a deformação decorrente da aplicação de uma tensão não possui um valor absoluto já que os mesmos se deformam constantemente, até encontrarem uma barreira física que impeça o seu escoamento, por isso, na caracterização reológica dos fluidos não se determina uma deformação absoluta e, sim, a taxa de deformação com o tempo, denominada taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) a qual indica a velocidade à qual o líquido se deforma, descrita a partir da Equação 3:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx}$$

Equação 3

Existem diversos fluidos, conhecidos como fluidos Newtonianos, nos quais existe uma relação direta entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento, denominada, viscosidade do fluido. A mesma representa a facilidade ou dificuldade que possui um fluido para escoar sob a ação de uma determinada tensão de cisalhamento, representada pela Equação 4:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

τ = Tensão de cisalhamento [Pa]

$\dot{\gamma}$ = Taxa de cisalhamento [s^{-1}]

η = Viscosidade [Pa.s]

No caso dos fluidos Newtonianos a viscosidade é constante e corresponde a uma propriedade intrínseca do material; porém, existem outros tipos de fluidos, entre os quais se encontram as suspensões cimentícias, nos quais não existe uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento. Neste tipo de fluidos a viscosidade pode mudar em função tanto da taxa ou tensão de cisalhamento aplicada, quanto em função do tempo e é denominada viscosidade aparente.

Os fluidos nos quais a viscosidade é dependente da taxa ou tensão de cisalhamento podem apresentar dois tipos de comportamento: o pseudoplástico ou o dilatante. O comportamento pseudoplástico se caracteriza pela diminuição da viscosidade conforme a taxa ou tensão de cisalhamento aumenta, enquanto que, no comportamento dilatante, quanto maior a tensão ou a taxa de cisalhamento aplicada maior é também a viscosidade.

No caso das suspensões, o comportamento reológico depende de fatores como a concentração volumétrica de sólidos presentes na suspensão, as características do meio líquido, a temperatura, as características físicas das partículas e as interações existentes. Por exemplo, suspensões onde as partículas constituintes possuem área superficial muito elevada podem apresentar comportamento pseudoplástico como

consequência da formação de aglomerados relativamente fracos, pela atuação de forças atrativas entre as partículas. À medida que a taxa ou tensão de cisalhamento aplicada aumenta, vão se destruindo, liberando a água aprisionada no seu interior e contribuindo assim para a diminuição da viscosidade da suspensão. Por outro lado, suspensões altamente concentradas, onde as partículas se encontram bem empacotadas e muito próximas, têm uma forte tendência a apresentar comportamento dilatante.

Os fluidos onde a viscosidade é dependente do tempo podem apresentar dois tipos de comportamento. O primeiro é a tixotropia que consiste na diminuição da viscosidade, em função do tempo, quando aplicadas taxas ou tensões de cisalhamento constante; o segundo é a reopexia, que consiste no comportamento contrário, ou seja, no aumento da viscosidade em função do tempo em taxas ou tensões de cisalhamento constantes. Estes comportamentos acontecem em suspensões que contêm aglomerados fracos, onde a formação e destruição dos mesmos é relativamente lenta, sendo assim, dependentes do tempo de aplicação de uma determinada taxa ou tensão de cisalhamento.

Finalmente, alguns fluidos exigem a aplicação de uma tensão mínima de cisalhamento, conhecida como tensão de escoamento, para começarem a escoar. Sendo assim, quando esses fluidos se encontram submetidos a tensões de cisalhamento inferiores à tensão de escoamento comportam-se como sólidos.

2.2.2. Parâmetros que influem no comportamento reológico de pastas de cimento

A pasta de cimento, por estar constituída por partículas de diâmetro $<100 \mu\text{m}$ e com elevada área superficial, pode ser considerada como uma dispersão coloidal, onde os fenômenos de superfície são predominantes (OLIVEIRA et al., 2000), e onde forças atrativas inerentes ao sistema podem causar a aglomeração das partículas quando superiores às forças de repulsão presentes.

Devido à aglomeração das partículas, parte da água fica aprisionada no interior dos aglomerados formados, ficando menos água disponível para separar as partículas, diminuindo a distância de separação entre elas, elevando com isso o número de

colisões e, como consequência, a viscosidade do sistema, assim como a tensão de escoamento, sendo que quanto maior o número de aglomerados presentes, maior a tensão de escoamento do sistema (OLIVEIRA et al., 2000).

Além das forças de superfície, outros fatores como a distribuição granulométrica das partículas e sua forma e concentração, também afetam o comportamento reológico das pastas de cimento.

2.2.2.1 Fenômenos de Superfície em Suspensões não Reativas

Em suspensões coloidais, onde as partículas possuem elevada área superficial, é comum que as partículas se aglomerem permanecendo unidas por atrações de origem eletrostática.

Como consequência do movimento Browniano presente, quando partículas muito pequenas estão em suspensão num meio líquido, acontecem colisões entre elas. No momento da colisão, e dependendo do modo como as partículas interagem, há aglomeração como consequência das forças de Van der Waals, originadas pela interação entre dipolos elétricos permanentemente induzidos, presentes nas partículas. A interação entre os dipolos individuais é fraca, porém, quando considerada a somatória atrativa de todos os dipolos elétricos das partículas, a resultante é uma força de atração relativamente alta (OLIVEIRA et al., 2000).

As interações entre as partículas acontecem como consequência de flutuações locais na polarização dentro de uma partícula que, através da propagação de ondas eletromagnéticas, gera uma resposta na outra partícula. Para duas partículas constituídas do mesmo material isotrópico, esta interação é sempre atrativa e, no caso de partículas de composição diferente ou entre diferentes lados de partículas anisotrópicas, esta força pode se converter numa força de repulsão (FLATT, 1999).

A energia potencial de atração associada às forças de Van der Waals (U_A) é inversamente proporcional à distância de separação entre as partículas e depende da constante de Hamaker e, para partículas esféricas, do seu diâmetro, conforme a Equação 5.

$$U_A = -\frac{Ar}{12D} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

A = Constante de Hamaker

r = Raio da partícula

D = Distância de separação entre as superfícies das partículas

A constante de Hamaker é um fator determinante da intensidade do potencial atrativo entre as partículas e depende das características específicas do seu material constituinte. Quando as partículas se encontram imersas num meio líquido, é considerada a constante de Hamaker efetiva que depende da interação partícula - partícula, líquido - líquido e partícula - líquido, no vácuo.

À medida que as partículas se aproximam, a energia potencial do sistema diminui abruptamente, levando à aglomeração do sistema; porém, para distâncias de separação muito pequenas, a superposição das camadas elétricas dos átomos superficiais começa a prevalecer e tende novamente a afastar as partículas, proporcionando uma força de repulsão (F_R) que dificulta a sua aproximação, constituindo outra forma de interação (OLIVEIRA et al., 2000).

Estas forças, de origem eletrostática, são decorrentes do desequilíbrio das cargas elétricas na superfície das partículas devido à presença de ligações insaturadas (LYRA, 2010). Na superfície das partículas sólidas cristalinas, os planos cristalográficos estão normalmente expostos e há um grande número de ligações atômicas incompletas ou insaturadas, tanto nas superfícies como nas arestas e vértices das partículas cristalinas; em contato com a água, grupos hidroxila se ligam quimicamente à superfície, resultando em hidroxilação ou hidratação superficial (OLIVEIRA et al., 2000).

O desenvolvimento de cargas na superfície das partículas e, como consequência, de camadas elétricas responsáveis pela geração de forças de repulsão entre elas, é o resultado da reação dos grupos hidroxila (OH^-) superficiais com os íons hidroxônio (H_3O^+): em valores básicos de pH do meio aquoso, a reação da superfície com os íons hidroxila predomina, de forma que a partícula fica com carga superficial total

negativa; para valores de pH ácidos do meio aquoso, predomina a reação com os íons hidroxônio, ficando a partícula carregada positivamente. Devido ao aparecimento de cargas na superfície das partículas é gerado um potencial elétrico superficial (ψ_0), positivo ou negativo (OLIVEIRA et al., 2000). Para cada material existe um valor de pH do meio no qual a superfície apresenta a mesma afinidade pelos íons hidroxila e hidroxônio, o qual corresponde à condição de neutralidade da partícula. Nesse ponto, conhecido como "ponto de carga Zero" ou "ponto isoelétrico da partícula", as forças eletrostáticas são insignificantes e as únicas forças presentes são as forças atrativas de Van der Waals, por isso, as partículas tendem a se aglomerar.

O potencial elétrico superficial atrai outros íons presentes no meio, de carga contrária (contra-íons), o que acontece até que os contra-íons neutralizem a superfície da partícula, formando uma camada elétrica chamada "Dupla Camada Elétrica". Esta é formada por uma primeira camada de contra-íons fortemente ligados à superfície da partícula (camada de Stern) que reduzem linearmente o potencial elétrico da superfície de ψ_0 para o denominado potencial de Stern, ψ_δ , de mesmo sinal que ψ_0 . Uma segunda camada é formada por contra-íons atraídos pelo potencial de Stern e que se encontram ligados fracamente às partículas, devido ao efeito repulsivo dos íons de mesma carga já adsorvidos na camada de Stern e ao movimento browniano. Esta camada de contra-íons que circunda a camada de Stern, onde a concentração se reduz suavemente em função da distância, é denominada camada difusa, cuja espessura representa a distância entre duas superfícies dentro da qual o potencial de repulsão é significativo (YANG; NEUBAUER E JENNINGS ;1997). A queda gradual da concentração de contra-íons nessa camada gera um suave decaimento do potencial elétrico nesta região até alcançar a condição de neutralidade de meio líquido, onde a concentração de cargas positivas é igual à concentração de cargas negativas (OLIVEIRA et al., 2000).

A magnitude do potencial elétrico na camada de Stern é um indicativo da força de repulsão ou aglomeração existente entre as partículas, usualmente estimado por técnicas experimentais como a eletrocinética, onde é medida a velocidade de migração das partículas suspensas em um meio submetido a um campo elétrico. Por

meio deste tipo de técnicas é possível se determinar o Potencial Zeta (ψ_z), que representa o potencial elétrico no plano de cisalhamento, ou seja, no limite de separação entre os contra-íons da dupla camada que conseguem ou não se manter ao redor da partícula durante a aplicação do campo elétrico. O plano de cisalhamento se encontra bastante próximo ao plano de Stern, por isso, o Potencial Zeta é normalmente considerado como um indicativo do Potencial de Stern da partícula e, no “ponto de carga Zero” ou “ponto isoelétrico da partícula”, o potencial é igual a 0.

A força de repulsão derivada da superposição das camadas elétricas das partículas varia em função da distância de separação entre elas e, esta variação é determinada pela intensidade e perfil do potencial elétrico da dupla camada envolvida na interação, sendo que, quanto maior o decaimento do potencial elétrico na camada difusa, menor é a distância de separação que as partículas conseguem manter sem que sejam submetidas aos efeitos repulsivos da superposição das suas duplas camadas elétricas. Em alguns casos, as partículas podem chegar a se aproximar sem superposição das duplas camadas, até distâncias onde as forças de Van der Waals já são atuantes, resultando em aglomeração (OLIVEIRA et al., 2000).

Devido ao exposto anteriormente, os fatores que influem na queda de potencial ao longo da dupla camada elétrica, também influem na capacidade da barreira energética em manter as partículas afastadas, o suficiente para que não sejam influenciadas pelas forças de Van der Waals.

Dentre os fatores que influem na intensidade da queda de potencial no interior da camada de Stern encontram-se o tamanho e valência dos íons fortemente ligados à superfície das partículas, sendo que, quanto maior o seu tamanho e menor for a sua valência, menor será a queda de potencial ao longo da camada de Stern.

Em relação à camada difusa, a queda de potencial ao longo da distância no seu interior, é determinada pelo parâmetro de Debye (κ), representado pela Equação 6.

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum z_i^2 n_{i0}}{\varepsilon.k.T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

e = Carga do elétron ($1,60 \times 10^{-19} \text{C}$)

n_{i0} = Concentração volumétrica dos íons presentes no meio líquido

z_i = Valência do íon i

ε = Constante dielétrica do meio

k = Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

T = Temperatura (K).

As principais variáveis que influenciam o parâmetro de Debye são a valência (z_i), e a concentração volumétrica (n_{i0}) dos íons presentes no meio líquido, as quais compõem a somatória $\sum z_i^2 n_{i0}$ conhecida como força iônica do meio líquido, cujo aumento acentua a queda de potencial elétrico na camada difusa, ou seja, em soluções com elevada concentração de contra-íons ou contendo íons de elevada valência, a camada difusa se comprime (OLIVEIRA et al., 2000; YANG; NEUBAUER; JENNINGS, 1997)

Segundo a “Teoria da Estabilidade de Colóides Liofóbicos” DLVO, o estado de dispersão de um sistema de partículas carregadas eletricamente, em um meio líquido é governado pela soma (U_T) das energias potenciais de atração e repulsão envolvidas no sistema, conforme a Equação 7.

$$U_T = U_A + U_R \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

$$U_R = \frac{r.\varepsilon.\psi_\delta}{2} \ln[1 + \exp(-\kappa D)] \quad \text{Equação 8}$$

Como pode ser visto na Equação 8 a energia potencial de repulsão depende essencialmente do potencial de Stern e da força iônica do meio líquido, sendo que,

quanto maior o potencial de Stern, e menor a força iônica do meio líquido, maior será a componente U_R da Equação 7.

Mantendo-se o potencial zeta e o tamanho das partículas constante, enquanto se varia a força iônica do meio líquido, são gerados três tipos básicos de curvas de potencial em função da distância de separação entre as partículas, conforme ilustrado na Figura 3, a partir das quais podem ser definidos três parâmetros: o mínimo primário (ψ_{min}), o mínimo secundário (ψ_{sec}) e o máximo primário (ψ_{max}). A probabilidade das partículas existirem fora do mínimo primário é uma medida da estabilidade da dispersão. A existência do máximo primário evita que as partículas caiam no mínimo primário, garantindo assim, a estabilidade da suspensão (YANG; NEUBAUER E JENNINGS; 1997)

Na Figura 3, a curva A se dá em valores de força iônica baixos, devido ao qual o potencial repulsivo excede o potencial atrativo entre as partículas para todas as distâncias de separação. Neste caso, o máximo primário é alto, as partículas se repelem entre si e a suspensão se mantém estável (quanto maior o máximo primário, maior estabilidade da suspensão). No caso da curva B, a força iônica é moderada e existe tanto um máximo primário, quanto um mínimo secundário cada um dos quais acontece em diferentes distâncias de separação das partículas.

Segundo dados de Yang; Neubauer e Jennings (1997), quando duas partículas se encontram no mínimo secundário, estão em equilíbrio uma em relação à outra, ou seja, encontram-se floculadas. Dependendo da magnitude do mínimo secundário, as partículas podem estar forte ou fracamente floculadas e o estado de floclação pode ser ou não facilmente revertido. A curva C representa uma suspensão onde a força iônica aumenta até um valor crítico onde o máximo primário desaparece e as partículas floclam rápida e irreversivelmente no mínimo primário e diz-se que a suspensão encontra-se coagulada. Segundo os autores, à medida que a força iônica do meio líquido supera o valor crítico, a energia potencial de interação entre as partículas e como consequência, o seu estado de floclação, deixa de depender da concentração iônica do meio.

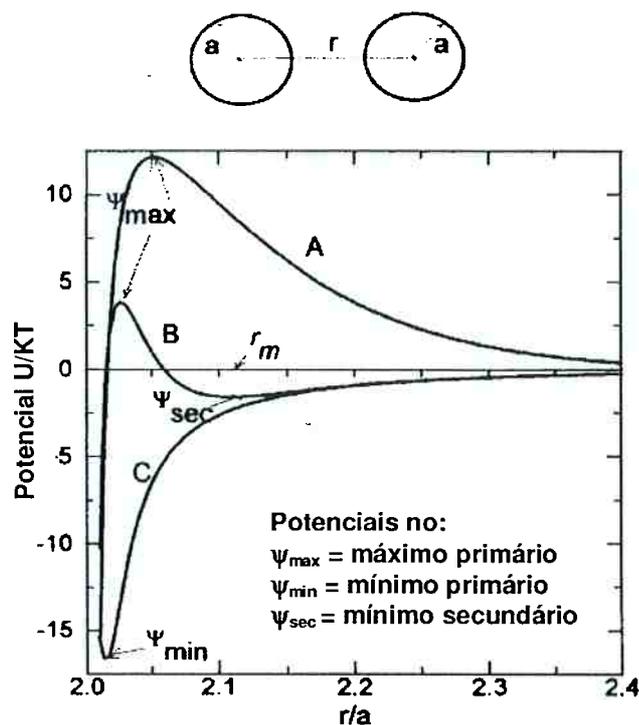


Figura 3 – Ilustração dos potenciais entre partículas: curva A, dispersão estável; curva B, suspensão floculada; curva C, suspensão coagulada. Yang; Neubauer e Jennings, (1997)

2.2.2.2 Fenômenos de Superfície em Pastas de Cimento

Em relação aos fenômenos de superfície em pastas de cimento são relevantes os trabalhos de Nägele (1985; 1986; 1987a; 1987b 1989) e outros autores citados, cujos dados são resumidos em seguida.

A principal diferença entre a dupla camada elétrica encontrada em suspensões de materiais não reativos e a dupla camada do cimento é a origem dos seus íons constituintes. Em suspensões não reativas os íons se encontram presentes na fase líquida e se adsorvem na superfície da partícula formando a dupla camada elétrica. No caso do cimento, quando a partícula entra em contato com a água começa a reagir quimicamente, gerando tanto um potencial elétrico de superfície quanto liberação de grande quantidade de íons na solução. Num primeiro momento, esses íons permanecem perto da superfície (carregada) formando a parte interna da dupla camada. Devido tanto ao movimento térmico como à geração de novos íons de igual carga, os íons que inicialmente se encontravam perto da superfície, são deslocados para pontos mais afastados da superfície formando-se, assim, uma dupla camada

elétrica, análoga à encontrada em suspensões não reativas, porém, completamente diferente na sua natureza e na sua estrutura interna. Como consequência da constante liberação de íons, a dupla camada elétrica no cimento é mais extensa do que a encontrada em suspensões de minerais não reativos e, com essa característica, o potencial zeta do cimento é geralmente menor comparado com outros minerais.

Adicionalmente, nas duplas camadas elétricas formadas em suspensões não reativas é alcançado um equilíbrio entre a superfície da partícula, a dupla camada e a fase líquida; no cimento este equilíbrio não é alcançado devido à contínua produção de íons na interface cimento-não-hidratado/produtos-de-hidratação. Quando o cimento se encontra no período de indução, é possível se verificar um potencial zeta bem definido e a dupla camada elétrica nesta condição é equivalente à encontrada em suspensões não reativas, porém, neste caso, o potencial zeta representa a dupla camada entre a fase líquida e os produtos iniciais de hidratação.

Durante a hidratação do cimento são gerados como produtos, íons móveis, que podem ficar acumulados na dupla camada elétrica ou penetrar através da mesma até alcançar a fase líquida, e fases sólidas que, por terem tamanho muito menor do que as partículas de cimento recobrem parcialmente sua superfície durante as primeiras horas de hidratação.

Com o avanço das reações, a estrutura interna da dupla camada elétrica sofre mudanças e podem ser observadas variações no potencial zeta da suspensão ao longo do tempo, como indicado na Figura 4, para duas suspensões de cimento com diferentes concentrações. Estas mudanças são consequência da acumulação de íons gerados em reações intensas, produzidos a uma taxa maior do que a sua taxa de permeabilidade através da dupla camada elétrica. Os íons gerados em reações relativamente lentas não geram este tipo de mudanças pois permeiam através da dupla camada elétrica até alcançar a fase líquida, porém, aumentam a força iônica do meio líquido, comprimindo a dupla camada elétrica (NÄGELE, 1989).

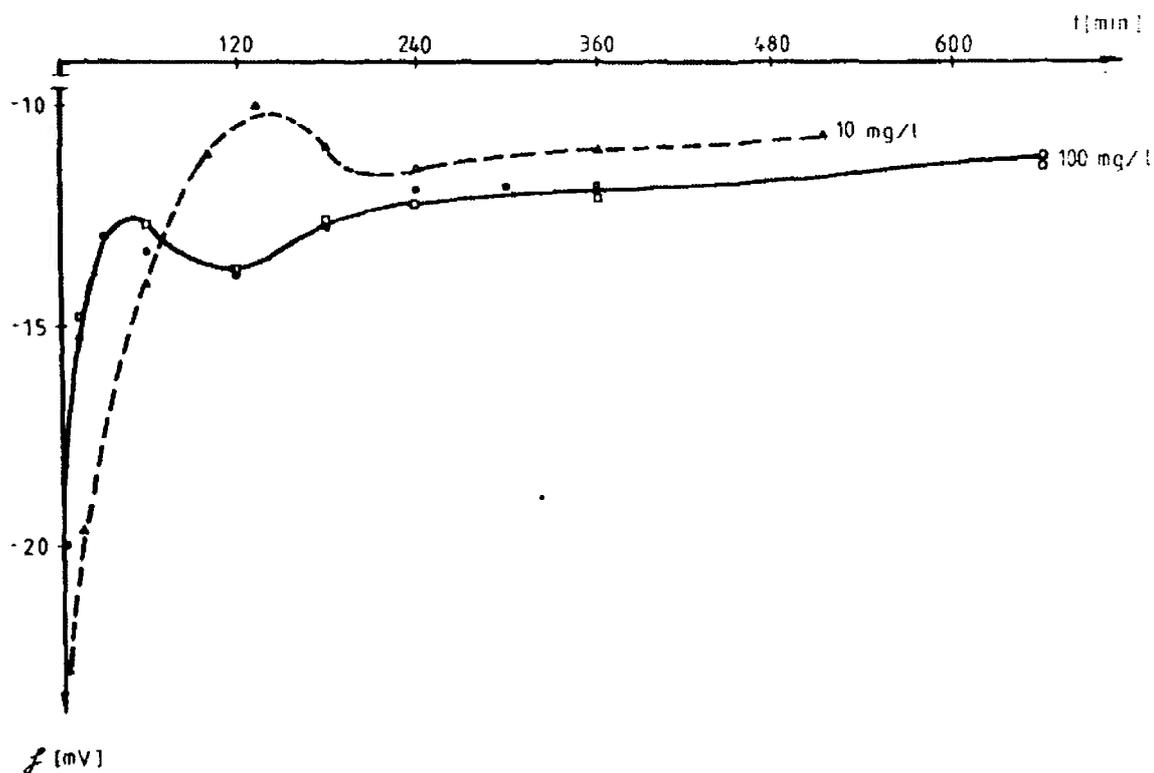


Figura 4 – Potencial zeta do cimento Portland em suspensão aquosa em função do tempo para dois teores de cimento diferentes. Nägele (1989)

No comportamento do potencial zeta ao longo do tempo, podem ser distinguidas 4 etapas. Na primeira, que acontece logo após o contato do cimento com a água, a reação é muito intensa e todos os íons gerados passam rapidamente através do plano de cisalhamento, não sendo possível falar na existência de uma dupla camada elétrica. Em seguida, a taxa de reação diminui e se estabelece uma dupla camada elétrica; porém, nesta etapa, a taxa de reação é ainda elevada e os íons gerados se acumulam no seu interior resultando uma acentuada variação do potencial zeta ao longo do tempo que, posteriormente, passa a diminuir à medida que a taxa de reação do cimento também diminui. Na última etapa o fenômeno predominante é o fluxo dos íons através da dupla camada elétrica até o meio líquido, e a lenta diminuição do potencial zeta ao longo do tempo, devido à compressão sofrida pela dupla camada elétrica, como consequência do aumento da força iônica do meio (NÄGELE, 1989; 1987)

Tanto a magnitude quanto o sinal do potencial zeta encontrado em suspensões cimentícias variam ao longo do tempo, dependendo de fatores como a concentração

e tipo de cimento, as características do meio líquido como o seu pH, concentração de íons e presença de certo tipo de íons que se adsorvem com muita facilidade na dupla camada elétrica, passando a determinar a magnitude do potencial zeta. Este tipo de íons, entre os quais o Ca^{2+} , Na^+ , K^+ e OH^- , são conhecidos como íons determinantes do potencial zeta (ZDI) (NÄGELE, 1986, 1987, 1989; PLANK; HIRSCH, 2007).

Na literatura são reportados valores de potencial zeta levemente positivos assim como levemente negativos, obtidos a partir da realização de ensaios em solução diluída (FLATT, 1999). Segundo o autor isto representa o fato de que as suspensões de cimento se encontram muito perto do seu ponto isoelétrico e, por isso, as partículas apresentam carga superficial muito baixa apesar de se encontrarem numa suspensão altamente alcalina, onde, normalmente, as partículas apresentariam cargas fortemente negativas.

Em relação às suas fases, é assumido de forma geral que as fases silicato assim como os seus produtos de hidratação (C_3S , C_2S , C-S-H e CH) possuem carga de superfície negativa, enquanto que as fases aluminato e os seus produtos de hidratação (C_3A , etringita, monossulfoaluminato) possuem carga de superfície positiva; porém, dependendo da composição química da solução onde se encontram as partículas, pode acontecer, ou não, inversão de carga na camada de Stern. As fases silicato apresentam inversão de carga em suspensões com composição igual à solução dos poros do cimento, devido à presença de íons Ca^{2+} , K^+ e Na^+ , os quais se adsorvem na superfície das partículas, podendo apresentar valores de potencial zeta positivos. As fases aluminato tendem a apresentar inversão de carga em suspensões com elevada força iônica, pH e concentrações de SO_4^{2-} sendo que nestas condições podem apresentar valores de potencial zeta negativos (ZINGG, 2008; NACHBAUR et al., 1998; TERRISSE; NONAT; PETIT, 2001).

Conforme verificado por Flatt (1999) e Zingg (2008) os valores de potencial zeta do cimento e suas fases, reportados na literatura, apresentam grande variabilidade, tanto na sua magnitude, quanto no seu sinal. Mesmo assim, de forma geral, são reportados valores baixos nos quais as partículas tendem a se aglomerar.

Em sistemas cimentícios onde diferentes fases minerais estão presentes, as partículas podem adquirir cargas elétricas de diferente magnitude e sinal. Quando imersas num meio líquido, as partículas vizinhas com cargas de superfície opostas vão ficar submetidas a forças de atração levando à aglomeração do sistema. Mesmo que todas as partículas possuam cargas de igual sinal, devido aos baixos valores (em valor absoluto) de potencial zeta presentes em suspensões de cimento diluídas, a força de repulsão gerada pelas duplas camadas elétricas das partículas será muito fraca, levando também, à aglomeração do sistema. (NACHBAUR et al., 1998). Adicionalmente, o aumento da força iônica gerada pelos íons liberados durante a hidratação do cimento, contribui para a diminuição da componente repulsiva no sistema.

Em resumo, pode-se concluir que numa pasta de cimento, devido aos baixos valores de potencial zeta apresentados, e à elevada força iônica do meio líquido, constantemente crescente, a energia potencial de atração é superior à de repulsão, tendo como resultado a aglomeração do sistema.

Com a finalidade de se garantir a adequada dispersão das partículas em sistemas cimentícios, utilizam-se aditivos dispersantes, os quais podem ser de efeito estérico, eletrostático ou eletrostérico. Os primeiros consistem em polímeros neutros com cadeia molecular longa, a qual, quando o polímero é adsorvido pela superfície da partícula, impede fisicamente que as partículas se aproximem da região de atuação das forças de Van der Waals. No segundo caso, são utilizados polímeros que possuem grupos ionizáveis que sofrem dissociação na fase líquida. Dependendo do caráter da ionização, as moléculas adquirem carga elétrica positiva ou negativa, gerando assim, uma força de repulsão de caráter eletrostático. No último caso, são utilizados polímeros que combinam os dois efeitos anteriores (OLIVEIRA et al., 2000).

2.3. Aditivos Superplastificantes À Base De Policarboxilato

Os aditivos dispersantes à base de policarboxilato são polímeros de estrutura combinada, constituídos por uma cadeia principal que se adsorve às partículas de cimento e cadeias laterais neutras que estabilizam o sistema por impedimento

estérico, devido à resistência à interação que existe, sob determinadas circunstâncias, entre as cadeias dos polímeros adsorvidos em duas partículas diferentes. (FLATT et al., 2009).

Vários autores afirmam que uma evidência do efeito estérico dos aditivos à base de policarboxilato é o fato de serem encontrados baixos valores de potencial zeta em pastas de cimento estabilizadas, as quais apresentam uma estrutura dispersa, apesar de apresentarem valores de potencial zeta que, teoricamente levariam à floculação do sistema (ZINGG, 2008; SAKAI; YAMADA; OHTA, 2003; UCHIKAWA; HANEHARA; SAWAKI, 1997).

O sucesso da estabilização estérica depende: a) da capacidade do polímero para se adsorver nas partículas sem sofrer desorção; b) da espessura da camada formada ao redor da partícula, a qual deve ser maior do que a distância de atuação das forças de Van der Waals; c) da conformação do polímero adsorvido, a qual depende da energia de interação entre o sólido e o polímero; d) da afinidade entre o polímero e o meio líquido. Quando o polímero possui elevada afinidade pelo meio líquido, as moléculas poliméricas adquirem conformação estendida, otimizando o efeito estérico devido à presença de uma camada mais espessa de polímero. Quando a energia de interação entre a partícula e o polímero é maior, as moléculas adquirem uma conformação plana junto às partículas, tendo como consequência uma camada de polímero de menor espessura (OLIVEIRA et al., 2000).

Nos aditivos dispersantes macromoleculares à base de policarboxilato, o monômero ativo contém o grupo carboxila como cadeia principal, e cuja cadeia lateral é um copolímero formado a partir do monômero ativo e de grupos funcionais da cadeia principal. A cadeia principal é constituída por copolímeros acrílicos ou metacrílicos, carregada negativamente com grupos carboxílicos, e cadeias laterais ligadas, compostas principalmente por unidades de óxido de polietileno, as quais apresentam grande afinidade pela solução presente nos sistemas cimentícios. Adsorvem-se pelos grupos carboxílicos na superfície dos grãos de cimento, ou dos seus produtos de hidratação, sendo esta uma interação de origem eletrostática. A dispersão entre as partículas é gerada como consequência da repulsão estérica associada aos

grupos éster da cadeia lateral. (GRIESSER, 2002; HUI et al., 2007; ALONSO et al., 2007; PLANK; SACHSENHAUSER, 2009)

Podem ser produzidos a partir de diferentes matérias primas, utilizando diversos processos de síntese e possuir diversas estruturas moleculares dependendo dos monômeros utilizados na sua síntese, da posição dos grupos funcionais, da sua massa molecular e da distribuição das massas moleculares.

A densidade de carga aniônica da macromolécula, que corresponde à quantidade de grupos carregados negativamente, é proporcional à quantidade de grupos carboxílicos livres por massa de polímero e determina a sua interação eletrostática com o cimento, fator que rege a capacidade do aditivo para se adsorver na superfície das partículas, e como consequência, seu desempenho. Desta forma, aditivos com maior densidade de carga aniônica, a qual é maior quanto menor a densidade de cadeias laterais e o seu comprimento, irão se adsorver em maior quantidade na superfície das partículas de cimento antes de atingir o ponto de saturação (WINNEFELD.F et al, 2007a; PLANK & SACHSENHAUSER, 2009; PLANK et al., 2008).

Alem da sua capacidade de adsorção na superfície das partículas, o tamanho das cadeias laterais é também um fator determinante do desempenho deste tipo de aditivos, por estar diretamente relacionado com a espessura da camada de polímero em volta dos grãos, fator que determina o tipo de interação que irá acontecer entre as cadeias dos polímeros adsorvidos em duas partículas diferentes. Quando a distância entre as partículas é maior do que a espessura da camada do polímero, porém, menor do que duas vezes este valor, as cadeias adsorvidas em partículas diferentes/vizinhas, interpenetram-se. Quando o líquido é um bom solvente para o polímero, envolve as cadeias, não sendo possível a interpenetração, propiciando o afastamento das partículas.

Por outro lado, se o líquido não for um bom solvente, é expulso, e as cadeias do polímero interagem, tendo como consequência, a aglomeração do sistema. Quando a distância de separação entre as partículas é menor do que a espessura da camada de polímero, no momento da colisão entre duas partículas, as cadeias do

polímero sofrem compressão elástica resultando numa forte repulsão entre elas (OLIVEIRA et al):

Neste trabalho serão utilizados policarboxilatos esterificados por um poliéter, denominados policarboxilatos-éster (PCE), os quais são o resultado da esterificação e polimerização de ácidos carboxílicos (por exemplo, ácido acrílico ou o ácido metacrílico) e polióis (por exemplo, metoxi polietileno glicol). Estes polímeros possuem uma estrutura combinada com uma cadeia principal que contém grupos carboxílicos, carregados negativamente, e cadeias laterais de óxido de polietileno (PEO), ligadas à cadeia principal através de uma ligação éster; estas cadeias contêm um grupo funcional éter cujos átomos de oxigênio formam pontes de hidrogênio com as moléculas da água presente no sistema. Em consequência, as cadeias laterais adquirem uma conformação estendida, o que otimiza o efeito dispersante do aditivo (SAKAI; YAMADA; OHTA, 2003).

Na Figura 5 são apresentadas as estruturas do ácido acrílico e metacrílico e na Figura 6 a estrutura do metoxi-polietileno glicol.

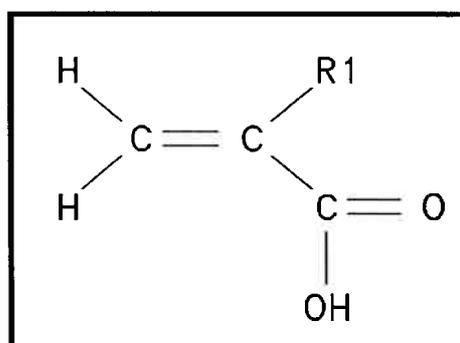


Figura 5 – Acido acrílico para R1 = H e acido metacrílico para R1 = CH₃.

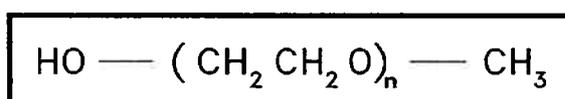


Figura 6– Metoxi polietileno glicol (MPEG).

De forma esquemática é apresentada na Figura 7 a preparação do policarboxilato éster a partir da reação de um monômero acrílico em excesso. A relação entre o número de unidades X e Y determina a densidade de cadeias laterais, a qual é

menor quanto maior a quantidade de grupos X para cada grupo Y; a sua somatória é igual ao comprimento da cadeia principal, e o número de grupos X por massa de polímero, é proporcional à sua densidade de carga aniônica e, finalmente, o número de unidades n, determina o tamanho da cadeia lateral. A massa molecular do polímero é igual à somatória das massas moleculares das unidades X e Y multiplicadas cada uma, pelo número de vezes que se repetem na estrutura do polímero.

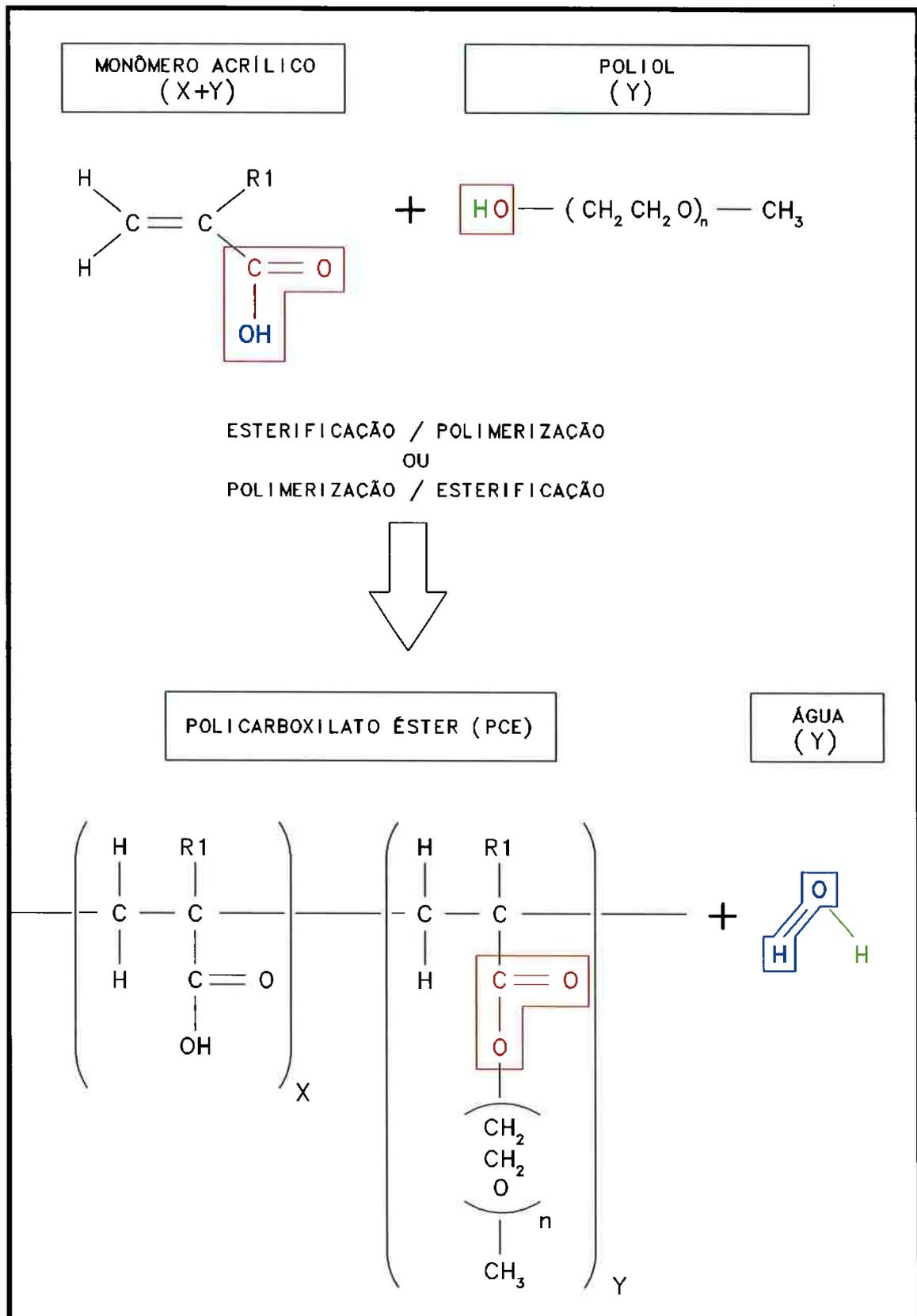


Figura 7 – Síntese do Policarboxilato-éster (PCE).

Na Figura 8 é apresentada a estrutura molecular dos policarboxilatos éster (PCE) assim como a função de cada uma das suas partes constituintes no mecanismo de ação como dispersantes quando utilizados como dispersantes em sistemas cimentícios.

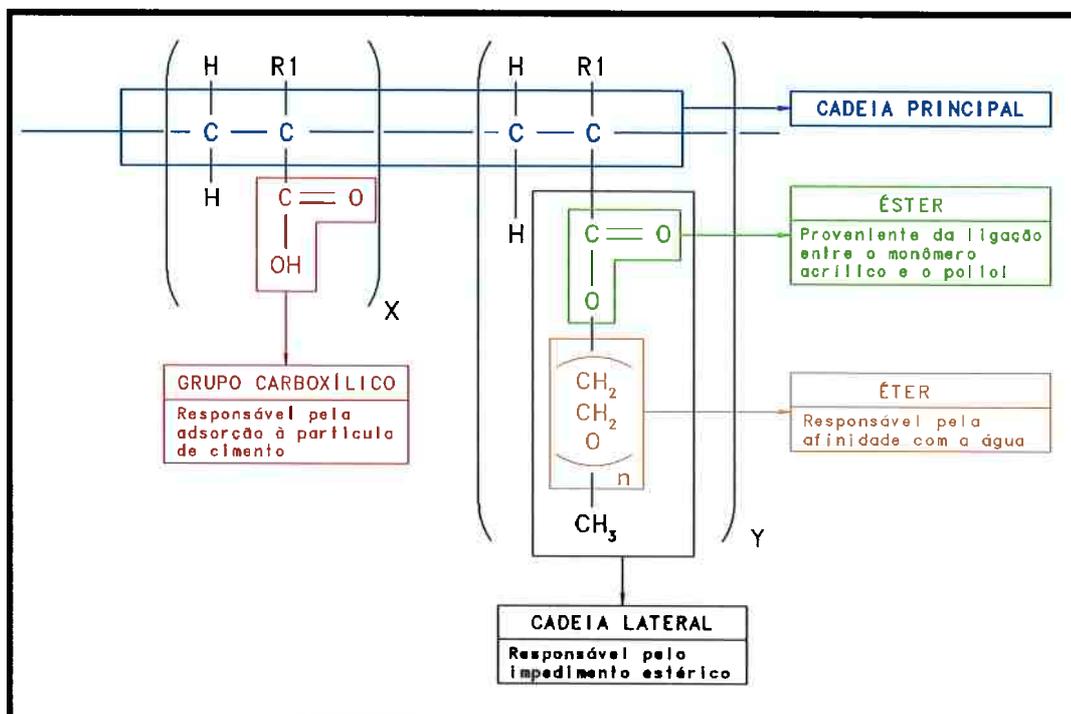


Figura 8 – Policarboxilato éster e suas propriedades

Na Figura 9 e na Figura 10 é apresentado, de forma esquemática, o mecanismo de ação do PCE em sistemas cimentícios.

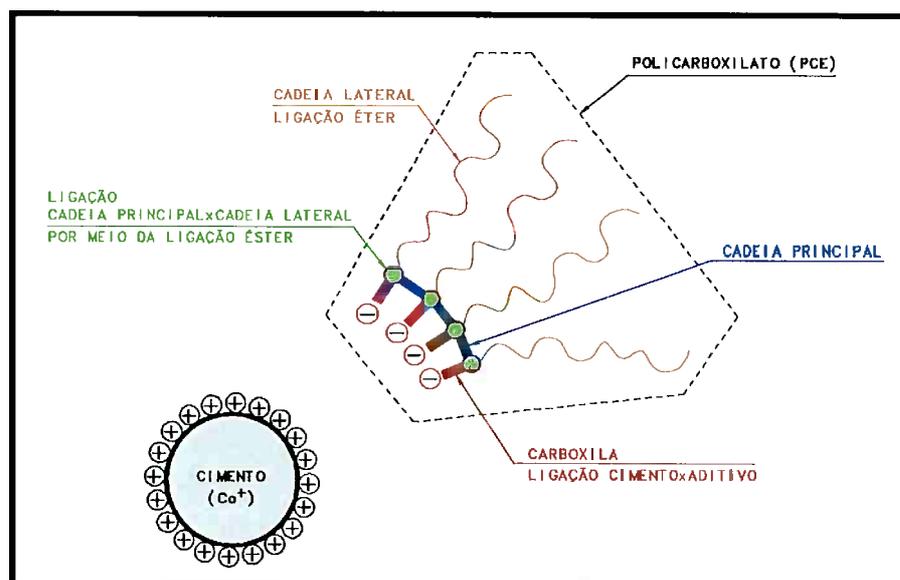


Figura 9 – Interação polímero - cimento

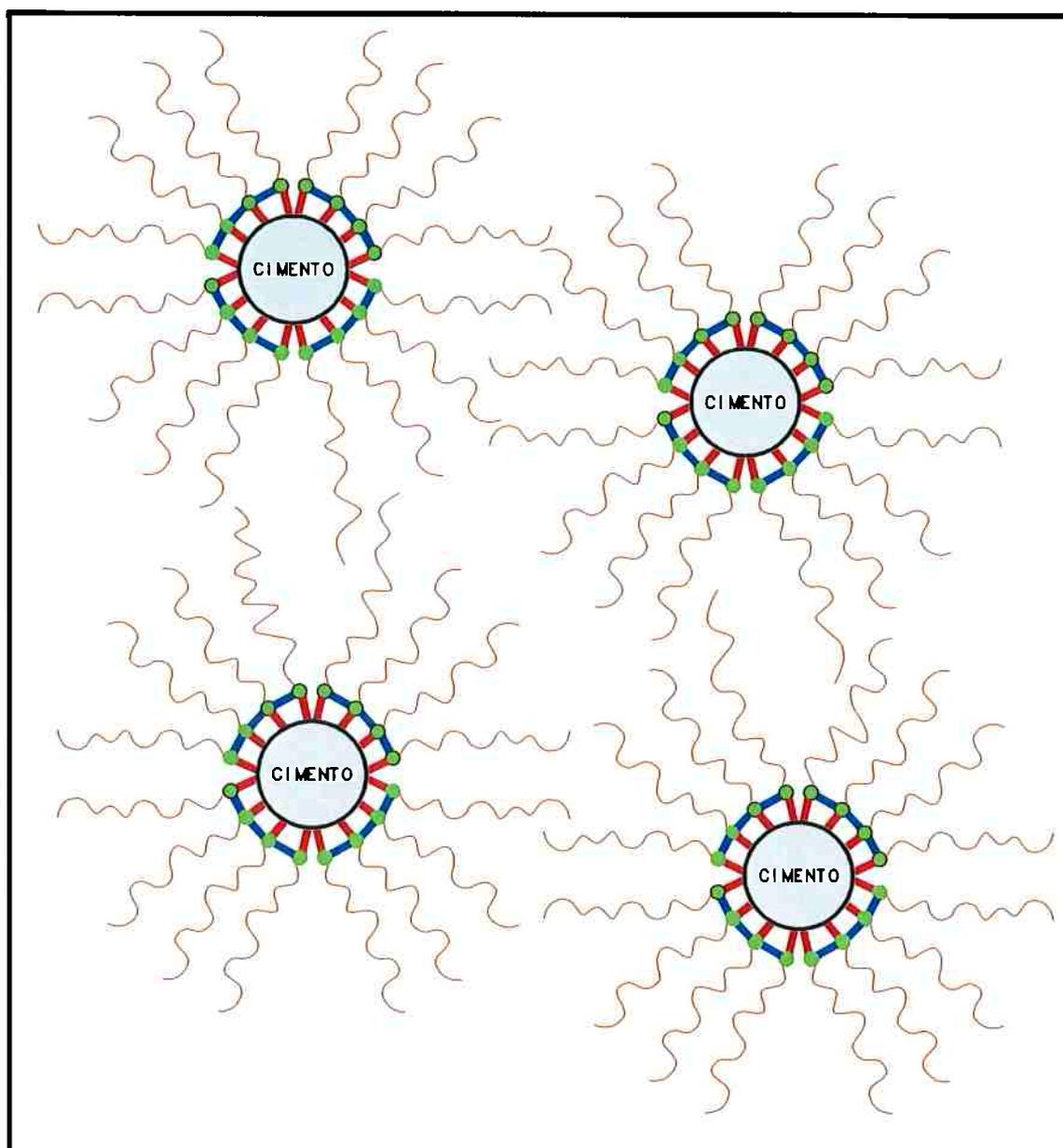


Figura 10 – Repulsão estérica gerada pelo polímero adsorvido nas partículas do cimento

Os policarboxilatos podem ser sintetizados de forma a obter-se diversas estruturas moleculares; dependendo do desempenho desejado, podem ser produzidos polímeros com maior ou menor densidade de carga aniônica ou com diferentes tamanhos de cadeia lateral, obtendo-se, em cada caso, um aditivo com um desempenho específico. Devido à versatilidade em termos da sua estrutura o entendimento da sua influência no mecanismo de ação dos aditivos à base de policarboxilatos é de fundamental importância.

2.4. Interação Cimento - Aditivos À Base De Policarboxilato

Os aditivos à base de policarboxilato podem estar presentes no sistema em três formas diferentes: adsorvidos na superfície das partículas ou dos produtos de hidratação, intercalados por co-precipitação com os primeiros produtos de hidratação ou podem permanecer dispersos na fase líquida (ZINGG, 2008; PLANK; HIRSCH, 2007; FLATT; HOUST, 2001; PLANK et al., 2010)

As moléculas de aditivo que irão contribuir para a estabilização do sistema são as que conseguem se adsorver na superfície do cimento anidro ou dos seus produtos de hidratação. Sendo assim, a porção que fica intercalada por co-precipitação é uma forma de perda do aditivo. O aditivo em excesso (quantidades superiores ao teor ótimo do aditivo) não consegue se intercalar nem se adsorver, e permanece disperso na fase líquida não apresentando contribuição para a dispersão do sistema (ZINGG, 2008; FLATT; HOUST, 2001; PLANK et al., 2010; FLATT, 1999).

O mecanismo pelo qual o aditivo se adsorve nas partículas do cimento anidro e nos seus produtos de hidratação tem sido estudado por diferentes autores (MOLLAH et.al, 2000; NÄGELE, 1985; ZINGG, 2008; PLANK; HIRSCH, 2007).

Segundo alguns autores, a superfície do cimento apresenta, de forma geral, potencial zeta positivo devido à adsorção de íons Ca^{2+} presentes na solução provenientes da hidratação inicial do cimento, os quais constituem a parte interna da dupla camada elétrica formada em volta dos grãos. Assim, os grupos carboxílicos, por apresentarem carga negativa, adsorvem-se na superfície das partículas de cimento, estabilizando o sistema devido ao seu efeito estérico, e mudando o potencial zeta das partículas de valores positivos para negativos (MOLLAH et.al, 2000; NÄGELE, 1985).

Outros autores indicam que em sistemas cimentícios, os aditivos apresentam adsorção preferencial nas fases aluminato e seus produtos de hidratação, como a etringita e o monossulfoaluminato, por apresentarem carga de superfície positiva (PLANK; HIRSCH, 2007; GRIESSER, 2002). Plank e Hirsch (2007) afirmam não ter verificado adsorção significativa do aditivo em suspensões de Portlandita sintetizada

em laboratório; a adsorção somente é possível quando a carga da partícula é positiva ou quando o aditivo consegue retirar um ânion previamente adsorvido (OH^- ou SO_4^{2-}) e que a adsorção se encontra concentrada em pontos onde a etringita cristaliza.

Segundo Zingg (2008) os aditivos à base de policarboxilato se adsorvem tanto nas fases silicato, quanto nas fases aluminato, porém, a quantidade de aditivo adsorvido na etringita é muito maior. Segundo o autor, o mecanismo pelo qual o aditivo se adsorve em cada uma das fases é diferente, assim como também é diferente a sua influência no potencial zeta de cada uma delas.

Quando hidratadas em suspensões com a mesma composição da solução dos poros de uma pasta de cimento, as fases silicato apresentam superfícies negativas com inversão de carga para positiva, devido à adsorção de íons Ca^{2+} . A composição iônica da sua dupla camada elétrica é dominada por íons Ca^{2+} e as moléculas do policarboxilato se adsorvem no seu plano de cisalhamento. Por isso, as moléculas do aditivo não são detectáveis nas determinações de potencial zeta, não sendo verificadas inversões de carga devido à presença do mesmo. (ZINGG, 2008)

As fases aluminato apresentam superfícies positivas com inversão de carga devido à elevada concentração de íons SO_4^{2-} , porém, o policarboxilato tende a se adsorver diretamente na superfície da partícula, precisando para isso concorrer com os íons sulfato. Quando adicionado policarboxilato, as suas moléculas são as espécies dominantes presentes entre a superfície da partícula e o plano de cisalhamento, deslocando-o, para dentro da solução devido ao grande tamanho das moléculas do policarboxilato. Neste caso, ensaios de potencial zeta continuam indicando valores negativos, porém, de menor magnitude, devido às baixas densidades de carga aniônica do policarboxilato em comparação com os íons sulfato. (ZINGG, 2008).

Os aditivos apresentam maior tendência à intercalação com o monossulfoaluminato e o gel C-S-H, e pouca probabilidade de intercalação com a etringita. Em sistemas onde isto acontece, a quantidade de aditivo necessária para estabilização é maior (FLATT & HOUST, 2001; PLANK et al., 2010).

O momento de adição do aditivo influencia o seu consumo por intercalação. Quando o aditivo é adicionado em conjunto com a água de amassamento, é formada uma primeira camada de monossulfoaluminato altamente intercalada, juntamente com a etringita, em quantidades que dependem da quantidade relativa de moléculas de aditivo e íons sulfato disponível. Somente após a formação desta camada, o aditivo adicionado fica disponível para se adsorver na superfície das partículas e gerar a sua dispersão. Quando o aditivo é adicionado após o primeiro contato do cimento com a água, a maior parte das fases aluminato são consumidas na formação de etringita, onde o aditivo consegue se adsorver no momento da sua adição (FLATT & HOUST, 2001)

Segundo Plank et al. (2010), os aditivos à base de policarboxilato, somente apresentam intercalação entre as placas de monossulfoaluminato, em ausência, ou na presença de teor de sulfato muito baixo, insuficiente para a formação do trissulfoaluminato. No teor ótimo de sulfato, devido à sua elevada densidade de carga aniônica, há maior tendência dos seus íons ocuparem o espaço interlamelar do monossulfoaluminato formado inicialmente, formando-se, como produtos de hidratação, etringita e monossulfoaluminato, em cuja superfície as moléculas do policarboxilato irão se adsorver.

Mesmo que aconteça a formação da fase organomineral, se o tamanho das cadeias laterais for suficientemente grande, estas conseguem se estender para fora, garantindo a estabilidade do sistema, independente do momento de colocação do aditivo. Neste caso, a fator determinante é o tamanho das cadeias laterais e não a espessura da fase organomineral (FLATT & HOUST, 2001).

Segundo Flatt e Houst (2001), devido à presença das cadeias laterais, os aditivos à base de policarboxilato são menos sensíveis ao avanço da hidratação do que com outros tipos de aditivos. No caso do policarboxilato, as cadeias laterais mantêm a trabalhabilidade até o momento em que as camadas dos produtos hidratados formados a partir da superfície das partículas, as incorporam na sua estrutura, conforme ilustrado na Figura 11. Sendo assim, é de se esperar, que, quanto maior for o tamanho das cadeias laterais do policarboxilato, maior será o tempo durante o qual manterão o sistema disperso.

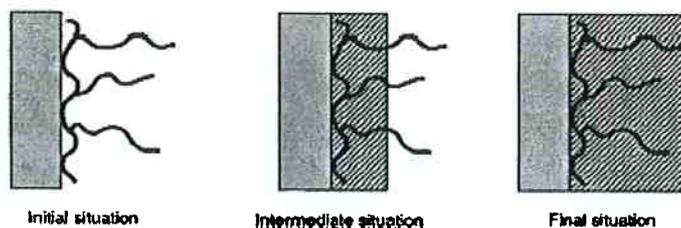


Figura 11 – Trabalhabilidade ao longo do tempo induzida por aditivos de estrutura combinada. Flatt e Houst (2001).

Em relação à fração do aditivo remanescente na solução dos poros, não intercalado nem adsorvido pela superfície das partículas, diz-se que podem alterar a nucleação e crescimento dos produtos de hidratação, apresentar complexação com os íons Ca^{2+} , e que as partes iônicas do aditivo podem agir como “sementes” para formação de pequenos cristais de hidratos, influenciando o crescimento e a morfologia dos produtos de hidratação (ZINGG, 2008)

2.4.1. Influência das Características Físicas e Composição Química do Cimento na Interação Cimento - Policarboxilato

A composição mineralógica do cimento influi diretamente na quantidade de aditivo que consegue se adsorver nas partículas do cimento. A quantidade de aditivo adsorvida pelas fases do cimento é determinada por técnicas experimentais aplicadas a pastas preparadas com o aditivo em estudo. De forma geral, os ensaios consistem na quantificação de aditivo remanescente na fase líquida após um determinado tempo de mistura. Para isto, é necessário submeter a pasta a filtração e, em seguida, determinar a quantidade de aditivo presente na água filtrada utilizando técnicas como a espectrofotometria UV-visível ou por meio da determinação do conteúdo total de material orgânico (TOC). O teor de aditivo adsorvido é igual à quantidade adicionada menos a quantidade remanescente na fase líquida.

Tem sido verificado que, de forma geral, o C_3A e o C_4AF adsorvem uma quantidade maior de policarboxilato do que o C_3S e o C_2S ; assim, a quantidade máxima de aditivo adsorvida por um determinado cimento depende da proporção relativa dessas fases (CHANDRA; BENSTED; BARNES, 2002; YOSHIOKA et al., 2002).

Winnefeld et al. (2007b) estudaram a adsorção de aditivos à base de policarboxilato éster (PCE) com as estruturas moleculares indicadas na Tabela 1, em cimentos com três teores diferentes de C_3A , concluindo que: a) a adsorção do aditivo é maior nos cimentos com maior teor de C_3A , comportamento mais acentuado nos aditivos com menor densidade de carga aniônica; b) para um mesmo teor de aditivo, quanto maior o teor de C_3A , menor a diminuição porcentual da tensão de escoamento em relação a pastas sem aditivo (ensaios realizados a $20^\circ C$ e taxas de cisalhamento entre 100 e $0,1 s^{-1}$); esse comportamento é mais acentuado quanto menor a dosagem de aditivo; c) porém, para um mesmo tipo de cimento, quanto maior a quantidade de aditivo adsorvida, maior a fluidez resultante.

Tabela 1 – Estrutura molecular dos aditivos utilizados por Winnefeld et al. (2007b)

Aditivo	Número de repetições do grupo éter (p)	Densidade de cadeias laterais (cadeia lateral: grupos carboxílicos)	Massa molecular –Mw (g/mol)
PC 23 – 1:2	23	1:2	25600
PC 23 – 1:4	23	1:4	20200
PC 23 – 1:6	23	1:6	18900
PC 102 – 1:2	102	1:2	78000
PC 102 – 1:4	102	1:4	71000
PC 102 – 1:6	102	1:6	67000

Algumas pesquisas têm também evidenciado que a adsorção dos policarboxilatos pode ser prejudicada em sistemas com elevada concentração de íons sulfato, já que existe uma concorrência entre o sulfato e o aditivo pelo C_3A , cuja reação mais favorável é com o sulfato de cálcio para formação de etringita (YAMADA; OGAWA; HANEHARA, 2001).

Yoshioka et al. (2002) verificaram que, de fato, a adsorção de aditivos à base de policarboxilato é diminuída na presença de sulfatos, por meio da determinação da quantidade de aditivo adsorvida em soluções de C_3A e C_4AF com e sem adição de gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). A influência da menor adsorção dos aditivos nas fases

aluminato sobre o comportamento reológico de pastas de cimento não foi verificado nesta pesquisa.

Por outro lado, um mesmo aditivo à base de policarboxilato pode apresentar desempenho diferente dependendo do teor de C_3A e da relação C_3A /sulfato do cimento. Quanto maior o teor de C_3A e a relação C_3A /sulfato, menor será o poder fluidificante do aditivo, como consequência da intercalação das suas moléculas no C_3A ainda disponível, após o esgotamento do sulfato, ficando menos aditivo disponível na fase líquida para se adsorver no C_3S e C_2S e impedir a sua aglomeração. Se existe suficiente sulfato disponível para reagir com o C_3A , a quantidade de aditivo intercalado será menor, e ficará mais aditivo disponível para estabilizar o sistema (ALONSO et al., 2007) .

Este fenômeno foi verificado por Alonso et al. (2007) por ensaios reológicos em pastas de cimento submetidas a um ciclo de pré-cisalhamento durante um minuto, numa taxa de $100s^{-1}$, num ciclo de aceleração de $10s^{-1}$ a $100s^{-1}$ em 2,5 minutos, e posterior desaceleração até $10s^{-1}$, no mesmo intervalo de tempo. No estudo foram utilizados oito cimentos sem adição e dois aditivos à base de policarboxilato e poliéteres, cujas características físicas e químicas podem ser observadas na Tabela 2, utilizados numa dosagem de 0,3% em relação à massa de cimento. Os autores verificaram que, no caso das menores relações C_3A /Sulfato (a qual será menor, quanto menor for o teor de C_3A e/ou quanto maior for o teor de sulfato) a diminuição da tensão de escoamento gerada pelos dois aditivos estudados foi de quase 100%, enquanto que, no caso da maior relação C_3A /Sulfato, o aditivo SP1 gerou uma diminuição de somente 10% e o SP2 de 40%.

Nesse estudo não foram realizados ensaios com a finalidade de se determinar a quantidade de aditivo adsorvido em cada um dos cimentos em estudo, ou seja, não foi verificada a relação entre o teor de C_3A e a quantidade de aditivo adsorvida na superfície das partículas, não sendo possível se avaliar se o menor desempenho dos aditivos, quando utilizados nos cimentos com maior relação C_3A /sulfato, também está relacionada ou não com a quantidade de aditivo adsorvida por cada um dos cimentos.

Tabela 2 – Características físicas e químicas dos aditivos SP1 e SP2

PROPRIEDADE	SP1	SP2
Teor de sólidos (%)	40,68	39,94
Viscosidade rotacional (mPa.s)	126,2	432,86
Porcentagem de grupos carboxilatos	32,8	16,7
Porcentagem de grupos polieteres	50	69,4
Relação grupos carboxilato / grupos polieteres	0,656	0,240

Alonso et al. (2007)

Segundo outros autores, dependendo do tipo e quantidade de sulfato presente no cimento, podem acontecer problemas de incompatibilidade com o policarboxilato. Segundo Rößler; Moser; Stark (2007), os aditivos à base de policarboxilato podem se adsorver nas partículas do sulfato de cálcio diminuindo a sua solubilidade e, como consequência, a sua capacidade para reagir com o C_3A . Se a quantidade de sulfato disponível para regular a hidratação do C_3A não for suficiente ou, se o sulfato utilizado apresentar baixa solubilidade, na presença de aditivos à base de policarboxilato pode acontecer uma rápida hidratação do C_3A e, como consequência, perda de fluidez acentuada nos sistemas com estas características.

Em resumo, existe uma adsorção preferencial no C_3A , tanto maior quanto maior o seu teor. Por outro lado, a relação entre a quantidade de aditivo adsorvida e o estado de dispersão alcançado, não é direta já que quanto maior o teor C_3A , maior é a quantidade de aditivo necessária para se atingir uma fluidez requerida. Adicionalmente, o desempenho destes aditivos depende da relação C_3A /sulfato do cimento.

2.4.2. Influência da Estrutura molecular dos Aditivos à Base de Policarboxilato na Interação Cimento - Policarboxilato

Em pesquisas realizadas por Sugiyama; Ohta e Uomoto (2003); Winnefeld et al. (2007a); Winnefeld et al. (2007b); Alonso et al. (2007) e Zingg (2008) foi verificado que o poder fluidificante dos aditivos à base de policarboxilato está fortemente relacionado com a sua capacidade de ser adsorvido na superfície das partículas de

cimento a qual é maior quanto menor a densidade de cadeias laterais, menor o comprimento das mesmas, e maior a massa molecular do polímero.

Alonso et al. (2007), realizaram ensaios reológicos onde pastas de cimento preparadas com quatro tipos de aditivos à base de policarboxilato e oito cimentos com composições mineralógicas diferentes, foram submetidas a um ciclo de pré-cisalhamento durante um minuto numa taxa de 100s^{-1} , um ciclo de aceleração de 10s^{-1} a 100s^{-1} em 2,5 minutos, e posterior desaceleração até 10s^{-1} , no mesmo intervalo de tempo, verificando que, sem se considerar o tipo de cimento, o aditivo com menor teor de grupos carboxílicos gera uma redução de apenas 20% na tensão de escoamento, enquanto que, com os aditivos com maior densidade de carga aniônica é possível se obter reduções de 70% a 96%.

A partir dos resultados obtidos por Winnefeld et al. (2007b) pode-se verificar que para um mesmo tipo de cimento, quanto menor a densidade de cadeias laterais do aditivo, maior a sua capacidade para se adsorver nas partículas de cimento e o seu efeito na fluidez do sistema. Conforme pode ser observado no Gráfico 1¹ para um cimento de baixo teor de C_3A (1%) e no Gráfico 2 para um cimento de elevado teor (10%), os aditivos com maior densidade de cadeias laterais (relação 1:2 – cadeia lateral: carboxila) apresentam as menores adsorções e influência na fluidez das pastas, sem se considerar o comprimento de suas cadeias laterais. Quando comparados aditivos com igual densidade de cadeias laterais, porém, de diferentes tamanhos, não é possível evidenciar uma influência significativa do comprimento das mesmas no seu desempenho.

¹ Na nomenclatura dos aditivos, o primeiro número depois das letras PC indica o comprimento da cadeia lateral e o segundo conjunto de números indica a relação entre o número de cadeias laterais e o número de grupos carboxílicos. Assim PC 23 1:2 consiste num aditivo com comprimento de cadeia lateral igual a 23 e contendo dois grupos carboxílicos para cada cadeia lateral. A estrutura molecular de cada um dos aditivos utilizados na pesquisa realizada por Winnefeld et al. (2007b) podem ser verificados na Tabela 1

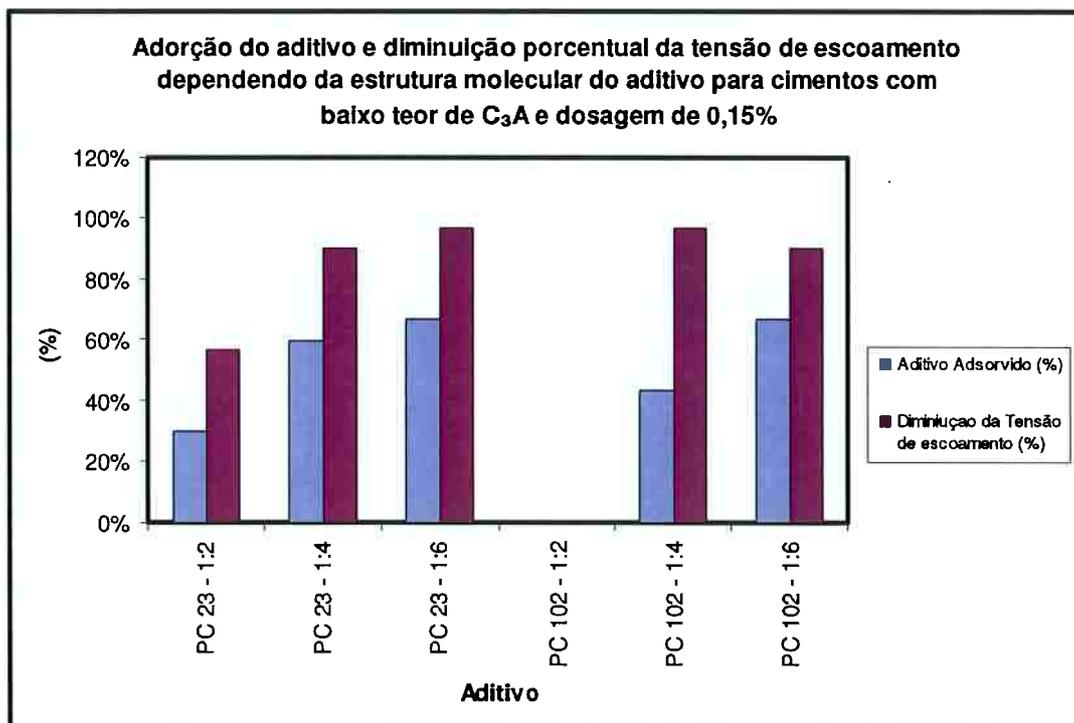


Gráfico 1– Adsorção e diminuição porcentual da tensão de escoamento dependendo da estrutura molecular do aditivo para cimentos com baixo teor de C_3A e dosagem de 0,15%. (Adaptado de Winnefeld et al., 2007b)

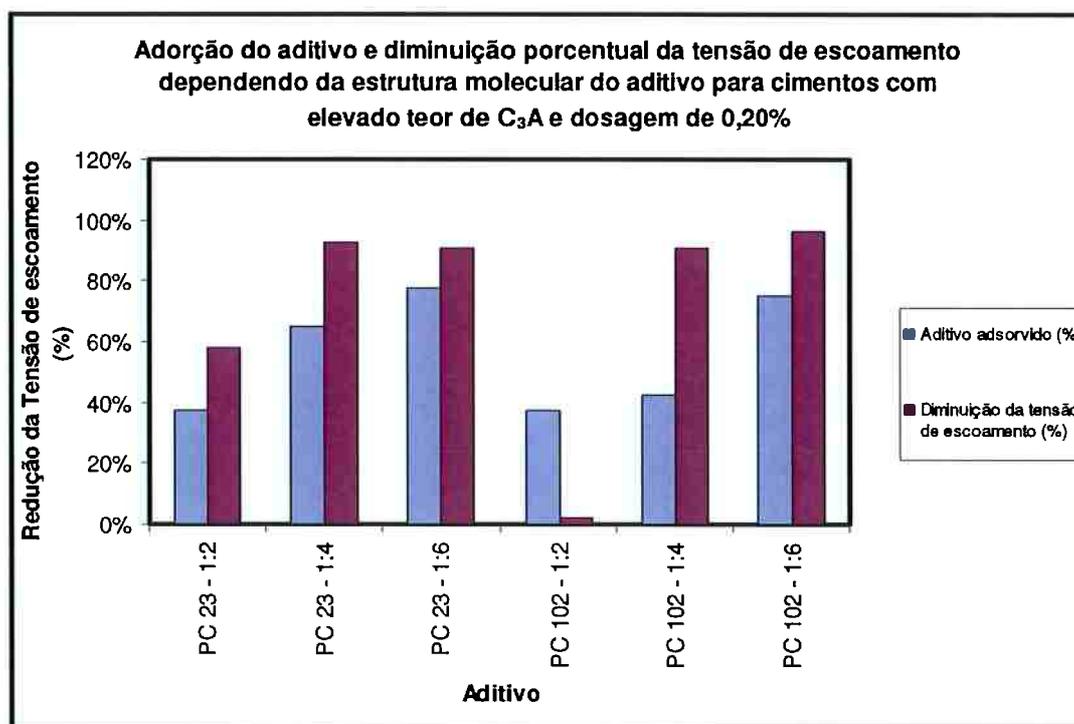


Gráfico 2 - Adsorção e diminuição porcentual da tensão de escoamento dependendo da estrutura molecular do aditivo para cimentos com baixo teor de C_3A e dosagem de 0,15%. (Adaptado de Winnefeld et al., 2007b)

Cheung; Chun; Miller (2007) realizaram ensaios de adsorção utilizando suspensões de MgO preparadas com aditivos à base de policarboxilato com diferentes estruturas moleculares. O MgO foi utilizado na realização dos ensaios por se tratar de um material com a mesma carga superficial e natureza química do cimento, porém, que não reage em contato com a água evitando-se, assim, a interferência da evolução da hidratação, na avaliação da adsorção do aditivo, conforme sugerido por Flatt et al. (1997). Foi verificado que, quanto menor a densidade de cadeias laterais (maior relação grupos carboxílicos/cadeias laterais) e menor comprimento das cadeias, maior a adsorção do aditivo na superfície das partículas de MgO.

Apesar das cadeias laterais serem as responsáveis pela repulsão estérica entre as partículas de cimento, o comprimento das mesmas possui menor influência no desempenho do aditivo do que os parâmetros que definem a sua capacidade de se adsorver nas partículas do cimento (WINNEFELD et al., 2007a; ZINGG, 2008; ALONSO et al., 2007).

De fato, Zingg (2008), comprovou que, para relações cadeia principal/cadeia lateral acima de 4 cadeias principais para 1 cadeia lateral, o comprimento das cadeias laterais começa a ter menor influência no poder fluidificante do aditivo.

Alonso et al. (2007) observaram que, quanto maior o comprimento das cadeias laterais, maior o efeito fluidificante do aditivo, porém, quando por algum motivo a adsorção do aditivo sobre as partículas de cimento é pequena, mesmo apresentando cadeias laterais longas, o aditivo não apresentará o melhor desempenho quando comparado com outros aditivos de cadeia lateral menor, porém, com melhor capacidade de se adsorver sobre as partículas do cimento.

Este comportamento foi verificado por Winnefeld et al. (2007a) por meio de ensaios reológicos onde foi determinada a diminuição percentual da tensão de escoamento e da viscosidade plástica de pastas de cimento preparadas com igual quantidade em massa de nove aditivos à base de policarboxilato, cujas estruturas moleculares estão

apresentadas na Tabela 3, em relação a pastas preparadas sem aditivo, todas com o mesmo tipo de cimento².

Os aditivos com maior densidade de cadeias laterais (PCE 9 – 1:2, PCE 23 – 1:2, PCE 45 – 1:2) geraram as menores diminuições percentuais na tensão e na viscosidade plástica das pastas sem se levar em conta o comprimento das suas cadeias laterais. Por exemplo, o aditivo PCE 45 – 1:2, apesar de possuir cadeias laterais longas gerou menor diminuição nestes dois parâmetros do que o aditivo PCE 9 – 1:4, com cadeias laterais significativamente menores, porém, menor densidade de cadeias laterais. Foi verificado também que, quando a estrutura molecular dos aditivos combina cadeias laterais longas com elevada densidade, o poder fluidificante do aditivo é ainda menor

Segundo Winnefeld et al. (2007a) o tamanho das cadeias laterais não é o parâmetro de maior importância no que diz respeito ao poder fluidificante em aditivos com densidades de cadeias laterais pequenas. Nos resultados obtidos pelo autor observou-se que quando utilizados aditivos com relação cadeia lateral:grupos carboxílicos = 1:4, sem se considerar o tamanho da cadeia lateral, a diminuição da tensão de escoamento foi de 100% e da viscosidade plástica variou entre 72% e 78%.

² Na nomenclatura dos aditivos, o primeiro número depois das letras PC indica o comprimento da cadeia lateral e o segundo conjunto de números indica a relação entre o número de cadeias laterais e o número de grupos carboxílicos. Assim PC 9 1:2 consiste num aditivo com comprimento de cadeia lateral igual a 9 e contendo dois grupos carboxílicos para cada cadeia lateral.

Tabela 3 – Estrutura molecular dos aditivos utilizados por Winnefeld et al. (2007a)

Aditivo	Número de repetições do grupo éter	Densidade de cadeias laterais (Relação Cadeia Lateral: Grupos carboxílicos)
PCE 9 – 1:2	9	1:2
PCE 23 – 1:2	23	1:2
PCE 45 – 1:2	45	1:2
PCE 9 – 1:3	9	1:3
PCE 23 – 1:3	23	1:3
PCE 45 – 1:3	45	1:3
PCE 9 – 1:4	9	1:4
PCE 23 – 1:4	23	1:4
PCE 45 – 1:4	45	1:4

Winnefeld et al. (2007a)

Por outro lado, quando comparado o efeito dispersante de aditivos com igual densidade de carga, porém, variando os comprimentos das cadeias laterais, é possível verificar que aditivos com cadeias laterais maiores possuem um maior poder fluidificante (Zingg, 2008).

Contrariamente ao verificado por Winnefeld et al. (2007a), Winnefeld et al. (2007b) e Alonso et al. (2007), numa pesquisa realizada por Yamada et al. (2000), foi verificado que, de forma geral, quanto maior o comprimento das cadeias laterais de aditivos à base de policarboxilato, maior será o poder fluidificante do mesmo, independentemente de outros fatores.

Em resumo, pode-se concluir que, em relação à estrutura molecular do aditivo, a densidade de carga aniônica possui um papel fundamental no seu desempenho pois determina a sua capacidade para se adsorver nas partículas. Se o aditivo não conseguir se adsorver com facilidade, também não conseguirá recobrir as partículas, nem garantir a estabilidade do sistema. Os resultados de alguns autores sugerem que o tamanho das cadeias laterais é um fator de menor importância, porém, deve ser levado em consideração que a sua influência no desempenho do aditivo, pode não ser perceptível quando utilizados aditivos com densidades de carga aniônica

extremamente elevadas ou extremamente baixas. Deve-se lembrar que do comprimento das cadeias laterais depende a espessura da camada de polímero adsorvida na superfície das partículas, assim como a sua capacidade para não ficar intercalado.

2.5. Influência dos Aditivos à Base de Policarboxilato na Hidratação do Cimento

A influência de aditivos dispersantes à base de policarboxilato na hidratação do cimento tem sido estudada por diferentes autores, verificando-se, de forma geral, um efeito retardador. Esse efeito acontece como consequência da formação de uma camada que envolve os grãos de cimento, composta pelas moléculas do aditivo adsorvidas na sua superfície e que impede o contato das partículas com a água e a sua dissolução (UCHIKAWA; SAWAKI; HANEHARA, 1995; PUERTAS & VAZQUEZ, 2001; LOTHENBACH; WINNEFELD; FIGI, 2007).

O retardo foi primeiramente atribuído à formação de composto complexo entre as moléculas do policarboxilato e o íon cálcio da solução da pasta de cimento (UCHIKAWA; SAWAKI; HANEHARA, 1995; PUERTAS & VAZQUEZ, 2001). Em pesquisa mais recente não foi verificada nenhuma alteração na concentração do íon cálcio da água do poro das pastas, confirmando que o retardo é, de fato, consequente à adsorção do aditivo na superfície das partículas e, o efeito fluidificante, por dispersão estérica ou eletroestérica gerada pela densidade de cargas na molécula do aditivo (LOTHENBACH; WINNEFELD; FIGI, 2007).

Numa pesquisa realizada por Sakai et al. (2006) foi verificada a influência dos aditivos químicos na hidratação de cimento por meio da medição da taxa de liberação de calor e a determinação do tempo (t) em que se dá a maior taxa de liberação de calor (k) em pastas de cimento na qual foram utilizados diversos tipos e dosagens de aditivos. Foi verificado que os aditivos químicos à base de policarboxilato aumentam o valor de t e diminuem o valor de k em relação aos valores obtidos para pastas de cimento preparadas sem estes aditivos. Neste trabalho foi verificado também, o grau de hidratação de pastas de cimento preparadas com e sem aditivos à base de policarboxilato, pela determinação da

perda ao fogo a 950° C após 1, 3, 28 e 91 dias de hidratação. Foi verificado que nas idades de 1 e 3 dias, o aditivo diminui a porcentagem de perda ao fogo nas pastas de cimento comparadas às pastas sem aditivo, resultante da taxa de reação mais baixa.

Na análise da cinética de hidratação, determinada por calorimetria isotérmica, nas curvas de liberação do calor de reação, de modo geral, observa-se aumento no tempo de indução, alteração no pico principal de aceleração e desaceleração, com consequente aumento nos tempos de início e fim de pega (SAKAI et al., 2006; LOTHENBACH; WINNEFELD; FIGI, 2007; PUERTAS & VAZQUEZ, 2001; JANSEN et al., 2011; SCHMIDT et al., 2011., MORATTI; MAGAROTTO; MANTELLATO, 2011).

A análise por difração de raios X *in-situ* indica que o início da dissolução do C₃S, do C₃A, da gipsita e da anidrita, assim como a precipitação da etringita, começam muito mais tarde do que numa pasta preparada sem o aditivo, confirmando o retardo (JANSEN et al., 2011). A análise indicou também que, apesar do aditivo retardar o início da dissolução do C₃A e do C₃S, uma vez iniciado o período de aceleração, a hidratação prossegue mais rapidamente do que numa pasta de cimento sem aditivo. Pourchet et al. (2007) verificaram, através de ensaios de condutividade realizados em suspensões diluídas de C₃S, que a sua taxa de solubilidade diminui quando utilizados aditivos à base de policarboxilato gerando, como consequência, retardo da sua hidratação.

Apesar dos aditivos à base de policarboxilato apresentarem uma afinidade maior pelo C₃A, alguns autores têm verificado, a partir de técnicas que permitem identificar os produtos hidratados formados ao longo do tempo e a taxa de dissolução das fases do cimento, que os mesmos retardam principalmente a hidratação do C₃S, ou seja, a formação da Portlandita e do gel de C-S-H. Lothenbach; Winnefeld; Figi (2007) realizaram ensaios de difratometria de raios X em pastas de cimento preparadas com e sem aditivo e verificaram que durante o primeiro dia de hidratação, nas pastas preparadas com aditivo, a quantidade de C₃S dissolvido foi menor do que nas pastas preparadas sem aditivo. Adicionalmente, foi verificado um retardo na formação da Portlandita nas pastas onde foi utilizado o aditivo.

Puertas; Vazquez (2001) caracterizaram mineralogicamente pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens de um aditivo à base de policarboxilato (0,3%, 0,5%, 0,7% e 1,0% em relação à massa de cimento) por difratometria de raios X após 3h30 e 46 horas de hidratação. Foi possível identificar a presença de etringita nas pastas preparadas com 0,3% e 0,5% de policarboxilato, em menor quantidade com 0,7%, e não identificada com 1,0%. Em nenhuma das pastas foi identificada a presença de Portlandita após 3h30, evidenciando o efeito retardador na hidratação do C_3S , independente da sua dosagem. Adicionalmente, os espectros obtidos com as pastas hidratadas durante 46 horas indicaram a presença de Portlandita independente da dosagem de aditivo utilizada.

A análise comparativa por termogravimetria após 4 e 18 horas de hidratação, demonstraram que nas pastas de cimento sem aditivo, a formação da Portlandita começa após 4 horas de hidratação, enquanto que, em pastas de cimento com aditivos forma-se após 18 horas. Por outro lado, não foi verificado retardo significativo na formação da etringita (Winnefeld et.al, 2007b)

Por ensaios de termogravimetria, para diferentes tempos de hidratação, Lothenbach; Winnefeld; Figi (2007) verificaram que o efeito de 0,4% de um aditivo à base de policarboxilato, é de retardo na formação da Portlandita, comprovando o retardo na hidratação C_3S : durante as primeiras 6 horas a sua formação não é identificada e, após 30 horas, a quantidade presente é menor do que numa pasta pura. Foi verificado que também existe um efeito retardador no C_3A , porém, menos acentuado do que no C_3S . Segundo os autores, após 6 horas de hidratação há retardo na formação de etringita, porém identificada com o mesmo teor após 16 horas, nas pastas com e sem aditivo.

O efeito retardador do aditivo é significativo apenas nas primeiras horas de hidratação já que após alguns dias, os tipos e teores de hidratos formados em pastas preparadas com policarboxilato, são iguais aos encontrados em pastas de cimento preparadas sem o aditivo (WINNEFELD et al., 2007; LOTHENBACH; WINNEFELD; FIGI, 2007., MORATTI; MAGAROTTO; MANTELLATO, 2011).

Alguns autores têm verificado que o grau no qual os aditivos à base de policarboxilato retardam a pega e endurecimento dos produtos à base de cimento depende também da estrutura molecular do aditivo utilizado e da composição mineralógica do cimento sendo que, de forma geral, quanto maior a densidade de carga aniônica do aditivo utilizado (comprimento e densidade de cadeias laterais pequenas) maior será o retardo gerado (WINNEFELD et.al., 2007b; POURCHET et al., 2007; ZINGG et al., 2009; ZINGG, 2008; SCHMIDT et al., 2011; MORATTI; MAGAROTTO & MANTELLATO, 2011).

Na pesquisa realizada por Pourchet et al. (2007), na qual foram realizados ensaios de condutividade elétrica para acompanhamento da evolução da hidratação, em soluções de C_3S preparadas com aditivos à base de policarboxilato com estrutura molecular diferente, foi verificado que quanto menor for a relação de esterificação, ou seja, quanto menor a densidade de cadeias laterais dos aditivos utilizados, o retardo gerado é maior dado que, segundo o autor, aditivos com baixas relações de esterificação impedem a dissolução do C_3S durante um longo período de tempo.

Winnefeld et al. (2007); Zingg et al. (2009) e Zingg (2008) verificaram também que, quanto maior a quantidade de C_3A do cimento, menor será o efeito retardador do aditivo. Segundo Winnefeld et al. (2007b) este comportamento pode ser devido a que em cimentos com maiores teores de C_3A a quantidade adsorvida por esta fase é maior, ficando menos aditivo disponível para interagir com o C_3S e os seus produtos de hidratação. Desse modo, a estrutura molecular do policarboxilato-base do aditivo, e o teor de C_3A do cimento devem ser considerados numa análise comparativa de resultados, por participarem dos efeitos físico e químico observados na hidratação do cimento.

3. METODOLOGIA E RESULTADOS

3.1. Planejamento da Pesquisa

Conforme estudado na revisão bibliográfica, a interação cimento/policarboxilato, assim como a sua influência na hidratação do cimento dependem da estrutura molecular do polímero. Por um lado, a densidade de carga aniônica presente no sistema determina a capacidade de adsorção do polímero na superfície do cimento e o grau no qual as reações de hidratação serão alteradas e, por outro lado, o tamanho das cadeias laterais determina a espessura da camada polimérica e como consequência, a intensidade da componente estérica e a capacidade do policarboxilato para manter o sistema disperso. Assim, para atender ao objetivo desta pesquisa, foi implementado um programa experimental em pasta, visando monitorar a interação de dois aditivos à base de policarboxilato, com estruturas moleculares diferentes e um cimento Portland CPV. A alteração das reações durante as primeiras horas de hidratação também foi evidenciada, assim, o programa experimental envolve a realização de ensaio com o intuito de estudar a influência do policarboxilato na taxa da reação assim como a sua influência na dissolução e formação das diferentes fases e produtos de hidratação.

No programa experimental foi dada ênfase à influência no estado fresco. Os ensaios abrangeram a caracterização dos materiais utilizados, e visando analisar a interação cimento – aditivo, os ensaios foram determinados em pasta: tempos de início e de fim de pega, calor de hidratação, termogravimetria, propriedades reológicas. Complementam esses ensaios a determinação no estado endurecido da resistência à compressão de concretos.

Em relação às variáveis intervenientes, os ensaios foram realizados partindo das premissas abaixo:

- Um cimento CPV produzido industrialmente
- Uma única relação água/cimento.
- Dois tipos de aditivo à base de policarboxilato, utilizados em diferentes dosagens dependendo do ensaio realizado.

Nas Figura 12 e Figura 13 é apresentado um resumo do programa experimental utilizado no presente trabalho.

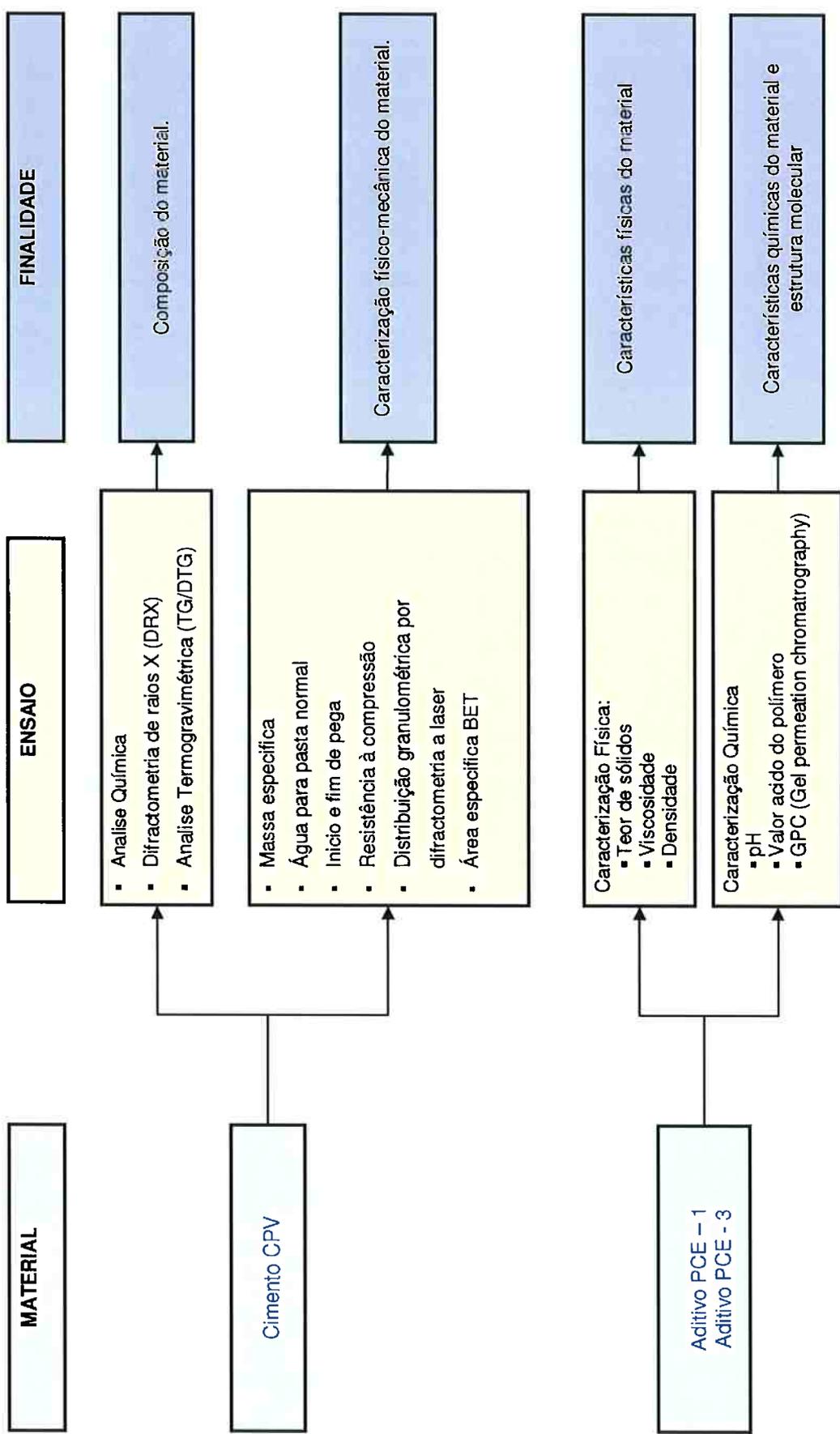


Figura 12 - Caracterização de materiais

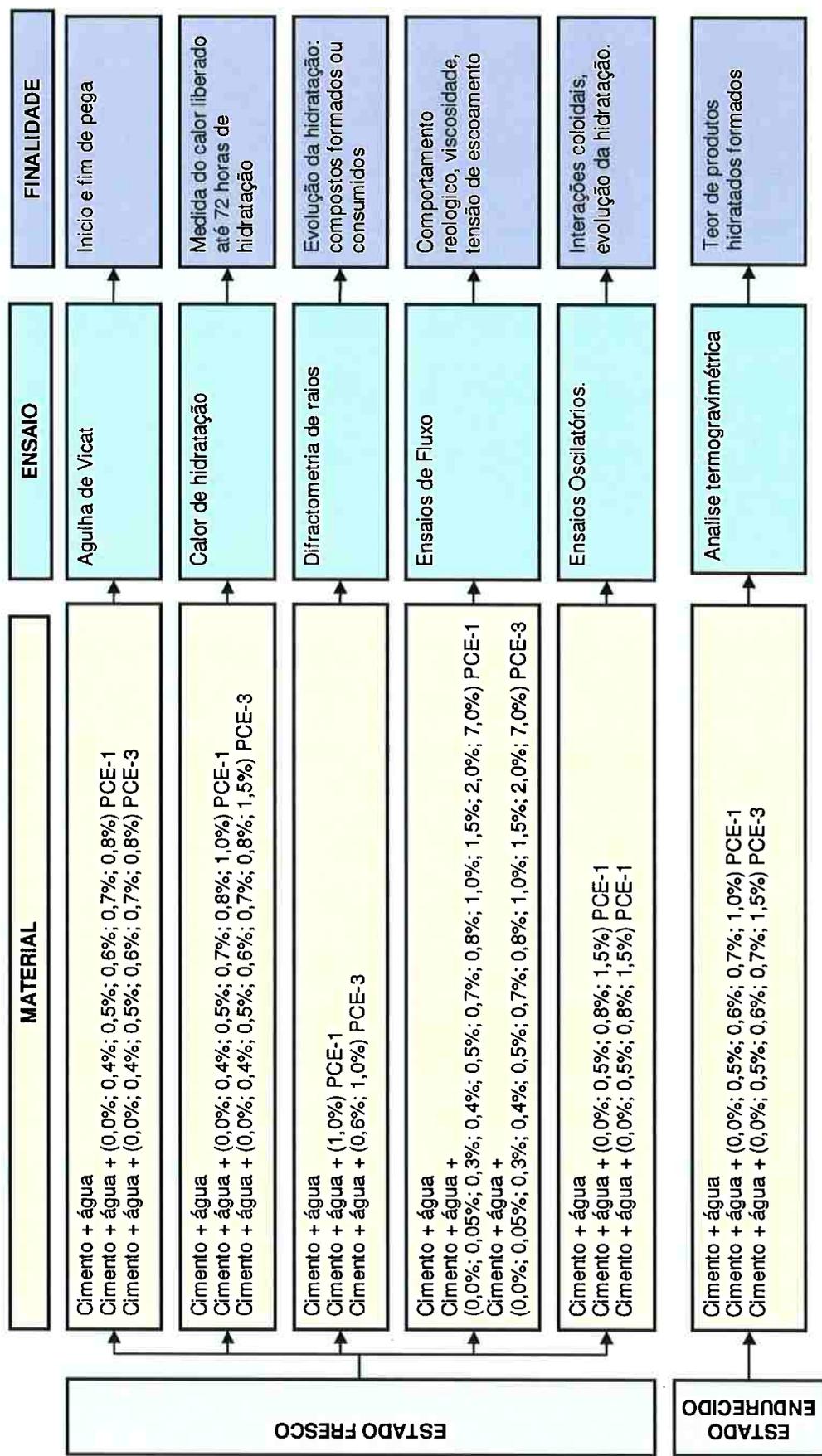


Figura 13 - Ensaio em pasta para avaliação da interação cimento – aditivo e da influência do aditivo na hidratação do cimento

3.2. Caracterização dos Materiais

3.2.1. Caracterização do cimento

3.2.1.1. Composição do material

Análise Química - ABNT-NBR 5733

A caracterização química do cimento utilizado está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Análise química do cimento (NBR 5733)

DETERMINAÇÕES	RESULTADOS EM %
Perda ao fogo (PF)	2,90
Anidrido silícico (SiO ₂)	19,6
Óxido de cálcio (CaO)	63,9
Óxido de magnésio (MgO)	0,73
Óxido férrico (Fe ₂ O ₃)	2,99
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	5,34
Anidrido sulfúrico (SO ₃)	3,44
Óxido de sódio (Na ₂ O) total	0,09
Óxido de potássio (K ₂ O) total	0,83
Resíduo insolúvel (RI)	0,52
Sulfeto (S ²⁻)	0,07
Total	100,40
Equivalente alcalino (em Na ₂ O) total ^{Nota}	0,63
Óxido de sódio (Na ₂ O) solúvel em água	0,07
Óxido de potássio (K ₂ O) solúvel em água	0,51
Óxido de cálcio livre (CaO)	2,35
Anidrido carbônico (CO ₂)	1,95

Nota: Equivalente alcalino (em Na₂O) = %Na₂O + 0,658 x % K₂O

Análise Termogravimétrica

Técnica utilizada com a finalidade de se obter informação complementar relativa à composição do cimento como, por exemplo, a quantidade de água relativa ao sulfato de cálcio presente no cimento, a quantidade de material carbonático e a presença de

qualquer produto de hidratação por meio da determinação da perda de massa da amostra quando submetida a uma programação controlada de temperatura.

No Gráfico 3 é apresentada a análise termogravimétrica do cimento anidro, onde podem ser verificadas três perdas de massa. A primeira referente à decomposição do sulfato de cálcio hidratado, como devido a gipsita e hemidrato (vide Apêndice A); a segunda indica a presença de uma pequena quantidade de portlandita, por hidratação da cal livre e, a terceira, referente à liberação de CO_2 . A perda de massa total é de 2,79% coerente com a perda ao fogo da análise química igual a 2,90%. O teor de CO_2 corresponde a 4,52% de CaCO_3 ; admitindo que, segundo a norma brasileira, o teor mínimo do calcário deve ser de 85%, o teor de filer do cimento é de 5,31%³.

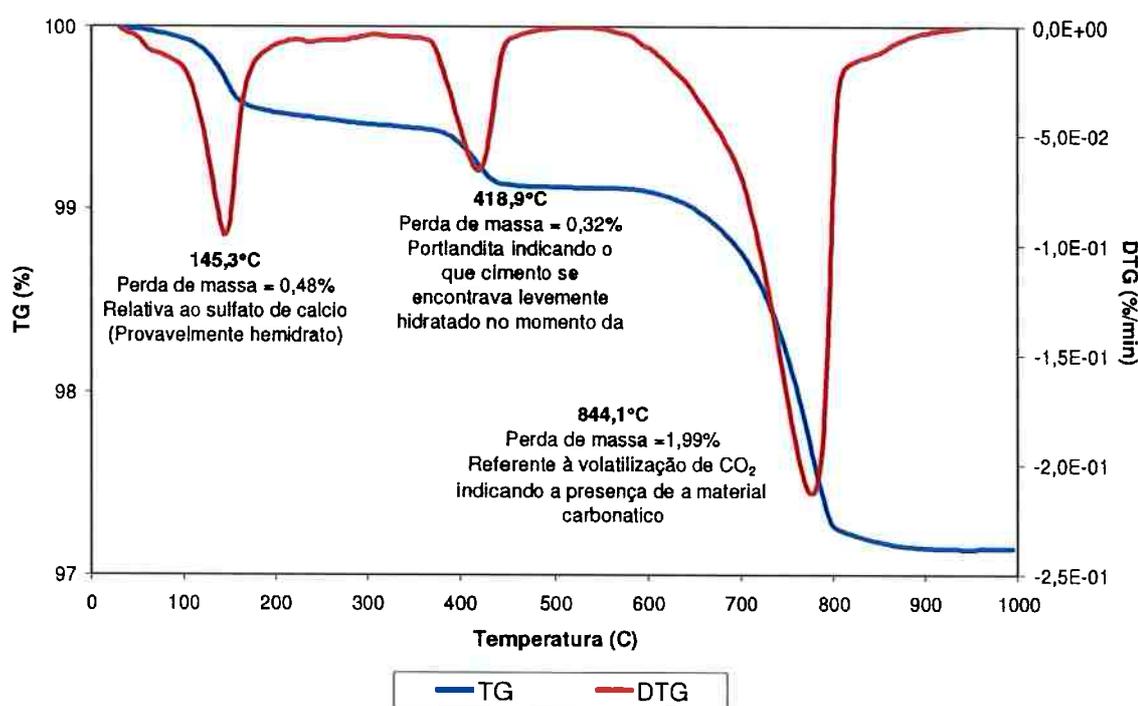


Gráfico 3 – Análise termogravimétrica do cimento anidro

³ $\text{CaCO}_3 = \text{CO}_2 \times 2,27 = 1,99\% \times 2,27 = 4,52\%$

Rietveld

No Gráfico 4 são apresentados os resultados obtidos a partir da análise por difração de raios-X com refinamento pelo método Rietveld para quantificação das fases.

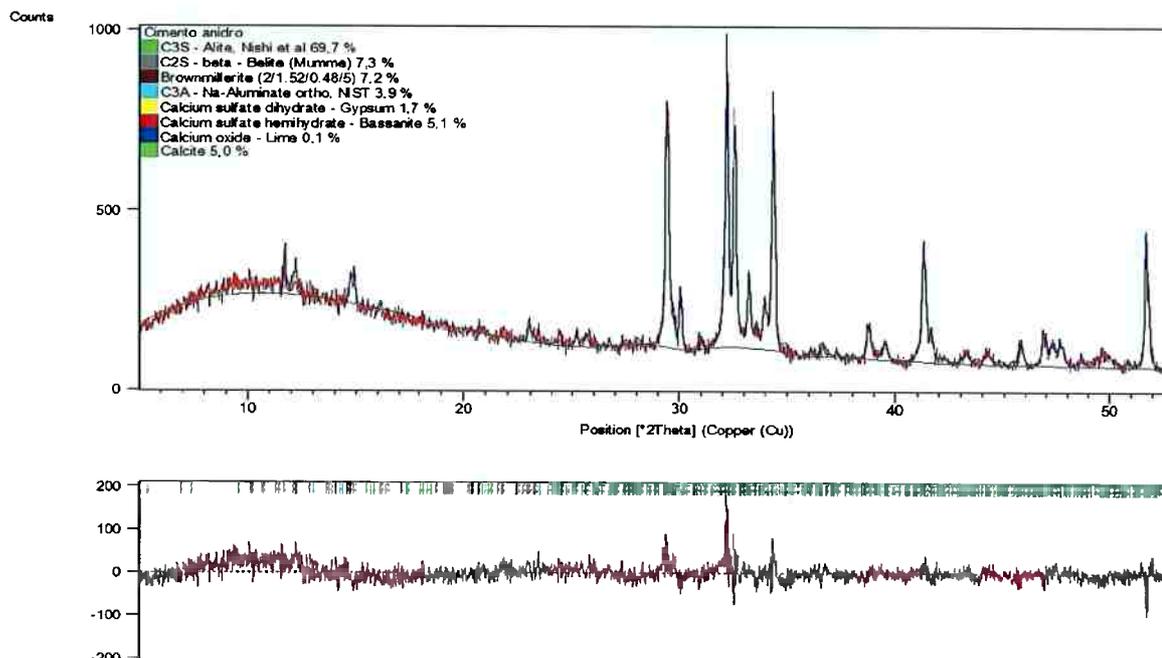


Gráfico 4 – Análise por difração de raios-X com refinamento pelo método Rietveld para quantificação das fases.

A Tabela 5 apresenta a composição provável do cimento CP V. A partir da análise química foram obtidos os teores de óxido de magnésio e resíduo insolúvel e calculados os teores de sulfato de sódio e sulfato de potássio (vide Apêndice B). O teor de portlandita e cal livre foram deduzidos da análise termogravimétrica e da análise química ⁴.

O teores de C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , hemidrato, gipsita e $CaCO_3$, foram obtidos a partir da análise por difração de raios-X com refinamento pelo método Rietveld para quantificação das fases. Os valores obtidos foram corrigidos dividindo-os pelo fator 1,057 com a finalidade de levar em consideração outros compostos deduzidos da análise química, porém, não identificados na difração (ver apêndice C).

⁴ Teor de portlandita (CH) = 0,32% x 4,11 = 1,32%

Cal livre = CaO livre análise química - CaO_{CH} = 2,35% - 0,99% = 1,36%

Tabela 5 – Composição provável do cimento CPV

Composto	Teor (%)
C ₃ S	65,9
C ₂ S	6,9
C ₃ A	3,7
C ₄ AF	6,8
Hemidrato	4,8
Gipsita	1,6
CaCO ₃	4,7
Na ₂ SO ₄	0,21
K ₂ SO ₄	1,54
CaO LIVRE	1,36
Portlandita	1,32
MgO	0,73
RI	0,52
Total	100,19

3.2.1.2. Caracterização físico-mecânica

Massa Específica - Picnometria de gás He

Técnica utilizada para determinação da densidade real do cimento a qual é obtida por meio da variação de pressão de gás numa câmara de volume conhecido. Foi utilizado um picnômetro de gás Helio de marca Quantachrome MVP 5DC o qual possui duas câmaras de volume conhecido, uma, onde a amostra é colocada e outra, de referência, denominada câmara de expansão. As duas câmaras estão ligadas por uma válvula denominada válvula de expansão.

Para realização do ensaio, uma amostra de massa conhecida (m) é colocada na primeira câmara, sem comunicação com a câmara de referência. Posteriormente é injetado gás Helio na câmara de referência, registrando-se a pressão (p₁) atingida e

em seguida, o gás é transferido para a câmara onde se encontra a amostra, registrando-se a nova pressão (p_2).

O volume da amostra pode ser calculado utilizando-se a Equação 9:

$$p_1 \times (V_a - V_s) = p_2 \times (V_a - V_s + V_e) \quad \text{Equação 9}$$

Onde V_a é o volume da câmara da amostra, V_e é o volume da câmara de expansão e V_s é o volume do sólido.

A densidade real da amostra é calculada utilizando-se a Equação 10

$$\rho = \frac{m}{V_s} \quad \text{Equação 10}$$

Para determinação da densidade real do cimento foram feitas três repetições do ensaio e calculada a média.

Área específica BET

Método utilizado para determinação da área específica do cimento, que consiste na adsorção de gás nitrogênio na superfície das partículas em varias pressões conhecidas e indica a área acessível da superfície do sólido por unidade de massa do material. A área específica das partículas é obtida utilizando-se o modelo matemático BET.

Distribuição granulométrica a laser

Técnica utilizada com a finalidade de se conhecer a distribuição do diâmetro de partículas do cimento empregado que se baseia na forma como as partículas, dependendo do seu tamanho, espalham a luz, sendo que, partículas pequenas espalham a luz em ângulos grandes, enquanto que, partículas grandes espalham a luz em ângulos pequenos. Sendo assim, se um conjunto de partículas suspensas

num meio (líquido ou não) é atravessado por um feixe laser, cada uma das partículas dispersará a luz num ângulo inversamente proporcional ao seu tamanho.

Para realização do ensaio foi utilizado um granulômetro a laser marca Malvern, modelo Mastersizer S long bed, com intervalo de 0,05 a 555 μm e foi realizado em meio líquido. D10, D50 e D90 representam os diâmetros em que, respectivamente, 10%, 50% e 90% do total das partículas são menores do que os valores indicados.

A caracterização físico-mecânica do cimento se encontra na Tabela 6, e no Gráfico 5 é apresentado o seu perfil de distribuição de diâmetros.

Tabela 6 – Caracterização físico-mecânica do cimento utilizado no estudo			
CARACTERÍSTICA	RESULTADO	METODO UTILIZADO	
Densidade real (g/cm^3)	3,061	Picnometria de gás He	
Área específica (m^2/g)	1,3071	BET	
D10 (μm), %	2,08	Distribuição granulométrica a laser	
D50 (μm), %	15,48		
D90 (μm), %	46,66		
Água de consistência normal (g)	173	ABNT NBR NM-43	
Início de Pega (h:min)	3: 20	NBR NM 65	
Fim de Pega (h:min)	4:30	NBR NM 65	
Resistência à compressão (MPa)	1 dia	21	ABNT NBR NM-65
	3 dias	33	
	7 dias	40	
	28 dias	44	

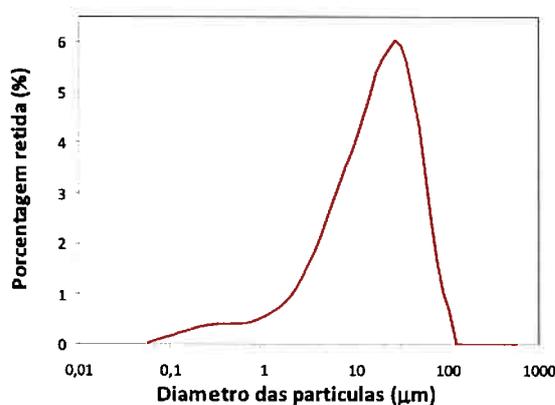


Gráfico 5 – Distribuição granulométrica do cimento CPV

3.2.2. Caracterização dos Aditivos à base de Policarboxilato

3.2.2.1. Caracterização Física

Foi determinado o teor de sólidos, utilizando um analisador alógeno de umidade, marca Mettler Toledo, modelo HB 43-S, a viscosidade com um viscosímetro marca proRheo, modelo Rheomat R180 e a sua densidade pelo picnômetro.

Os resultados da caracterização física dos aditivos encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Caracterização física dos aditivos

ENSAIO	PCE-1	PCE-3
Teor de sólidos – NBR 10908 (%)	39,8%	39,6%
Viscosidade – Método do fabricante (mPa.s)	110	134
Densidade – NBR 10908 (ml/g)	1,078	1,073

3.2.2.2. Caracterização Química

Para a caracterização química dos aditivos, foi determinado o seu pH utilizando um pHmetro Sensoglass, modelo SP990M e o seu valor ácido, o qual é um indicativo da quantidade de grupos carboxílicos disponíveis, com titulador marca Mettler Toledo, modelo DL50 Graphix.

Os dados de massa molecular do polímero (M_w), massa molecular das cadeias laterais, índice de poli-dispersão (PDI), a relação *grupos carboxila: cadeias laterais* (n:m) e o tamanho das cadeias laterais (p) foram disponibilizados pelo fabricante dos polímeros e estão apresentados com os valores de pH e valor ácido, na Tabela 8. A estrutura molecular dos aditivos está apresentada de forma esquemática na Figura 14.

Tabela 8 – Caracterização química e estrutura molecular dos aditivos

PROPRIEDADE	PCE - 1	PCE - 3
Valor ácido – Método do fabricante (ml/g)	9,2	13,06
pH – NBR 10908	4,55	4,30
Massa molecular M_w^* (g/mol)	23000	13500
Índice de polidispersão* (PDI)	~2,0	~2,0
Cadeias laterais: grupos carboxila* (n:m)	1:2	1:2
Massa molecular das cadeias laterais* (g/mol)	1000	500
Comprimento das cadeias laterais* (p)	22	11

(*) Dados fornecidos pelo fabricante

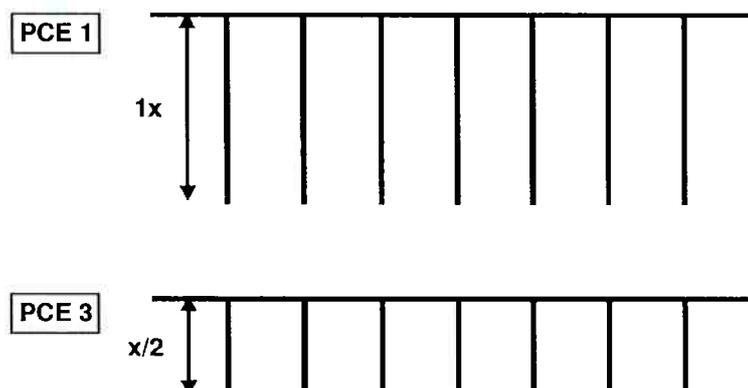


Figura 14 – Representação esquemática da estrutura molecular dos polímeros PCE-1 e PCE-3

Foi feita análise por espectrofotometria no infravermelho num espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (Nicolet iS10) marca Thermo Fisher Scientific; modelo Nicolet iS10.

A análise dos materiais, secos a 105°C, revelou a presença preponderante de éster de ácidos carboxílicos e alcoxilado.

Na

Tabela 9 são apresentadas as principais ligações químicas encontradas no espectrograma dos aditivos PCE1 e PCE3. Os espectrogramas dos aditivos são apresentados no Anexo A.

Tabela 9 – Principais ligações químicas

Nº de comprimento de onda (cm ⁻¹)	Ligações químicas
2870	C-H
1730	C=O (éster)
1100	C-O (alcoxilado e do éster)

3.3. Ensaio em Pasta

3.3.1. Reometria

3.3.1.1. Ensaio de Fluxo

O ensaio de fluxo foi realizado com a finalidade de se estudar o comportamento reológico de pastas de cimento preparadas com diferentes teores dos aditivos em estudo, por meio da análise das curvas de fluxo e de parâmetros obtidos a partir delas, como por exemplo, a tensão de escoamento, viscosidade aparente e área de histerese.

Descrição do Método

A partir dos ensaios de fluxo analisa-se o comportamento reológico das pastas de cimento, relacionando-se a tensão e a deformação da pasta, com a determinação de parâmetros fundamentais que descrevem as propriedades no estado fresco como a tensão de escoamento, viscosidade, e tipo de comportamento reológico (Newtoniano, dilatante, pseudoplástico, binhgamiano etc).

Os ensaios de fluxo consistem na aplicação de uma deformação (taxa de cisalhamento) para medição da respectiva tensão (ou vice-versa). Com variação da taxa ou tensão de cisalhamento aplicada, são traçadas as curvas de fluxo, que caracterizam o tipo de comportamento reológico da pasta aditivada. A partir destes ensaios, determina-se também a viscosidade aparente do material, para uma dada taxa de cisalhamento, a qual é expressa pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento.

Procedimento Experimental

Foi utilizado um reometro para pastas AR 550 marca TA Instruments e uma geometria de placas paralelas de 40 mm de diâmetro onde foi variada a taxa de cisalhamento e foi medida a tensão de cisalhamento para cada uma das taxas aplicadas. Os ensaios foram realizados numa temperatura de 23°C, controlada por uma placa *Peltier* e um sistema de circulação de água.

Foram preparadas pastas de cimento com relação água/cimento 0,34 e teores de aditivo de 0%, 0,05%, 0,15%, 0,30%, 0,40%, 0,50%, 0,70%, 0,80%, 1,00%, 1,50% e 2,00% utilizando-se um misturador marca IKA modelo RW20 Digital e uma hélice para mistura de alta energia de cisalhamento. As pastas foram misturadas durante 2 minutos numa velocidade de 1000 rpm e, em seguida, numa velocidade de 2000 rpm durante mais dois minutos. No preparo das pastas aditivadas foi adicionado primeiramente o aditivo na água e, em seguida o cimento, durante os primeiros dois minutos de mistura. O início do ensaio para todas as pastas aconteceu aproximadamente 7 minutos depois de a água ter entrado em contato com o cimento.

Logo após a mistura, uma pequena quantidade da pasta preparada foi colocada no reômetro e submetida à compressão entre as placas paralelas até atingir o espaçamento de 1 mm. Em seguida, foram submetidas a um ensaio de rampa com aceleração de 0 a 150 s⁻¹ em 1 minuto e, imediatamente depois, uma desaceleração até 0, em mais 1 minuto. Imediatamente depois foi realizado mais um ciclo de aceleração e desaceleração sendo estes resultados utilizados para análise.

Este procedimento foi realizado com a finalidade de minimizar a influência de possíveis aglomerados ainda presentes na pasta no primeiro ciclo de aceleração e desaceleração, garantindo também, o mesmo estado de dispersão das partículas no momento de início do segundo ciclo de aceleração e desaceleração. Todos os ensaios tiveram início aproximadamente 7 minutos após o contato do cimento com a água.

Resultados Obtidos

Como pode ser observado no Gráfico 6 e no Gráfico 7, os aditivos PCE-1 e PCE-3 promovem a dispersão das partículas de cimento, diminuindo a viscosidade aparente determinada na máxima taxa de cisalhamento, e a tensão de escoamento, isto é, a tensão de cisalhamento na taxa mínima de cisalhamento.

Comparada à pasta sem aditivo, a dosagem mais baixa de 0,05%, dos dois aditivos, diminuiu tanto a viscosidade aparente quanto a tensão de escoamento, sendo mais significativa para o PCE 1. Aumentando-se a dosagem para 0,15% os valores de tensão de escoamento e viscosidade plástica aumentaram, mais acentuadamente para o aditivo PCE 3, sendo estes valores, superiores aos obtidos na pasta preparada sem aditivo.

À medida que é aumentada a dosagem do aditivo, a partir de dosagens de 0,3% em relação à massa do cimento, são obtidos menores valores de viscosidade aparente e de tensão de escoamento. Em dosagens inferiores se verifica um comportamento errático.

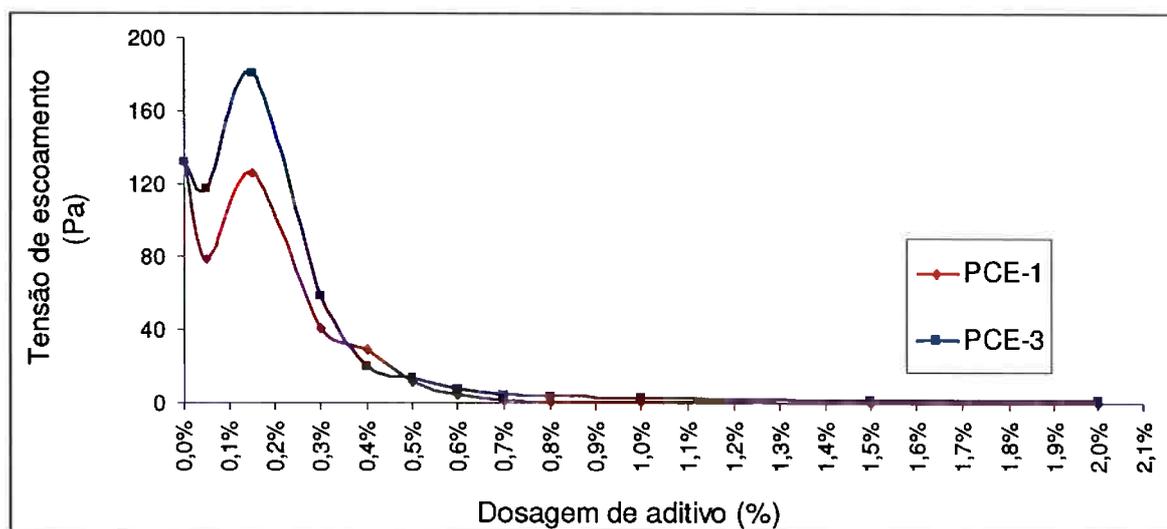


Gráfico 6 – Tensão de escoamento em função da dosagem dos aditivos PCE 1 e PCE3.

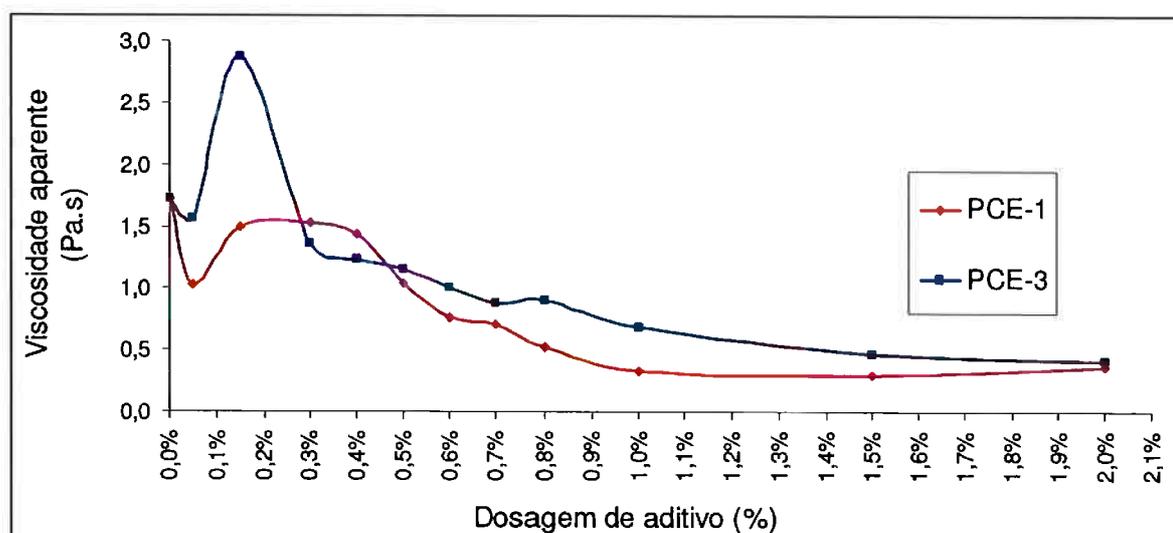


Gráfico 7 – Viscosidade aparente na máxima taxa de cisalhamento em função da dosagem dos aditivos PCE 1e PCE3.

No Gráfico 6 e no Gráfico 7 é comparada a tensão de escoamento e a viscosidade obtida com os dois aditivos, em função da dosagem utilizada, porem, com a finalidade de se observar a influência do tamanho das cadeias laterais de forma mais clara, foram elaborados gráficos em função do número de moléculas de aditivo / m^2 de cimento (Gráfico 8 e Gráfico 9), valor diretamente proporcional ao número de grupos carboxílicos livres/ m^2 de cimento. Nestes gráficos pode-se observar a influência do tamanho das cadeias laterais quando presentes igual número de moléculas dos aditivos PCE1 e PCE3.

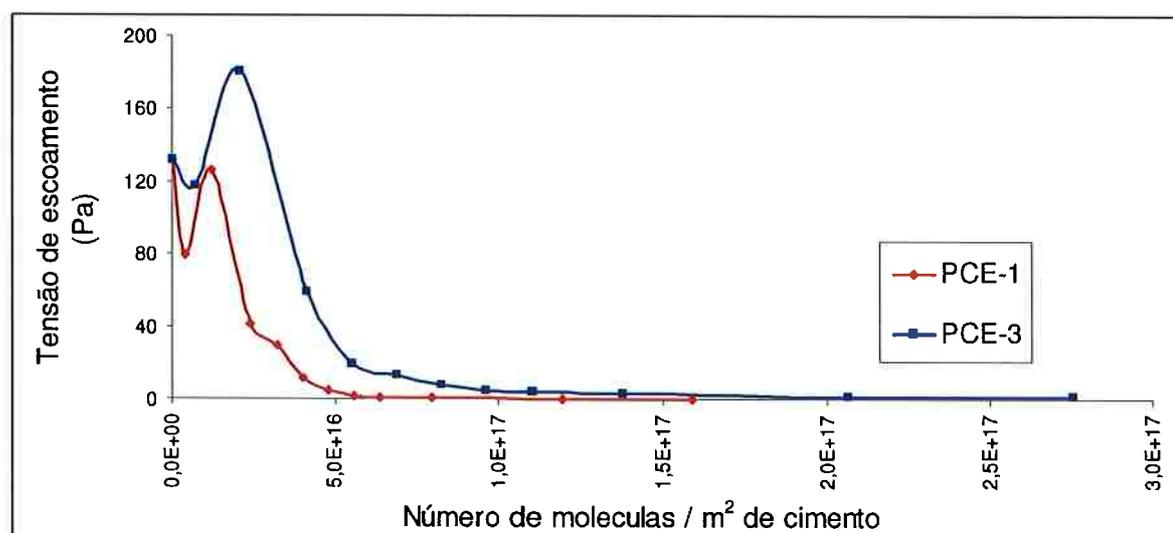


Gráfico 8 – Tensão de escoamento em função do número de moléculas por metro quadrado de cimento, para os aditivos PCE 1 e PCE3.

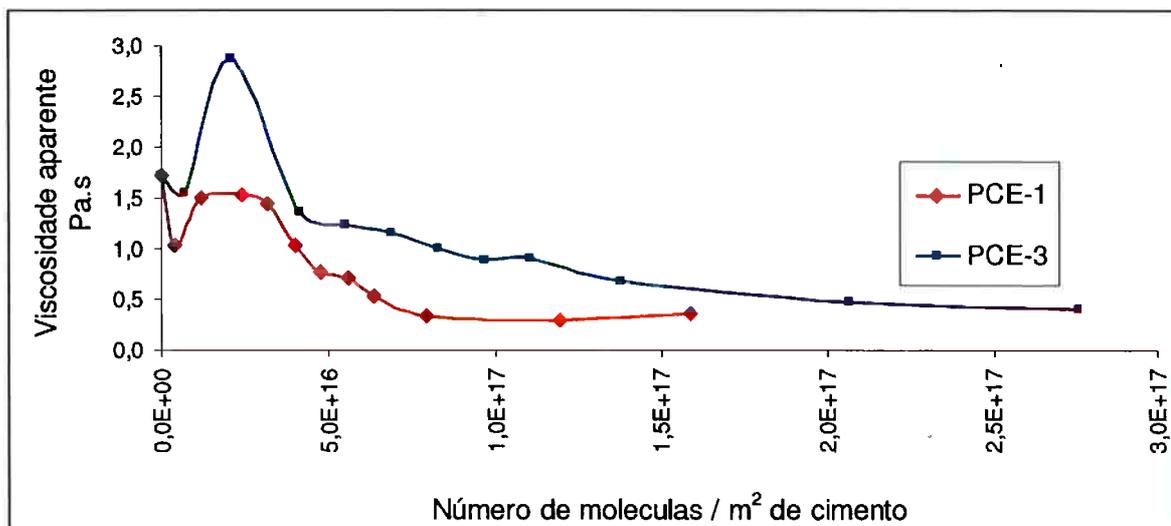


Gráfico 9 – Viscosidade aparente em função do número de moléculas por metro quadrado de cimento, para os aditivos PCE 1 e PCE3.

Observa-se que de forma geral, para dosagens iguais, quando utilizado o PCE1 são obtidos menores valores de viscosidade aparente e tensão de escoamento. O mesmo comportamento é observado quando comparados os valores obtidos para igual número de moléculas por metro quadrado de cimento.

Na Tabela 10 é apresentada a diminuição porcentual da viscosidade e da tensão de escoamento das pastas preparadas com diferentes dosagens dos aditivos PCE 1 e PCE 3 em relação à pasta de cimento preparada sem aditivo, assim como as áreas de histerese obtidas no segundo ciclo de aceleração e desaceleração. Conforme pode ser observado, os dois aditivos têm uma influência maior na tensão de escoamento do que na viscosidade aparente da pasta de cimento, sendo que, para todas as dosagens, foi obtida uma diminuição maior da tensão de escoamento do que da viscosidade.

No Gráfico 6 e observa-se que quando utilizadas dosagens acima de 0,7% dos dois aditivos não há mais diminuição significativa da tensão de escoamento, por outro lado, no Gráfico 7, é observado que até dosagens de 1,0% a viscosidade aparente diminui à medida que o teor de aditivo aumenta; valores acima de 1,0% não apresentam mais influência significativa neste parâmetro. Conclui-se que o teor ótimo dos aditivos em estudo, quando avaliado o comportamento do sistema em

estado estacionário, é de 0,7%, porem, quando avaliado o comportamento do sistema em movimento, é de 1,0%.

Tabela 10 – Diminuição porcentual da tensão de escoamento e da viscosidade aparente na máxima taxa de cisalhamento para pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens dos aditivos PCE 1 e PCE 3

Aditivo	Dosagem aditivo (%)	Diminuição porcentual da tensão de escoamento	Diminuição porcentual da tensão da viscosidade aparente na máxima taxa de cisalhamento	Area de histerese (Pa/s) Segundo ciclo de aceleração e desaceleração
Sem aditivo	0,00%			3092
PCE-1	0,05%	40%	40%	2952
	0,15%	4%	13%	1647
	0,30%	69%	11%	1465
	0,40%	78%	16%	755
	0,50%	91%	40%	1654
	0,60%	96%	56%	1377
	0,70%	99%	59%	957
	0,80%	99%	70%	516
	1,00%	100%	81%	415
	1,50%	100%	83%	202
	2,00%	100%	79%	21
PCE-3	0,05%	11%	9%	4300
	0,15%	-37%	-67%	7931
	0,30%	55%	21%	1061
	0,40%	85%	28%	1747
	0,50%	90%	33%	2113
	0,60%	94%	42%	1468
	0,70%	96%	49%	1487
	0,80%	97%	48%	1516
	1,00%	98%	60%	963
	1,50%	99%	73%	457
	2,00%	99%	76%	381
	7,00%	100%	84%	72

A influência do tipo e da dosagem do aditivo no comportamento reológico da pasta de cimento também pode ser verificada nas curvas de fluxo obtidas no segundo ciclo de aceleração e desaceleração. No Gráfico 10 são apresentadas as curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento obtidas com as diferentes dosagens do aditivo PCE 1 e, no Gráfico 11, do aditivo PCE 3. Nestes gráficos pode ser observado que, a partir de uma determinada dosagem, à medida que é incrementada a quantidade de aditivo, a tensão de cisalhamento para uma determinada taxa de cisalhamento, diminui.

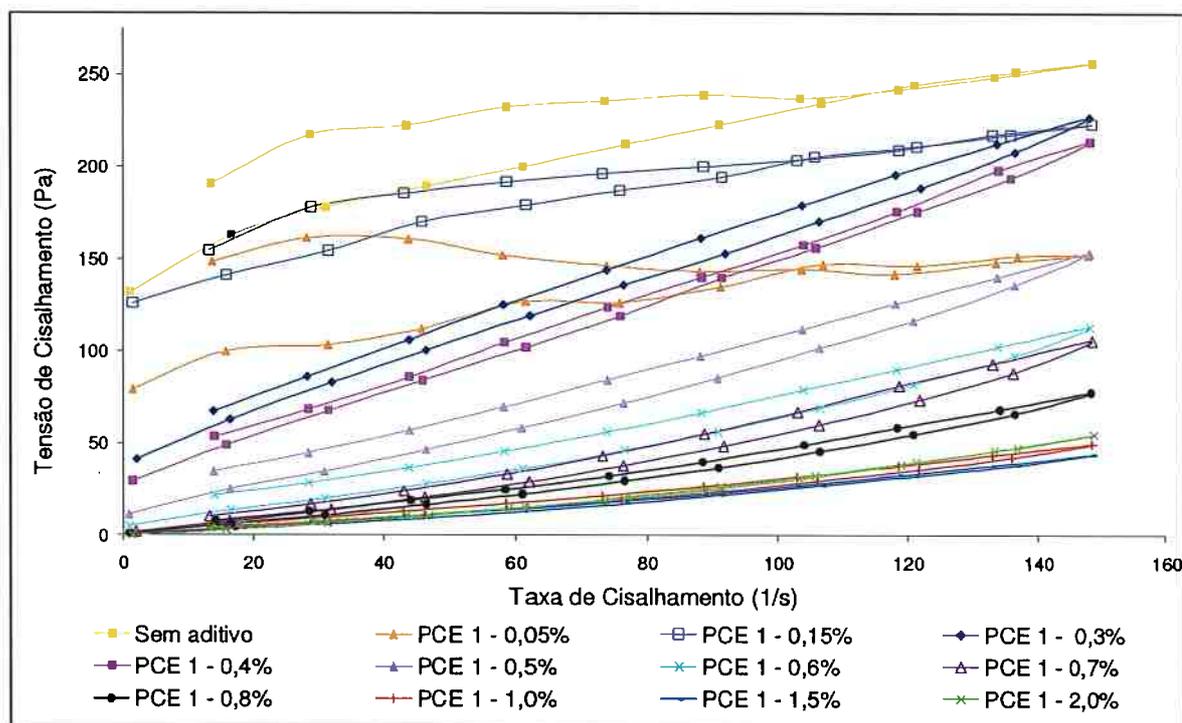


Gráfico 10 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para diversas dosagens do aditivo PCE 1

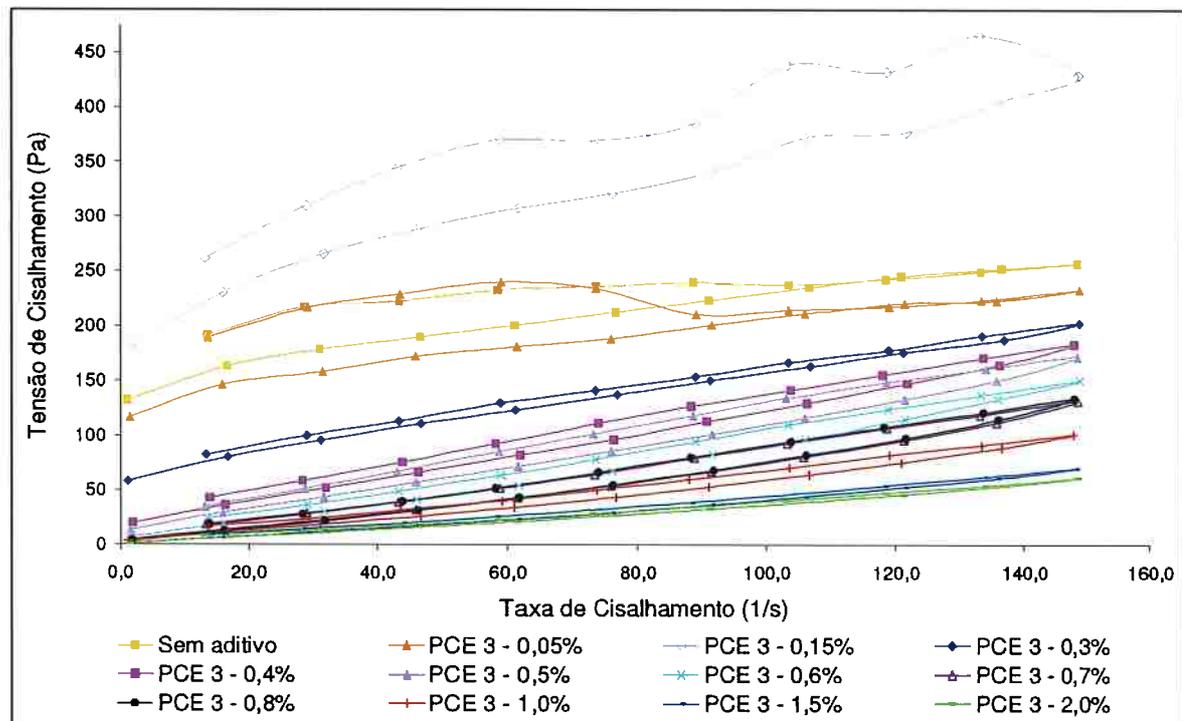


Gráfico 11 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para diversas dosagens do aditivo PCE 3

Com a finalidade de se comparar as curvas de fluxo dos aditivos e ter melhor visualização das curvas, foram traçados gráficos apresentados conjuntamente: Gráfico 12 para dosagens de 0,05% a 0,4%, Gráfico 13 para dosagens de 0,5% a 0,8%, e Gráfico 14 para dosagens de 1,0% a 2,0%. Nas curvas de fluxo observa-se novamente que o aditivo PCE 1, com cadeias laterais maiores, promove a dispersão das partículas de forma mais eficiente.

Foi também observado que nas dosagens entre 0,05% e 0,40% as pastas apresentam comportamento predominantemente pseudoplástico com tensão de escoamento; acima de 0,40% o comportamento foi dilatante, sendo mais acentuado quando utilizado o PCE1. Todas as pastas apresentaram área de histerese, tanto menor quanto maior a dosagem do aditivo utilizada, e comportamento tixotrópico das suspensões, indicando a presença de aglomerados fracos que precisaram de certa quantidade de tempo para ser destruídos.

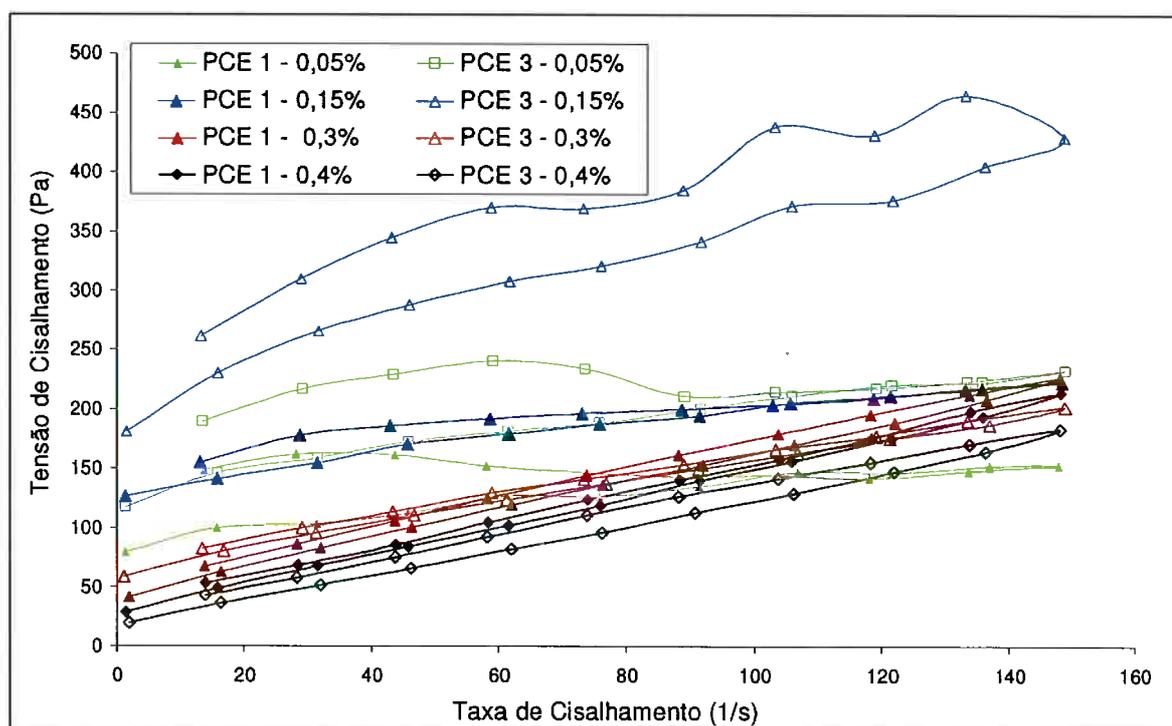


Gráfico 12 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para dosagens de 0,05% a 0,4% dos aditivos PCE 1 e PCE 3

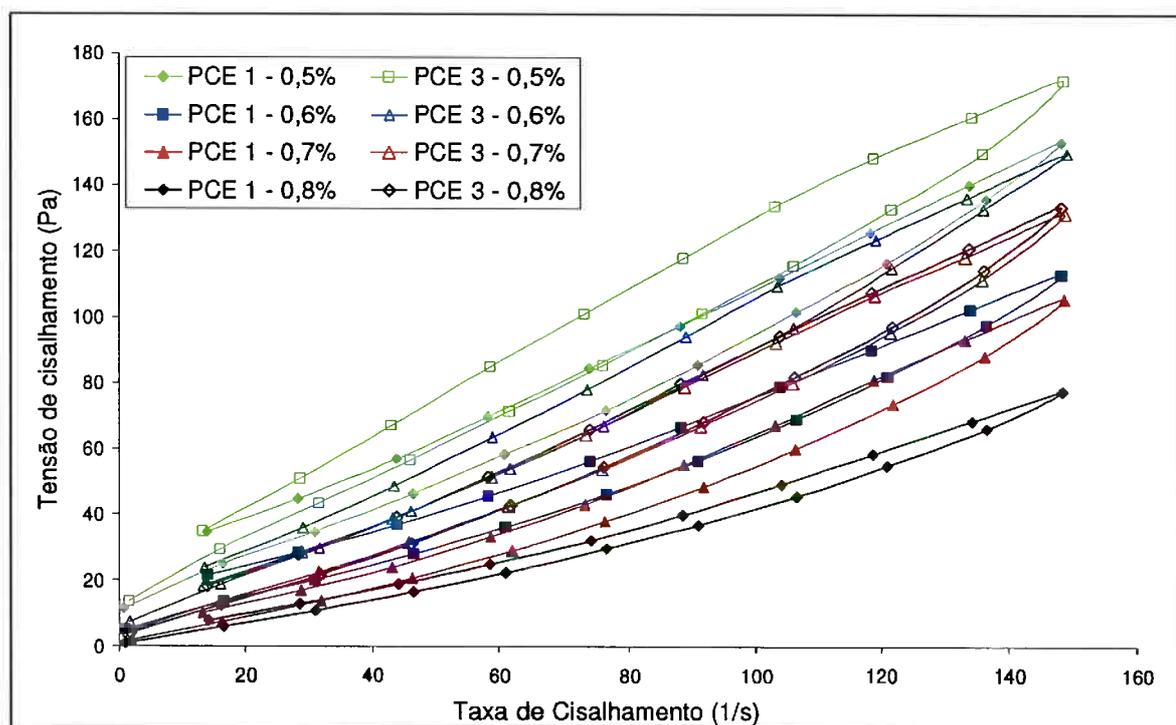


Gráfico 13 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para dosagens de 0,5% a 0,8% dos aditivos PCE 1 e PCE 3

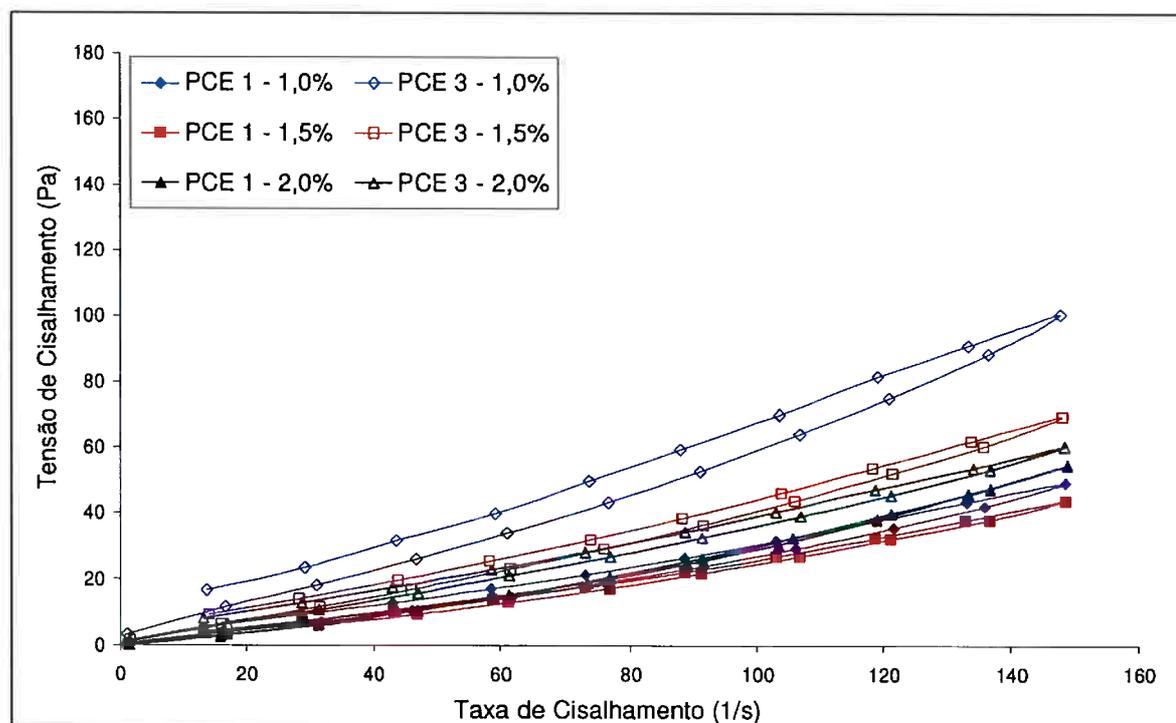


Gráfico 14 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para dosagens de 1,0% a 2,0% dos aditivos PCE 1 e PCE 3.

No Gráfico 15 são comparadas as curvas de fluxo dos aditivos PCE1 e PCE3 quando utilizados em dosagens equivalentes em termos do número de moléculas/m² de cimento. Neste caso, a quantidade de carga aniônica presente no sistema é igual, ou seja, a componente eletrostática e a capacidade do aditivo para se adsorver nas partículas são equivalentes; assim, o fator que determina o comportamento reológico das pastas é o tamanho das cadeias laterais.

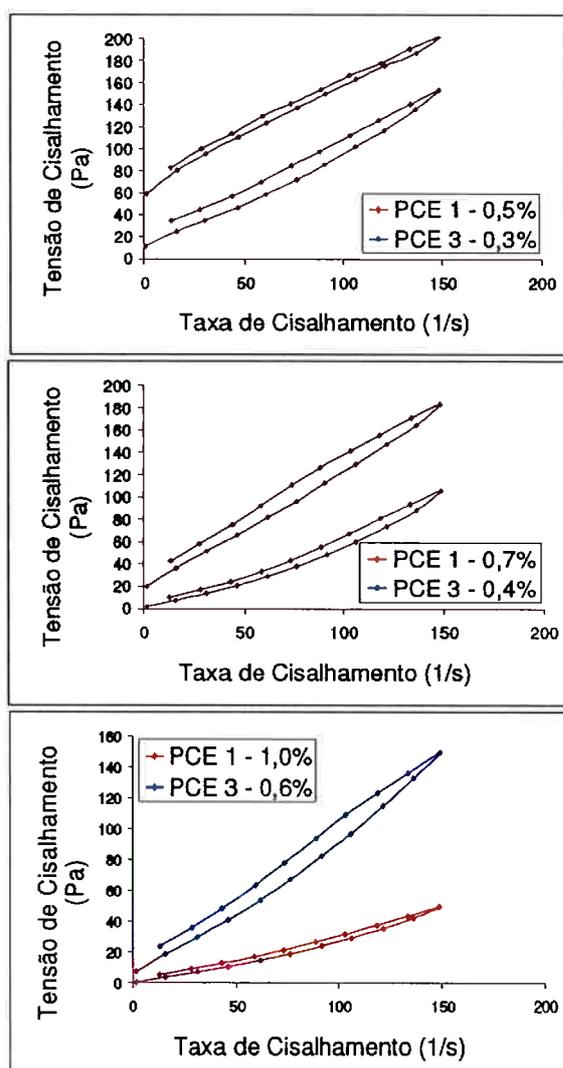


Gráfico 15 – Comparativo entre as curvas de fluxo obtidas com quantidades dos aditivos PCE e PCE 3 equivalentes em termos de número de moléculas por metro quadrado de cimento

Discussão e Análise de Resultados

Os resultados obtidos evidenciam a capacidade dispersante dos aditivos utilizados, que têm como efeito diminuir a viscosidade e tensão de escoamento da pasta de

cimento; porem, o seu comportamento reológico, varia dependendo da dosagem e da estrutura molecular do aditivo utilizado.

De forma geral, à medida que é incrementada a dosagem de aditivo, a dispersão do sistema aumenta, contudo, no caso das duas menores dosagens, o comportamento apresentado pelas pastas foi errático, obtendo-se, por exemplo, valores de tensão de escoamento e viscosidade aparente para 0,05% menores do que para 0,15%.

A causa deste comportamento, que pode ser determinada por meio do estudo das características do meio líquido e do polímero explicados a seguir, não foi abordada neste trabalho, porem, pode ser objeto de pesquisas futuras. A conformação das cadeias laterais do polímero, isto é, estendidas ou enoveladas, o grau de dissociação dos grupos carboxílicos, e a carga superficial das partículas, dependem do pH e da força iônica do meio líquido, com influência direta a) na espessura da camada polimérica formada em volta das partículas, e, como consequência, na capacidade de se estabilizar o sistema por efeito estérico b) na interação eletrostática partícula – polímero, e, como consequência, c) na capacidade do último para se adsorver na superfície contribuindo para a estabilidade do sistema e d) na quantidade de aditivo que fica disponível na solução e que ira gerar aumento na força iônica do meio líquido modificando as condições do sistema. O estudo dos parâmetros anteriores pode ajudar a esclarecer o comportamento reológico observado quando utilizados os teores de 0,05% e 0,15% dos aditivos PCE1 e PCE3.

Dependendo da dosagem utilizada, as pastas apresentaram comportamento pseudoplástico ou dilatante. O comportamento pseudoplástico verificado quando utilizadas as menores dosagens é derivado da presença de aglomerados não destruídos pela ação mecânica imposta na mistura e no primeiro ciclo de aceleração e desaceleração, nem pela estabilização estérica gerada pelos aditivos; esse fato indica que, nessas dosagens, apesar do aditivo dispersar as partículas gerando diminuição na viscosidade e na tensão de cisalhamento, não consegue gerar um sistema completamente livre de aglomerados.

O comportamento dilatante observado quando utilizadas dosagens iguais ou superiores a 0,5% foi verificado também por outros autores em pastas de cimento

preparadas com aditivos dispersantes a partir de uma determinada dosagem (PHAN et al., 2006; CYR et al., 2000; PAPO, 2004). Segundo CYR et al. (2000) este fenômeno pode ser explicado a partir da teoria de “Transição Ordem/Desordem” de Hoffman, que indica que, numa suspensão coloidal, onde as partículas estão ordenadas e dispersas, devido à utilização de uma quantidade suficiente de aditivo, existe um estado de fluxo fácil o qual pode ser modificado para um estado desordenado quando a suspensão é submetida a uma taxa de cisalhamento crítica, na qual as forças hidrodinâmicas superam as forças de repulsão. Nesse estado desordenado é maior a interferência entre as partículas e, conseqüentemente, a viscosidade da suspensão.

De acordo com a teoria dos “Grumos Hidrodinâmicos” de Bossis e Brandy quando uma suspensão é submetida a uma taxa de cisalhamento, as forças repulsivas existentes entre as partículas podem ser superadas, fazendo com que estas fiquem em contato, formando grumos. Assim, à medida que aumenta a taxa de cisalhamento, os grumos vão ficando cada vez maiores e a viscosidade também aumenta (BOSSIS; BRANDY, 1988 apud CYR et al., 2000).

É possível que, à medida que se incrementa a taxa de cisalhamento, seja incrementada a desordem das partículas de cimento e das cadeias de superplastificante, com o que, à medida que aumenta a taxa de cisalhamento aplicada, aumenta a viscosidade das pastas de cimento. Por outro lado, à medida que é aumentada a taxa de cisalhamento, pode acontecer desprendimento localizado das moléculas de aditivo adsorvidas na superfície das partículas, gerando-se, assim, pontos onde as forças atrativas são predominantes, o que favorece a formação de grumos e o incremento da viscosidade à medida que aumenta a taxa de cisalhamento. Este comportamento pode se relacionar com a teoria dos “Grumos Hidrodinâmicos” de Bossis e Brandy (CYR et al., 2000)

O comportamento dilatante apresentado em pastas de cimento à medida que a dosagem de aditivo aumenta, é conseqüência da interação entre as moléculas não adsorvidas. Essa interação acontece quando o teor de aditivo utilizado supera o teor ótimo e as moléculas não adsorvidas interagem umas com as outras (PAPO, 2004).

Outra possível causa do comportamento dilatante observado é a presença de um efeito repulsivo de longo alcance gerado pelo aditivo, com aumento do raio hidrodinâmico das partículas, que reduz a distância de separação entre elas, elevando a viscosidade do sistema (OLIVEIRA et al., 2000).

Em relação à sua estrutura molecular, os dois aditivos diferem apenas no comprimento das cadeias laterais, sendo maiores no aditivo PCE 1. Por possuírem igual densidade de cadeias laterais, os dois aditivos têm igual densidade de carga aniônica/molécula, ou seja, a sua capacidade para se adsorver nas partículas do cimento é, teoricamente, igual, e diferenças no desempenho apresentado por cada um estão diretamente relacionadas com o tamanho das cadeias laterais. Contudo, por estar constituído por cadeias laterais de menor comprimento, o aditivo PCE 3 apresenta menor massa molecular, significando que, se comparado à mesma massa do PCE 1 terá maior número de moléculas e, em consequência, quantidade maior de carga aniônica, responsável pela adsorção do aditivo nas partículas do cimento. Sendo assim, quando comparado o desempenho de dosagens iguais dos aditivos PCE 1 e PCE 3, este parâmetro deve ser levado em consideração.

Os resultados obtidos indicam que mesmo quando utilizados em igual quantidade em massa, o PCE 1 promove a estabilização do sistema de forma mais eficiente, apesar de estarem presentes maior quantidade de moléculas do aditivo PCE 3, indicando que mesmo nestas condições a componente estérica do PCE 1, supera a componente eletrostática do PCE 3. Quando comparados os resultados obtidos com dosagens equivalentes dos dois aditivos, em termos de número de moléculas por metro quadrado de cimento, fica evidente a influência do tamanho das cadeias laterais na capacidade do aditivo para estabilizar o sistema. Outro fator a ser levado em consideração é a maior tendência à intercalação, quanto menor o comprimento das cadeias laterais do policarboxilato.

3.3.1.2. Ensaio Oscilatórios

Os ensaios oscilatórios foram realizados com a finalidade de se avaliar a influência dos dois policarboxilatos na interação coloidal durante os primeiros minutos após a mistura e que está diretamente relacionada ao módulo de armazenamento.

Adicionalmente, pretendeu-se acompanhar a evolução das propriedades mecânicas e da hidratação das pastas de cimento em estudo sem afetar a estrutura formada continuamente ao longo do tempo.

Descrição da Técnica

O cisalhamento oscilatório é uma determinação de propriedade reológica que proporciona informação relativa ao comportamento viscoelástico dos materiais. Suspensões como a pasta de cimento não apresentam comportamento de um fluido ideal. O seu comportamento reológico as classifica em uma região entre os líquidos ideais e os sólidos ideais, sendo assim são conhecidos como materiais viscoelásticos, os quais, quando submetidos a uma tensão, podem apresentar resposta tanto elástica quanto viscosa.

O ensaio de cisalhamento oscilatório é um método dinâmico onde é aplicada uma deformação que oscila segundo uma função senoidal, obtendo-se como resposta a tensão, assim como o nível no qual a tensão se encontra em fase com a deformação aplicada. Este tipo de ensaio também pode ser realizado aplicando-se uma tensão oscilatória, medindo-se, neste caso, a deformação (SCHULTZ; STRUBLE, 1993).

A deformação oscilatória aplicada é definida como:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \text{sen } \omega t \quad \text{Equação 11}$$

Onde γ é a deformação no instante t , γ_0 é a máxima amplitude de deformação e ω é a velocidade angular (SCHULTZ; STRUBLE, 1993).

A tensão (τ) obtida como resposta é definida por:

$$\tau = \tau_0 \cdot \text{sen } (\omega t + \delta) \quad \text{Equação 12}$$

Onde τ_0 é a tensão de cisalhamento na máxima amplitude de deformação e δ é o ângulo de fase entre a tensão e a deformação, igual a zero para sólidos com

comportamento elástico linear, igual a 90° para fluidos newtonianos e, possui valores entre 0° e 90°, no caso de materiais viscoelásticos. (PAPO; CAUFIN, 1991)

Das equações acima derivam outras expressões como a do módulo complexo (G^*), descrita por:

$$G^* = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \quad \text{Equação 13}$$

O módulo complexo pode ser dividido em duas componentes, uma elástica, denominada módulo de armazenamento (G') e outra viscosa, denominada módulo de perda (G'') onde:

$$G' = G^* \cos \delta \quad \text{Equação 14}$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad \text{Equação 15}$$

Quando a deformação aplicada se limita a pequenas amplitudes, as partículas permanecem próximas e conseguem se recuperar elasticamente de modo que a microestrutura não é perturbada e a amostra se comporta como sólido. Em amplitudes maiores as partículas se separam e a amostra apresenta comportamento de fluido. Desta forma, os ensaios oscilatórios proporcionam informação relativa ao comportamento viscoelástico das suspensões em dois estágios: antes do escoamento, onde se comportam essencialmente como sólidos e depois do escoamento onde se comportam como fluidos. (SCHULTZ; STRUBLE, 1993).

Em suspensões floculadas as partículas conseguem recuperar elasticamente as deformações impostas se a deformação aplicada se mantém abaixo de uma dada amplitude, denominada amplitude crítica. Abaixo desta amplitude o material se comporta como sólido e o módulo de armazenamento G' , que está diretamente relacionado com as interações coloidais entre as partículas individuais e sua concentração, é independente da deformação. Nesta região a deformação é tão pequena que a integridade estrutural da estrutura floculada se mantém. Acima da deformação crítica, as partículas não conseguem se recuperar elasticamente, o

módulo diminui e a pasta se comporta como um fluido viscoelástico. Neste caso, a deformação consegue separar as partículas de tal forma que não apresentam mais uma interação atrativa e a estrutura floculada perde sua integridade estrutural (SCHULTZ; STRUBLE, 1993).

Para se avaliar o comportamento viscoelástico de um material, os ensaios oscilatórios devem ser realizados na região viscoelástica linear, ou seja, naquela onde G' não depende da deformação aplicada. Para isto é necessário se determinar a deformação crítica do material por meio de ensaios de varredura de deformação nos quais a amostra é submetida a uma deformação oscilatória de velocidade angular constante e amplitude variável. (SCHULTZ; STRUBLE, 1993)

Procedimento Experimental

Foi utilizado um reômetro para pastas AR 550 marca TA Instruments e uma geometria de placas paralelas de 40 mm de diâmetro. Os ensaios foram realizados numa temperatura de 23°C, controlada por uma placa *Peltier* e um sistema de circulação de água.

Foram preparadas pastas com relação água/cimento 0,34 e teores dos aditivos PCE 1 e PCE 3 de 0%, 0,5%, 0,8% e 1,5% utilizando-se um misturador marca IKA modelo RW20 digital e uma hélice para mistura de alta energia de cisalhamento. As pastas foram misturadas durante 2 minutos numa velocidade de 1000 rpm e, em seguida, numa velocidade de 2000 rpm durante mais dois minutos. Durante os primeiros dois minutos de mistura, foi adicionado primeiramente o aditivo e, em seguida, o cimento.

Logo após a mistura dos materiais, uma pequena quantidade da pasta preparada foi colocada no reômetro e comprimida entre as placas paralelas até atingir o espaçamento de 1 mm. Após terem transcorrido sete minutos, a partir do momento que o cimento entrou em contato com a água, a amostra foi submetida a dois ciclos de aceleração de 0 a 150 s⁻¹ em 1 minuto e desaceleração até 0, em mais 1 minuto. Em seguida, a amostra foi submetida a um ensaio de varredura de tempo durante 4 horas utilizando-se uma frequência de 1Hz e uma deformação de 1×10^{-4} rad.

Resultados Obtidos

No Gráfico 16 são apresentados os resultados do módulo de armazenamento G' obtido nas pastas de cimento preparadas sem aditivo e com diferentes dosagens do PCE 1 e PCE 3.

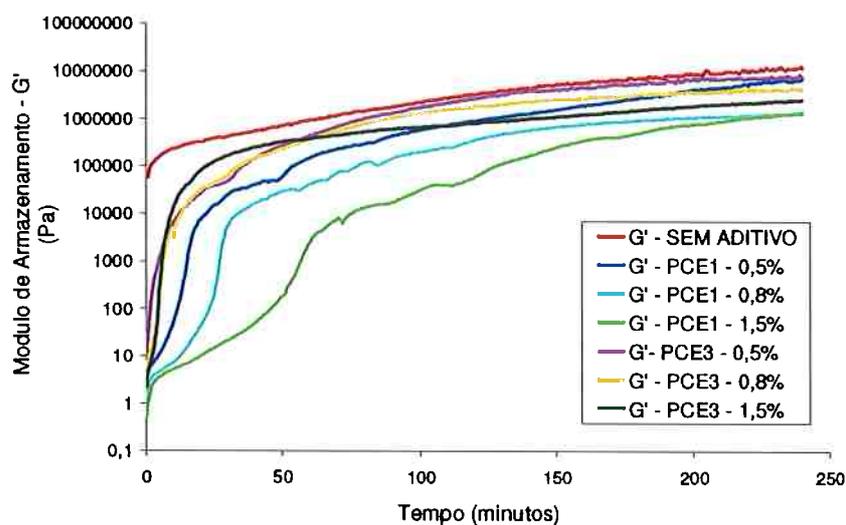


Gráfico 16– Módulo de armazenamento G' para pastas de cimento preparadas sem aditivo e com 0,5%, 0,8% e 1,5% dos aditivos PCE1 e PCE3.

No Gráfico 17 é apresentado o detalhe do módulo de armazenamento G' durante os primeiros 50 minutos de ensaio.

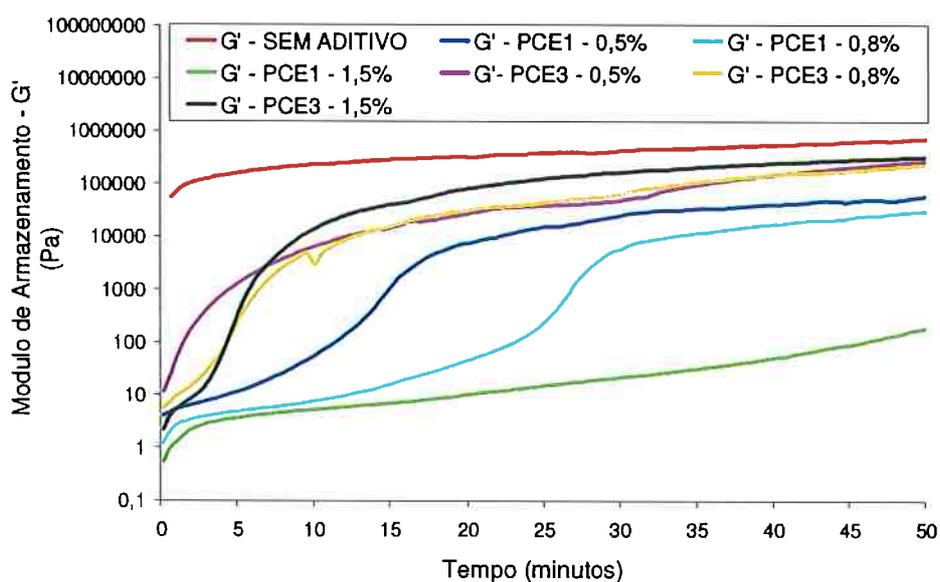


Gráfico 17 - Módulo de armazenamento G' para pastas de cimento preparadas sem aditivo e com 0,5%, 0,8% e 1,5% dos aditivos PCE1 e PCE3. Detalhe dos primeiros 50 minutos de ensaio.

No Gráfico 18 e no Gráfico 19 são apresentadas em conjunto as curvas de G' e G'' do aditivo PCE 1 e PCE 3, respectivamente. Nos dois gráficos são apresentadas também as curvas da pasta de referência.

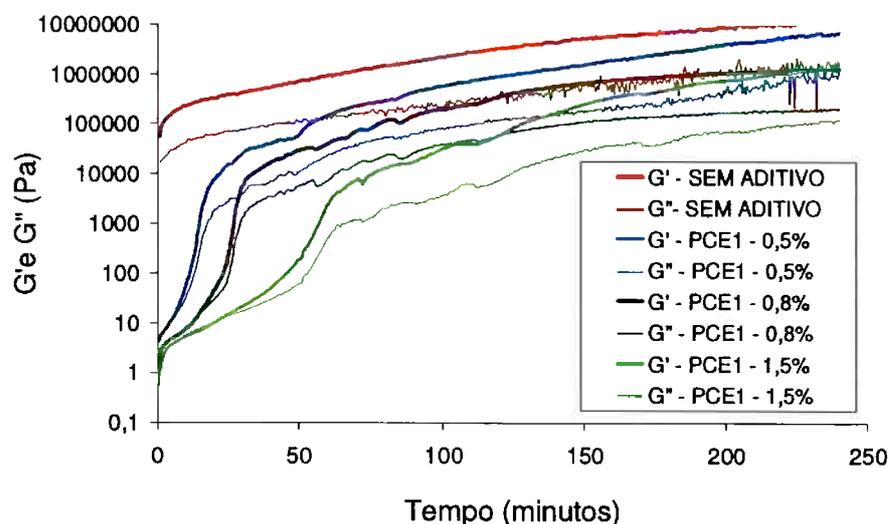


Gráfico 18 - Módulo de perda G'' para pastas de cimento preparadas sem aditivo e com 0,5%, 0,8% e 1,5% dos aditivos PCE1 e PCE3.

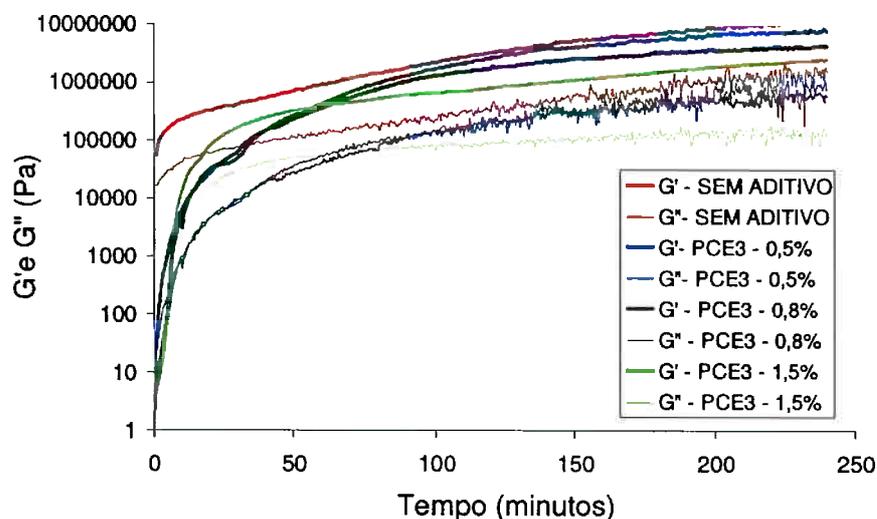


Gráfico 19 - Módulo de perda G'' para pastas de cimento preparadas sem aditivo e com 0,5%, 0,8% e 1,5% dos aditivos PCE1 e PCE3. Detalhe dos primeiros 50 minutos do ensaio oscilatório.

No Gráfico 20, são apresentados os valores da tangente do ângulo de fase $\tan(\delta)$ e no Gráfico 21 o detalhe deste valor nos primeiros 140 minutos de ensaio.

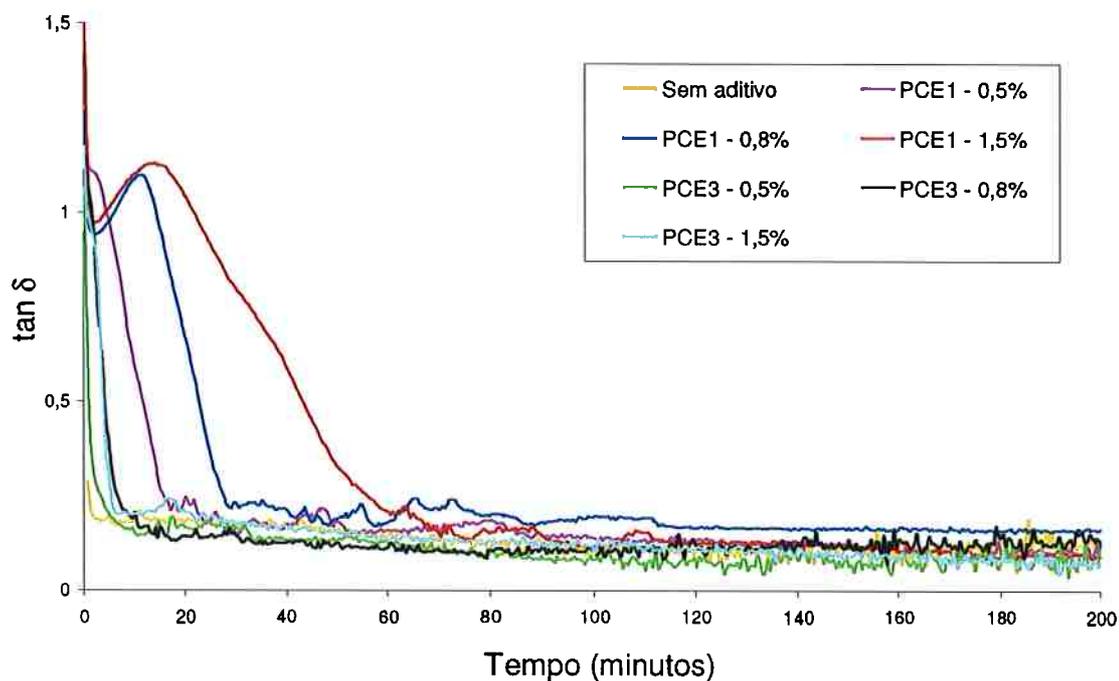


Gráfico 20– Tangente do ângulo de fase δ nas pastas de cimento preparadas com e sem aditivo.

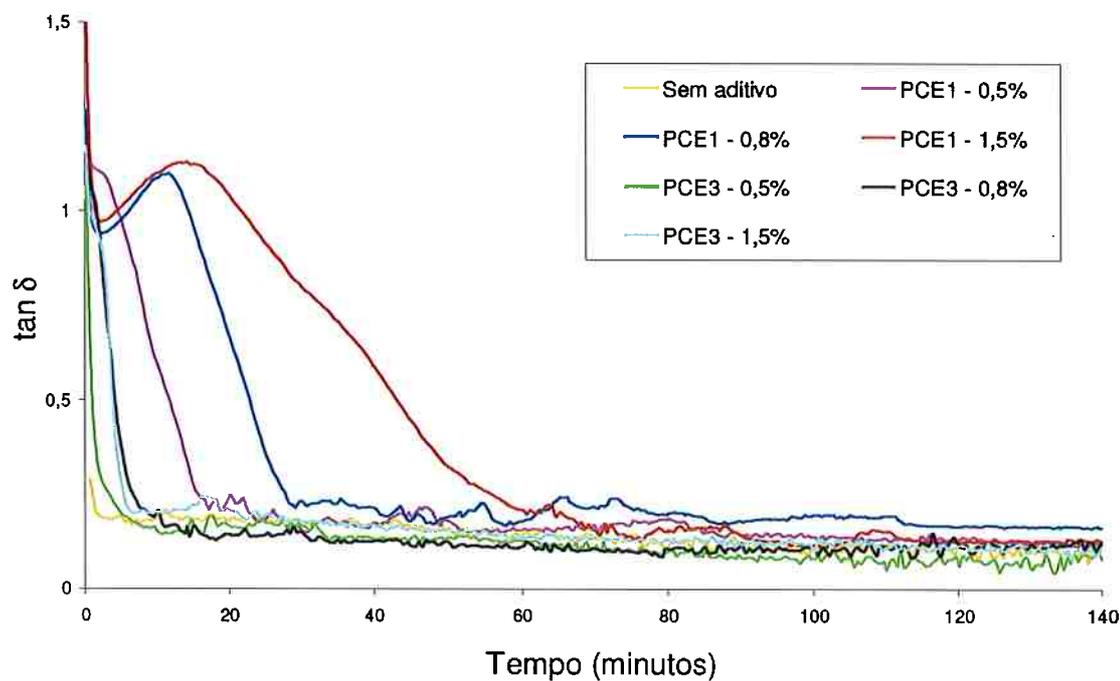


Gráfico 21 – Tangente do ângulo de fase δ primeiros 140 minutos de ensaio.

Na Figura 15 são apresentados os valores de G' em função do número de moléculas de aditivo/ m^2 de cimento para diferentes tempos de ensaio. Observa-se que em todos os tempos selecionados, quando presentes igual quantidade de moléculas dos

aditivos PCE 1 e PCE 3, menores graus de consolidação são obtidos em presença do PCE1.

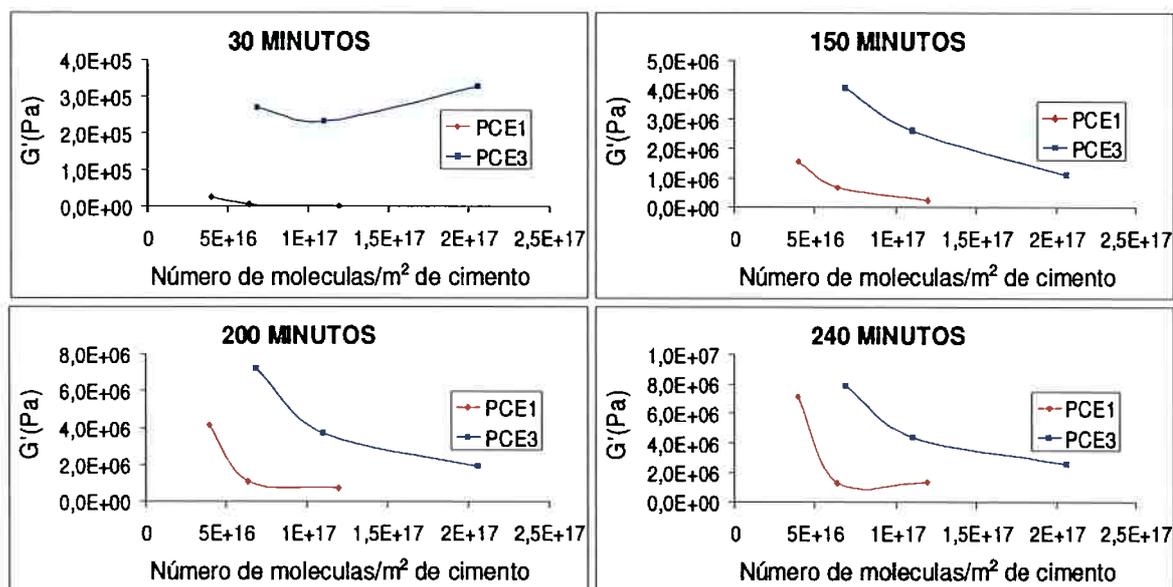


Figura 15 – G' em função do número de moléculas/m² de cimento em diferentes tempos de ensaio

Discussão e Análise de Resultados

Como pode ser observado no Gráfico 16, o módulo de armazenamento da pasta sem aditivo apresenta, nos primeiros 10 minutos de hidratação, um rápido aumento a partir de um valor mínimo. Devido ao procedimento de preparação da amostra, onde são aplicadas taxas de cisalhamento superiores à deformação crítica do material, acontece o rompimento da estrutura e, no momento inicial do ensaio o valor de G' é mínimo. Devido aos fenômenos de superfície atuantes no sistema, onde as forças de atração superam as de repulsão, durante esses primeiros minutos de ensaio, as partículas aglomeram-se novamente, tendo como consequência a consolidação do sistema e o aumento de G' .

Em prosseguimento, observa-se que a taxa de crescimento de G' diminui, apresentando um aumento linear que se mantém constante até o final do ensaio após 4 horas, indicando que durante este período a taxa de consolidação avança lentamente.

Nas pastas de cimento preparadas com os dois polycarboxilatos, o valor de G' inicial é muito menor do que na pasta preparada sem aditivo. Este fenômeno é consequência da estabilização estérica gerada pelos aditivos, que as mantêm mais dispersas no momento do início do ensaio do que na pasta pura.

Como pode ser observado no Gráfico 17 a magnitude na qual o aditivo diminui o valor inicial de G' depende tanto da dosagem, quanto do tipo de aditivo utilizado. Em relação à dosagem, quanto maior, menor é o valor inicial de G' obtido. Pode-se observar, que para igual dosagem, o aditivo PCE1, gera uma estrutura mais dispersa e como consequência, valores de G' menores do que o aditivo PCE3.

Pode ser também observado que, à medida que avança o tempo de ensaio, a diferença entre os valores de G' obtidos com a pasta pura e as preparadas com o aditivo diminui, devido a um aumento significativo deste valor durante os primeiros 20 a 70 minutos do ensaio, dependendo do aditivo e da dosagem utilizada, indicando uma rápida re-aglomeração das partículas durante esse intervalo.

Os menores valores de G' obtidos com o aditivo PCE1 são devidos ao maior efeito de estabilização estérica gerada pelas cadeias laterais maiores deste aditivo. Os resultados obtidos indicam que devido ao maior comprimento das cadeias laterais do aditivo PCE1, o estado de dispersão inicial é superior (G' inicial) e a velocidade de re-aglomeração das partículas é inferior (G' final) à das pastas preparadas com o aditivo PCE3, evidenciando a influência do tamanho das cadeias laterais na capacidade dispersante do polycarboxilato. No Gráfico 20 é observado que, para igual dosagem, quando utilizado o PCE1, o valor de $\tan(\delta)$ diminui menos rapidamente do que quando utilizado o PCE3, ratificando-se o observado na análise anterior.

Segundo Nachbaur et al. (2001) quando $G' \gg G''$ o material viscoelástico se comporta mais como um sólido do que como um fluido; no caso contrário o material se comporta mais como um fluido. No Gráfico 18 e no Gráfico 19 onde são apresentadas em conjunto as curvas de G' e G'' é observado que no caso da pasta pura, G' é superior a G'' desde os primeiros minutos de ensaio; por outro lado,

quando utilizado o policarboxilato, somente após 10 minutos aproximadamente, G' começa a apresentar valores superiores aos apresentados por G'' . Isto indica que a pasta pura é um material viscoelástico que se comporta mais como um sólido do que como um fluido, mesmo logo após a mistura; já no caso da utilização de policarboxilato, a sua capacidade dispersante faz com que nenhum dos comportamentos predomine durante os primeiros minutos de ensaio.

3.3.2. Calor de Hidratação

O ensaio foi realizado com a finalidade de se verificar a influência do aditivo utilizado e da sua dosagem na taxa de reação de pastas de cimento preparadas com a mesma relação água/cimento.

Descrição da Técnica

Neste trabalho foi utilizada a calorimetria de condução isotérmica onde o calor liberado na hidratação do cimento é quantificado por meio da medida da diferença de temperatura entre a amostra e o banho em que se encontra, cuja temperatura é mantida constante, dando como resultado do ensaio o fluxo de calor ou taxa de liberação de calor, em watts, ao longo do tempo, e o calor total liberado calculado em joules.

Procedimento Experimental

Foi utilizado um calorímetro de condução isotérmica Thermometric TAM AIR de oito canais, com sistema informatizado de aquisição de dados, onde a liberação de calor foi monitorada durante 72 horas.

Os ensaios foram realizados em pastas preparadas com relação água/cimento 0,34, sem aditivo e com aditivos nas dosagens de 0,4%; 0,5%; 0,7%; 0,8%, 1,0% e 1,5%. Para a preparação das pastas, a água foi colocada num recipiente e o cimento pulverizado aos poucos, num tempo de 1 minuto. A mistura foi feita manualmente, durante 2 minutos, tempo após o qual, as pastas foram colocadas no compartimento de ensaio. No preparo da pasta com aditivo a adição foi feita à água de

amassamento. Sendo a mistura manual, há perda do calor inicial, o que afeta o fluxo de calor registrado como primeiro pico.

Os valores de taxa de liberação de calor e calor total liberado, gerados no equipamento, foram recalculados em função do teor de cimento de cada uma das pastas e traçadas as curvas de fluxo de calor por kg (W/kg) de cimento, e o calor total liberado por kg de cimento (J/kg) em função do tempo

Resultados Obtidos

A curva de fluxo de calor está ilustrada na Figura 16 onde se observa o critério de interpretação desse resultado. O primeiro pico de liberação de calor corresponde ao início de dissolução das partículas de cimento e neutralização das cargas eletrostáticas superficiais. O patamar que se segue é o período de indução durante o qual a taxa de dissolução diminui, e se dá a formação dos núcleos de precipitação dos hidratos, C-S-H, etringita e Portlandita.

Para cada uma das pastas ensaiadas, foi determinado o momento de início e de duração do período de indução, a partir das interseções do trecho horizontal com a reta traçada no período de pré-indução e a reta obtida por extrapolação da linha de regressão da curva ascendente do período de aceleração.

Durante o período de aceleração o calor liberado atinge um máximo, após o qual a reação entra em desaceleração. Foi verificado o tempo em que foi atingida a máxima taxa de liberação de calor (pico máximo) e calculado o coeficiente de inclinação da reta traçada no período de aceleração, parâmetro diretamente relacionado à reatividade do cimento.

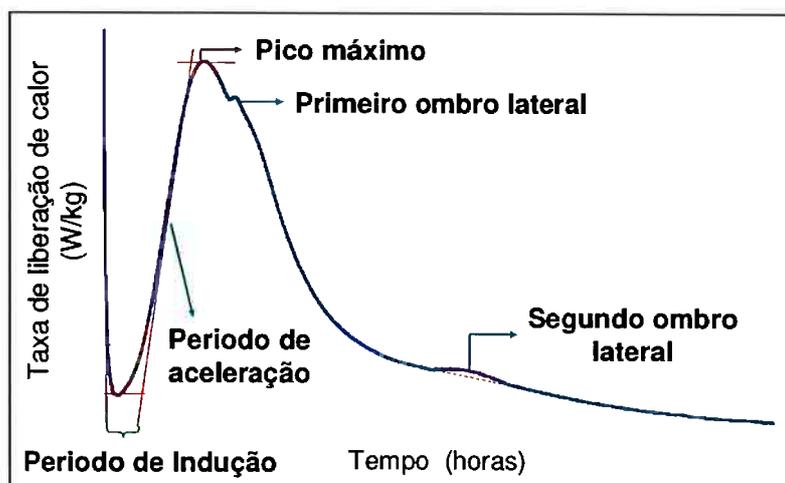


Figura 16 – Representação esquemática da curva de calor de hidratação e critérios para interpretação dos resultados.

Com a finalidade de se visualizar a influência de cada um dos aditivos na cinética da reação, no Gráfico 22 e Gráfico 23 estão apresentadas as curvas de calor de hidratação das pastas de cimento preparadas com as diferentes dosagens dos aditivos PCE 1 e PCE 3 incluindo nos dois gráficos a curva referente à pasta de cimento sem aditivo, e no Gráfico 24 o conjunto dessas curvas. Os dados obtidos segundo o critério citado, de interpretação dos resultados, estão reunidos na Tabela 11.

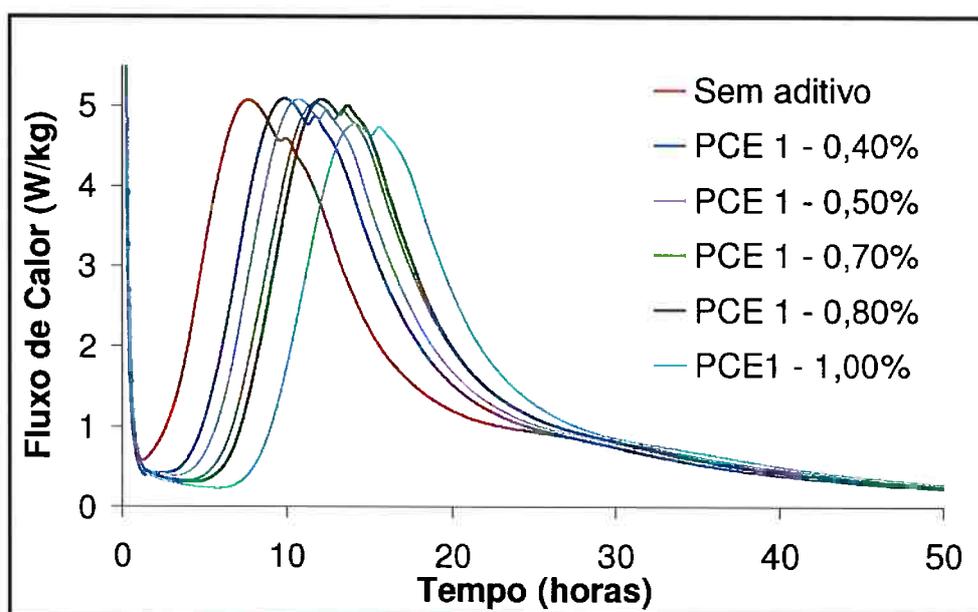


Gráfico 22 – Curvas comparativas de calor liberado na hidratação de pastas de cimento preparadas sem e com aditivo PCE 1 em diferentes dosagens.

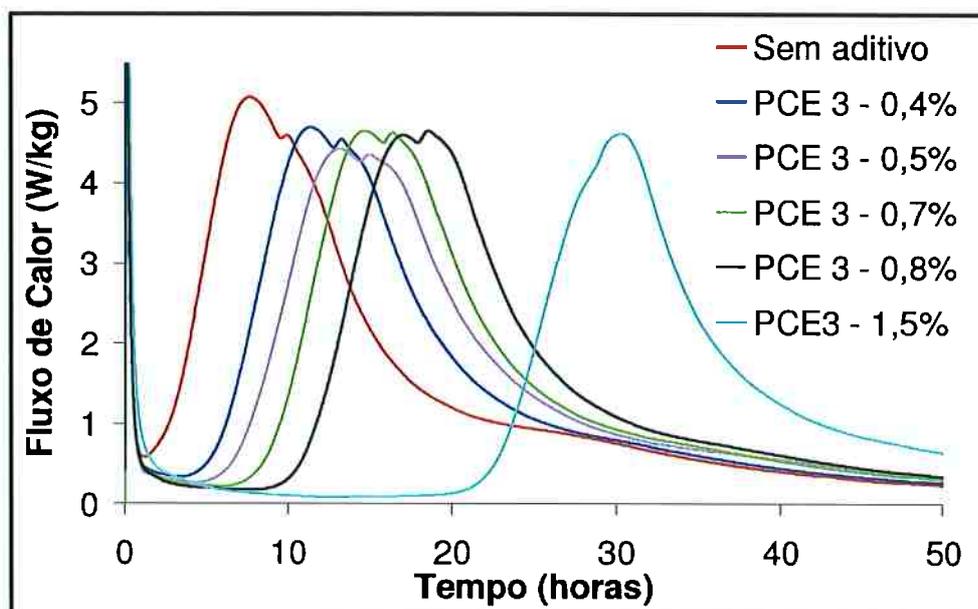


Gráfico 23 - Curvas comparativas de calor liberado na hidratação de pastas de cimento preparadas sem e com aditivo PCE 3 em diferentes dosagens.

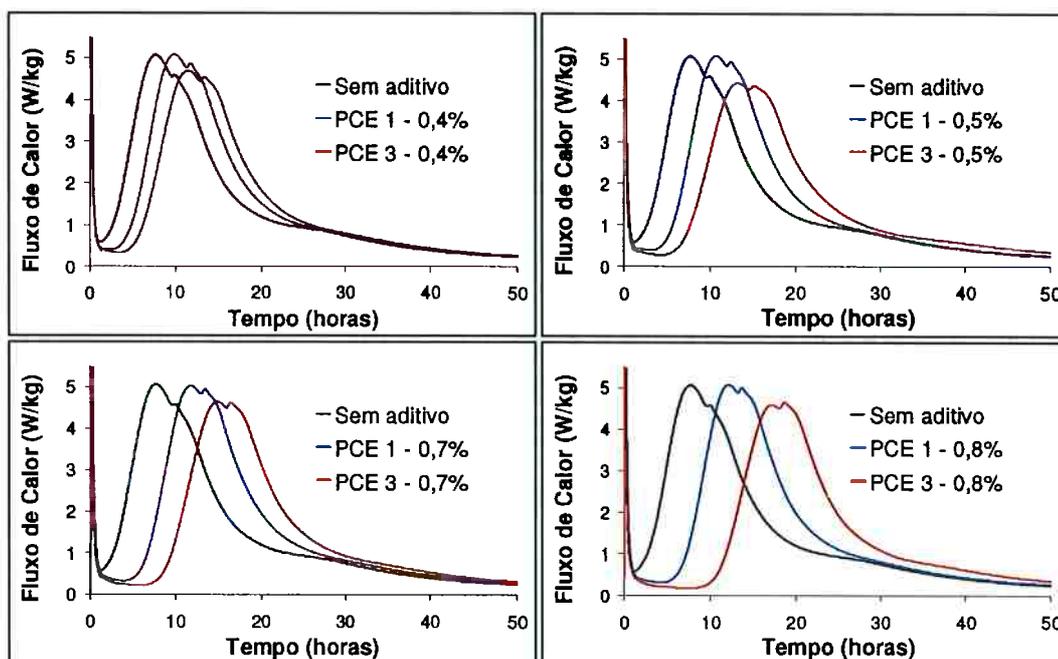


Gráfico 24 – Comparativo entre as curvas de calor de hidratação obtidas para uma mesma dosagem.

No Gráfico 25 são apresentadas as curvas de calor de hidratação do aditivo PCE 1 utilizado numa dosagem de 1,00% e do PCE 3 numa dosagem de 0,6%. Levando em consideração a massa molecular de cada um dos aditivos, as dosagens acima

são equivalentes em relação ao número de moléculas e à quantidade e densidade de carga aniônica.

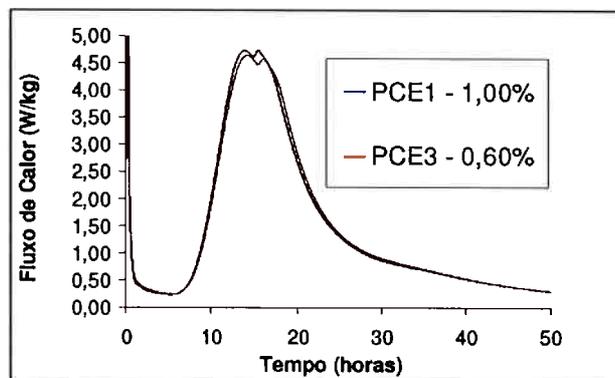


Gráfico 25 – Curvas de calor de hidratação de pastas de cimento preparadas com 1,00% do aditivo PCE1 e 0,60% do aditivo PCE 3, dosagens equivalentes em relação ao número de moléculas e à densidade de carga aniônica

Tabela 11 - Parâmetros obtidos a partir das curvas de calor de hidratação.

Aditivo	% aditivo	Duração período de indução (horas)	Coefficiente de inclinação da reta traçada no período de aceleração	Momento da máxima liberação de calor (horas)	Taxa máxima de liberação de calor (W/kg)	Momento de formação do primeiro ombro lateral (horas)	Calor liberado na formação do primeiro ombro lateral (W/kg)	Intervalo de tempo entre o pico máximo e o primeiro ombro lateral	Intervalo de formação do segundo ombro
-	0,0%	2:12	1,02	7:40	5,07	9:55	4,59	2:15	Entre 24 e 36 horas
PCE-1	0,4%	4:12	1,07	9:52	5,09	11:47	4,87	1:55	Não identificável
	0,5%	4:54	1,07	10:43	5,08	12:27	4,94	1:44	Não identificável
	0,7%	5:51	1,05	11:46	5,03	13:24	4,95	1:38	Não identificável
	0,8%	6:15	1,04	12:10	5,08	13:43	5,01	1:33	Não identificável
	1,0%	8:00	0,92	14:15	4,76	15:45	4,72	1:30	Não identificável
PCE-3	0,4%	5:12	0,90	11:27	4,70	13:22	4,54	01:55	Não identificável
	0,5%	6:30	0,79	13:14	4,43	15:07	4,36	01:53	Muito sutil entre 32 e 42 horas
	0,7%	8:23	0,88	14:49	4,65	16:29	4,63	01:40	Muito sutil entre 32 e 40 horas
	0,8%	10:36	0,88	17:09	4,60	18:40	4,65	01:31	Muito sutil entre 32 e 40 horas
	1,50%	21:00	0,72	30:21	6,61	28:23	4,07	1:58	Não identificável

Comparativamente à pasta sem aditivo, como pode ser observado tanto nas curvas de calor de hidratação, quanto na

Tabela 11, ambos os aditivos aumentam o tempo de indução, retardando a evolução da reação de hidratação, tanto mais quanto maior a dosagem do aditivo. Se comparados em relação à mesma dosagem observa-se que o aditivo PCE 1 não altera significativamente o valor da taxa de liberação de calor, nem o coeficiente de inclinação da reta traçada no período de aceleração, indicando não interferir nas reações dessa etapa, mas acelerando ligeiramente a retomada da formação da

etringita. A formação do monossulfoaluminato para a pasta de cimento deu-se entre 24 e 36 horas, e entre 32 e 42 horas para o PCE 3, não sendo perceptível nas pastas com aditivo PCE 1. A pasta com o aditivo PCE 3, apresenta taxa de reação ligeiramente menor, resultando num pico de aceleração-desaceleração menos intenso.

No Gráfico 26 e no Gráfico 27 estão apresentadas as curvas de calor acumulado liberado para as pastas sem aditivo e com os aditivos, em diferentes dosagens, durante o período de evolução das reações de hidratação, (a) considerando e (b) sem considerar o período de pré-indução e indução. Na

Tabela 12 estão apresentados os valores de calor total liberado no período de aceleração e desaceleração assim como após 72 horas de ensaio para cada uma das pastas.

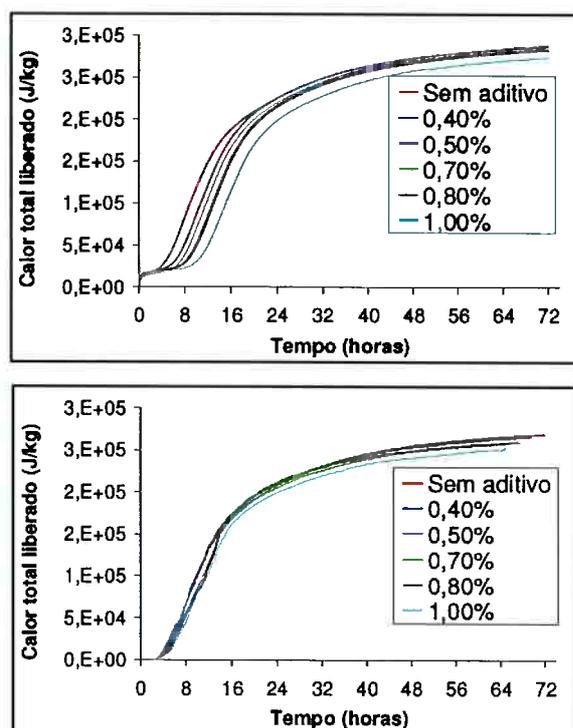


Gráfico 26 – Curvas de calor acumulado liberado, obtidas com as pastas de cimento preparadas com o aditivo PCE 1 em comparação com a pasta preparada sem aditivo: (a) incluindo o período de pré-indução e indução e (b) considerando apenas o período de aceleração e desaceleração.

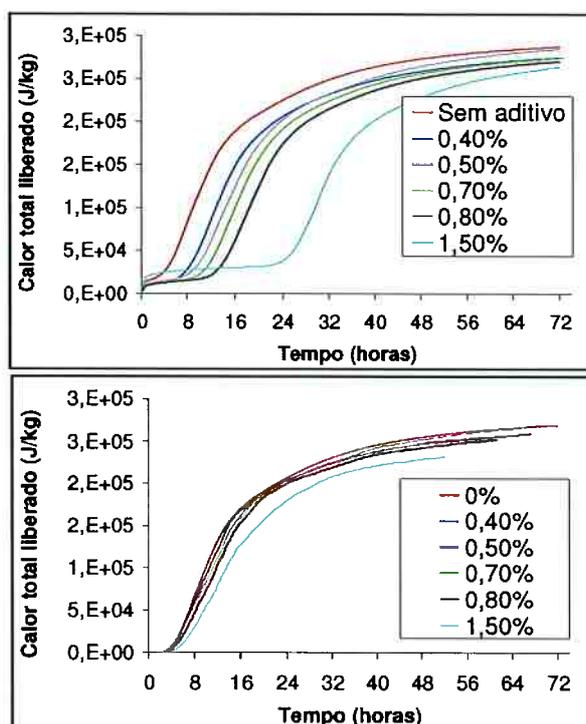


Gráfico 27- Curvas de calor acumulado liberado obtidas com as pastas de cimento preparadas com o aditivo PCE 3 em comparação com a pasta preparada sem aditivo: (a) incluindo o período de pré-indução e indução e (b) considerando apenas o período de aceleração e desaceleração.

Tabela 12 - Calor total de hidratação liberado no período de evolução das reações e após 72 horas por cada uma das pastas de cimento com e sem aditivo, em diferentes dosagens.

Aditivo	Dosagem	Calor liberado	Calor total
		total no período de aceleração e desaceleração (J/g)	liberado após 72 horas (J/g)
Sem aditivo	Sem aditivo	269	287
PCE 1	0,4%	264	287
	0,5%	264	285
	0,7%	267	289
	0,8%	259	283
	1,0%	251	274
PCE 3	0,4%	259	275
	0,5%	266	285
	0,7%	256	275
	0,8%	252	270
	1,50%	231	263

Alem dos ensaios de calor de hidratação, foram determinados os tempos de pega de cada uma das pastas em estudo. Na Tabela 13 são apresentados os resultados de início e fim de pega, obtidos com cada uma das pastas. A partir desses valores é possível se observar, novamente, o efeito retardador dos aditivos em estudo.

Tabela 13 – Tempos de pega de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens dos aditivos PCE 1 e PCE 3

Aditivo	Dosagem	Início de Pega (horas:min)	Aumento do tempo de início de pega (horas:min)	Fim de Pega (horas:min)	Tempo entre o início e o fim de pega (horas:min)
Sem aditivo	0,00%	03:20	-	04:30	01:10
PCE 1	0,40%	04:50	01:30	07:00	02:10
	0,50%	05:20	02:00	07:10	01:50
	0,70%	06:10	02:50	07:50	01:40
	0,80%	06:20	03:00	08:10	01:50
PCE 3	0,40%	06:00	02:40	08:00	02:00
	0,50%	06:30	03:10	09:30	03:00
	0,70%	07:10	03:50	11:40	04:30
	0,80%	07:20	04:00	12:10	04:50

Da mesma forma, como os aditivos incrementam o período de indução, retardam também o início da pega. O retardo verificado foi maior quanto maior a dosagem do aditivo e quando utilizado o PCE 3, entretanto, o retardo é menor do que o aumento do período de indução, verificado nos ensaios de calor de hidratação.

O tempo transcorrido entre o início e o fim de pega aumenta também devido à utilização dos aditivos. No caso do PCE 1, onde não houve variação na inclinação da reta traçada no período de aceleração, nem na intensidade do pico principal, era de se esperar que não houvesse aumento entre o tempo de início e fim de pega como consequência da utilização do aditivo, porem, foi verificado um aumento que variou entre 1 hora e 40 minutos e 2 horas. Já no caso do PCE 3 este valor chegou a ser de quase 5 horas, no caso da maior dosagem utilizada. O resultado é coerente com o calor de hidratação, onde, como consequência da utilização do PCE 3 houve diminuição da intensidade do pico principal, assim como diminuição da inclinação da reta traçada no período de aceleração.

Discussão e Análise de resultados

O principal efeito de retardo do aditivo PCE 1 consiste no aumento do período de indução, sendo maior, quanto maior a sua dosagem, refletindo-se no momento no qual se dá o pico principal de liberação de calor, mas sem influenciar significativamente o período de aceleração, indicando não interferir nas reações de hidratação que acontecem nesse período. Sendo assim, é de se esperar que o tipo e quantidade de produtos hidratados formados sejam os mesmos de uma pasta de cimento sem aditivo.

O aditivo PCE 3, com a mesma densidade de cadeias laterais do aditivo PCE 1, porém, com comprimento menor, além de aumentar o período de indução, em maior proporção do que o PCE 1, interfere também nas reações que acontecem no período de aceleração, diminuindo o calor de reação, o que gera, adicionalmente, aumento de até uma hora no momento de formação do pico principal.

Durante a aceleração das reações a concentração de sulfato é muito baixa, devido à adsorção na superfície do C-S-H. Terminada essa etapa, no ponto máximo da curva de aceleração-deceleração, o sulfato é liberado, reiniciando a precipitação da etringita, cujo calor desta reação é identificado pelo primeiro ombro lateral. A solução contém íons aluminato disponíveis que transformam a etringita em monossulfatoaluminato de cálcio, formando o segundo ombro lateral (TAYLOR, 1998; BULLARD et al., 2011).

A diminuição no intervalo de tempo entre o pico máximo de liberação de calor e o primeiro ombro lateral, assim como o aumento da sua intensidade em presença do PCE 1, indicados na

Tabela 11, pode ser explicado pelo aumento da solubilidade do C_3A e do sulfato, ou seja, pelo aumento da concentração de íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} , conforme observado por Rößler e Sowidnich (2011) e Jansen et al. (2011), por ensaios de condutividade. Durante as setenta e duas horas não foi observado o segundo ombro. Devido ao retardo das reações ele pode ter-se dado após o tempo de duração do ensaio.

A influência da estrutura molecular do aditivo na taxa de reação e especificamente do comprimento das cadeias laterais, está diretamente relacionada com a sua massa molecular. O aditivo PCE 3 possui massa molecular inferior à do PCE 1, e sendo adicionado na mesma dosagem, a quantidade de carga aniônica total é maior, gerando um retardo mais acentuado. Por outro lado, quando utilizados em dosagens equivalentes em relação ao número de moléculas e densidade de carga aniônica, conforme ilustrado no Gráfico 25, as curvas de calor de hidratação obtidas são muito similares na duração do período de indução e na inclinação da reta traçada no período de aceleração, com apenas uma pequena diferença na intensidade do pico principal

3.3.3. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

Descrição da Técnica

Técnica que permite analisar o desenvolvimento da hidratação de pastas de cimento por quantificação dos produtos hidratados formados por meio da medição da variação da massa da amostra quando submetida a uma programação controlada de temperatura.

Finalidade do Ensaio

O ensaio foi realizado com a finalidade de se avaliar a influência de aditivos à base de policarboxilato e sua estrutura molecular no tipo e quantidade de hidratos formados ao longo do tempo.

Procedimento experimental

Foram preparadas pastas de cimento de relação água/cimento de 0,34 e dosagens de 0,0%; 0,5%; 0,6%; 0,7% e 1,0% do aditivo PCE 1 e 0,0%; 0,5%; 0,6%; 0,7% e 1,5% do PCE 3. Para preparação das pastas o cimento foi colocado aos poucos na água num tempo de 1 minuto, tempo após o qual foi feita uma mistura manual durante 2 minutos. Quando utilizado aditivo, o mesmo foi colocado junto com a água de amassamento.

Com a finalidade de se avaliar a influência do aditivo no tipo e quantidade de hidratos formados ao longo do tempo, a hidratação das pastas preparadas foi

interrompida após 2:27 horas (correspondente ao momento de início do período de aceleração da pasta preparada sem aditivo determinado por meio de ensaios de calor de hidratação), 7:40 horas (correspondente ao momento da máxima liberação de calor da pasta preparada sem aditivo determinado por meio de ensaios de calor de hidratação) e após 1, 7 e 28 dias. A hidratação foi interrompida por meio de imersão das pastas em nitrogênio líquido para posterior liofilização durante 16 horas com a finalidade de se retirar a água livre presente na amostra no estado sólido.

Após a liofilização as amostras foram submetidas a moagem e homogeneização em almofariz cerâmico e peneiradas em peneiras com abertura de 150 μm e 75 μm , sendo que para realização dos ensaios foi utilizada a fração passante pela peneira de 150 μm e retida na peneira de 75 μm .

Para realização do ensaio foi utilizada uma termobalança analítica modelo STA 409 PG da Netzsch utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000 °C em ambiente de nitrogênio com taxa de 60 ml/min. As amostras previamente preparadas foram acondicionadas em cadinho de alumina, pesadas em balança analítica e posicionadas no forno da termobalança e os dados coletados automaticamente pelo computador que controla o equipamento.

Resultados Obtidos

As reações de transformação que ocorrem ao longo do ensaio são de desidratação dos hidratos formados e de volatilização de CO₂, cada um dos quais corresponde a uma etapa de perda de massa nas curvas TG, em uma determinada faixa de temperatura. A partir da primeira derivada das curvas TG é possível se caracterizar melhor a faixa de temperatura na qual acontece a perda de massa e identificar o composto relativo à mesma já que cada um deles possui uma temperatura de pico típica. Segundo Taylor (1997) numa pasta de cimento Portland curada durante 14 meses a perda de massa entre 425 e 550°C corresponde à decomposição da Portlandita, perdas acima de 550°C correspondem em parte à liberação de CO₂ presente por previa carbonatação da amostra ou presença de filler calcário no cimento e em parte aos últimos estágios da decomposição do C-S-H. As perdas observadas antes do pico da Portlandita correspondem à decomposição do C-S-H

(115° a 125°), da gipsita (145° a 165°) e das fases aluminato hidratadas, etringita (135° a 140°) e monossulfoaluminato (185° a 200°).

Na análise de resultados foram identificados três ou quatro picos principais dependendo do tempo de hidratação da pasta em questão e da presença ou não de aditivo, cuja nomenclatura está indicada na Tabela 14. Os picos CE e G apresentam sobreposição, por isso, para o cálculo da perda referente a cada um foi utilizada a ferramenta da deconvolução.

Tabela 14 – Nomenclatura dos picos da DTG e compostos relacionados

Pico	Compostos relacionados
	C-S-H
CE	Aluminatos de cálcio hidratados
	Etringita
G	Sulfato de cálcio (gipsita ou hemidrato)
	Monossulfoaluminato
P	Portlandita
C	Calcita

No Gráfico 28 são apresentadas as curvas TG e DTG obtidas com as pastas de cimento preparadas com o aditivo PCE 1 e cuja hidratação foi interrompida após 2:27 horas após o contato da água com o cimento. No Gráfico 29 são apresentadas as curvas obtidas quando utilizado o aditivo PCE 3.

Observa-se menor intensidade nos picos CE e P quando utilizados os dois aditivos, indicando retardo na formação do C-S-H, da etringita e da Portlandita, tanto mais quanto maior a dosagem do aditivo. Nos dois casos, quando utilizado o aditivo, é possível se observar o pico G, associado à decomposição do sulfato de cálcio (gipsita ou hemidrato) em conjunto com monossulfoaluminato de cálcio evidenciando retardo na dissolução do sulfato por interferência do policarboxilato. Também é possível se verificar que quando utilizadas as dosagens de 0,5% e 0,6%, o retardo na formação do C-S-H e da etringita gerado pelo aditivo PCE 3 é maior do que o

gerado pelo PCE 1. Em relação à Portlandita o retardo gerado pelo PCE 3 é maior para todas as dosagens.

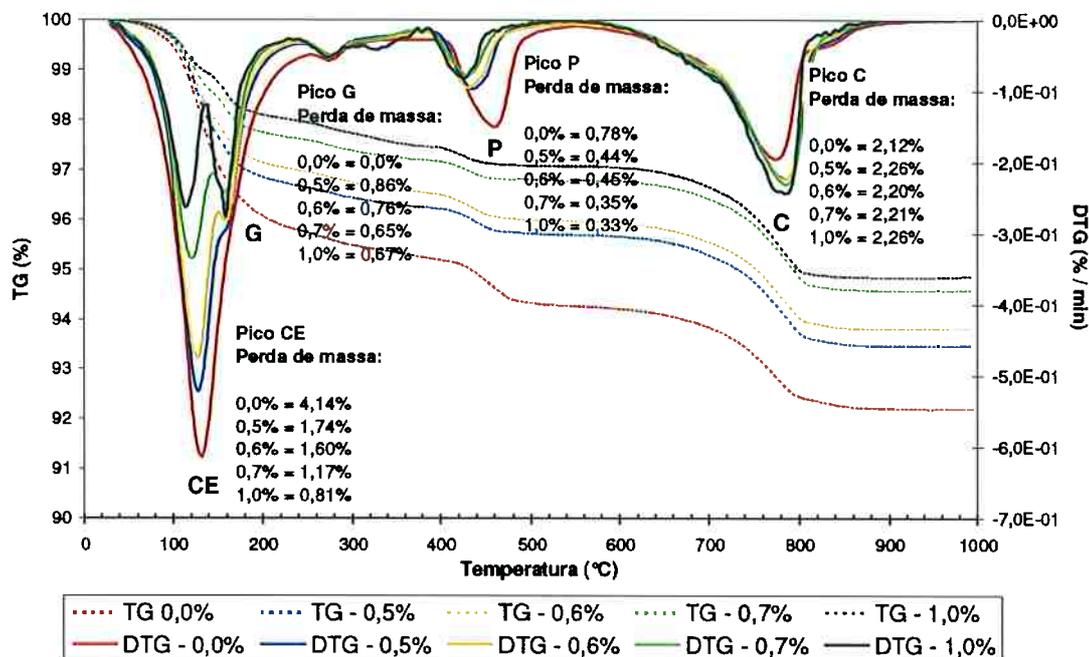


Gráfico 28 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 1 cuja hidratação foi interrompida 2:27 horas após o contato da água com o cimento.

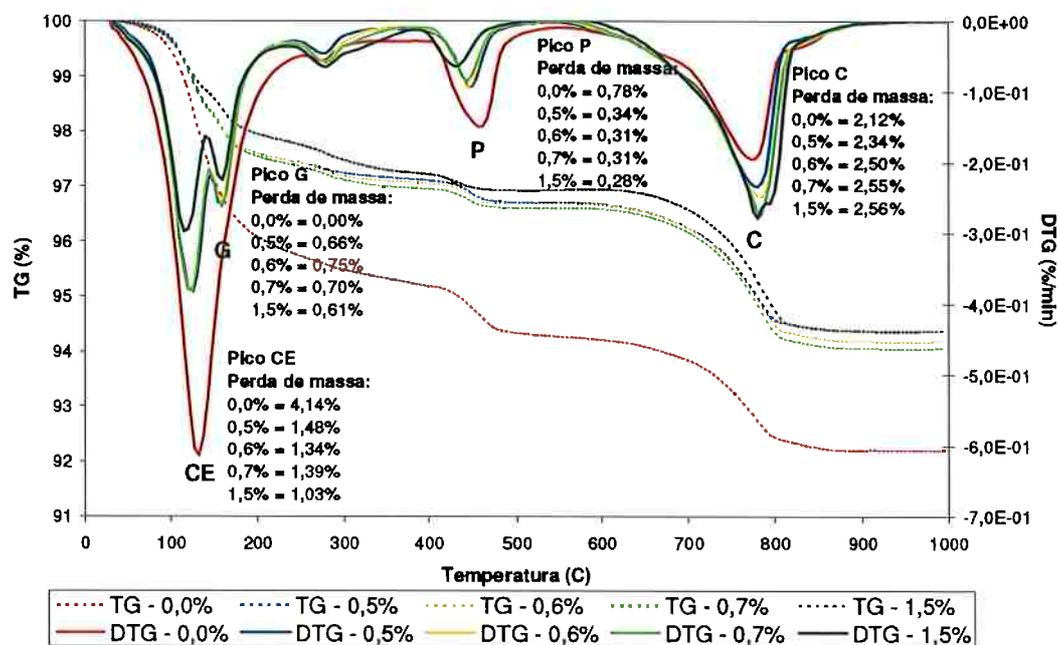


Gráfico 29 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 3 cuja hidratação foi interrompida 2:27 horas após o contato da água com o cimento.

No Gráfico 30 e no Gráfico 31 são apresentados os resultados obtidos quando a hidratação das pastas foi interrompida após 7:40 horas, nos quais, é ainda possível se verificar retardo na formação do C-S-H, da etringita e da Portlandita como consequência da utilização dos aditivos. No caso da utilização do PCE 1 o pico CE apresenta menor intensidade do que na pasta de referência para todas as dosagens empregadas, porém, quando utilizada a dosagem de 0,7% o pico foi mais intenso do que quando utilizadas dosagens menores e adicionalmente não foi verificado o pico G. O pico P apresentou menor intensidade, quanto maior a dosagem empregada.

Quando utilizado o aditivo PCE 3 houve retardo significativo na formação do C-S-H e da etringita quando utilizadas as dosagens de 0,5% e 1,5%, já no caso das dosagens de 0,6% e 0,7% a intensidade do pico CE foi apenas levemente inferior ao da pasta de referência. Em relação ao pico P o maior retardo foi gerado quando utilizada a dosagem de 1,5%.

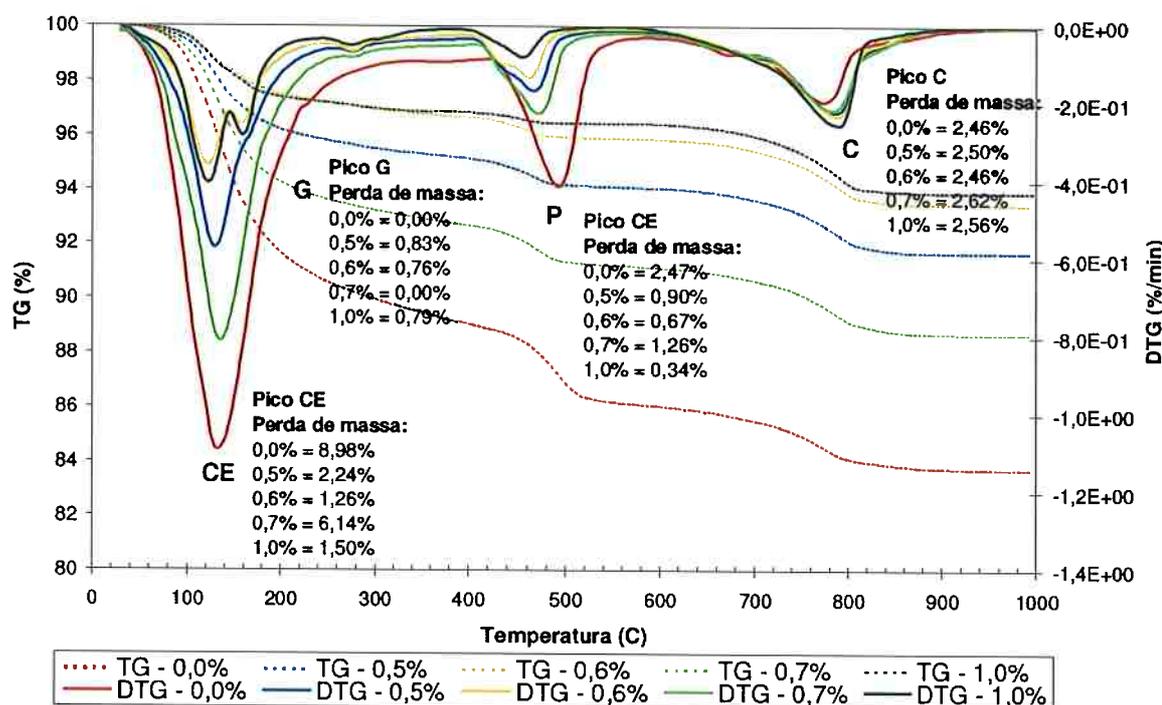


Gráfico 30 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 1 cuja hidratação foi interrompida 7:40 horas após o contato da água com o cimento

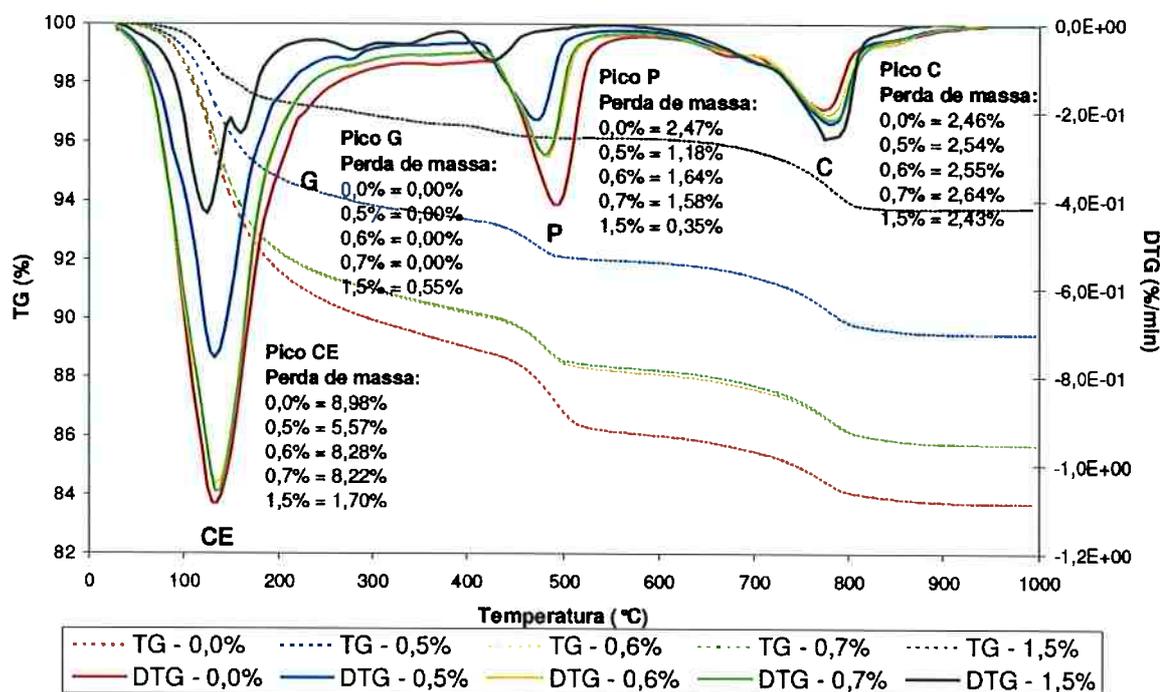


Gráfico 31 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 3 cuja hidratação foi interrompida 7:40 horas após o contato da água com o cimento.

No Gráfico 32, referente às pastas preparadas com o aditivo PCE 1 e cuja hidratação foi interrompida após 1 dia não se pode observar que nenhuma das dosagens utilizadas gerou retardo na formação do C-S-H, etringita ou Portlandita e que de forma contrária, dependendo da dosagem utilizada, em alguns casos a intensidade dos picos CE e P foi levemente inferior à da pasta de referência. No caso do aditivo PCE 3 (Gráfico 33) é possível se observar uma leve diminuição na quantidade de Portlandita formada quando utilizadas as dosagens de 0,5%; 0,6% e 0,7%. No caso da utilização da dosagem de 1,5% a quantidade de C-S-H, etringita e Portlandita formada foi significativamente inferior em relação à pasta preparada sem aditivo, indicando que após 24 horas, esta dosagem ainda apresenta influência na hidratação do cimento.

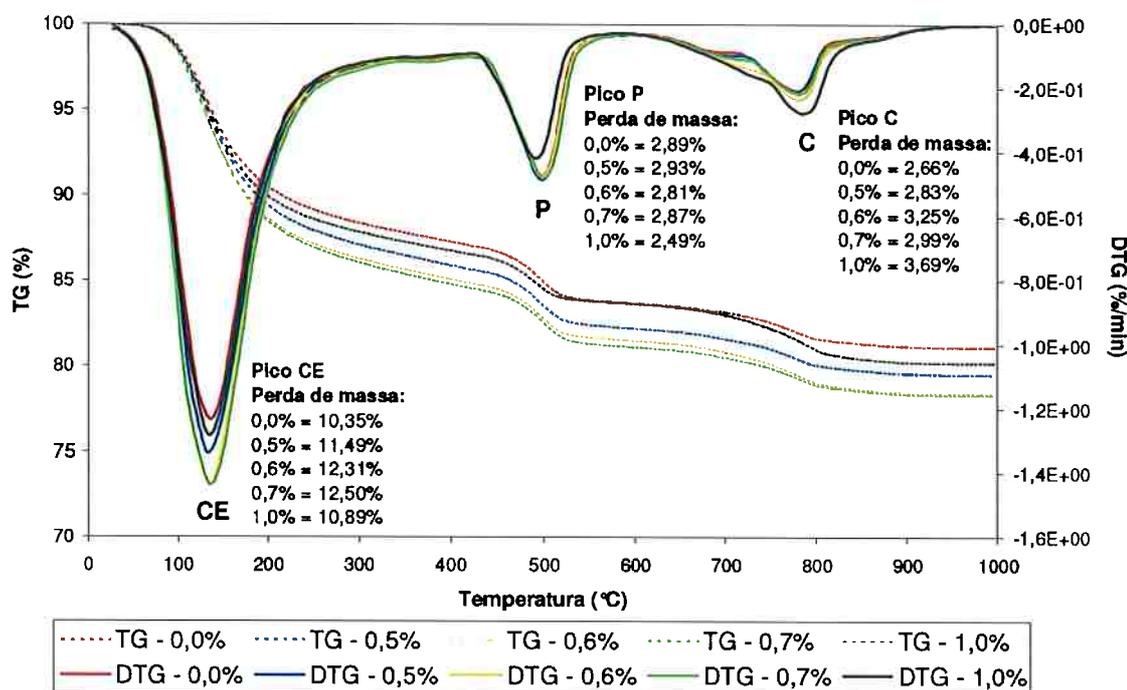


Gráfico 32 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 1 cuja hidratação foi interrompida 1 dia após o contato da água com o cimento

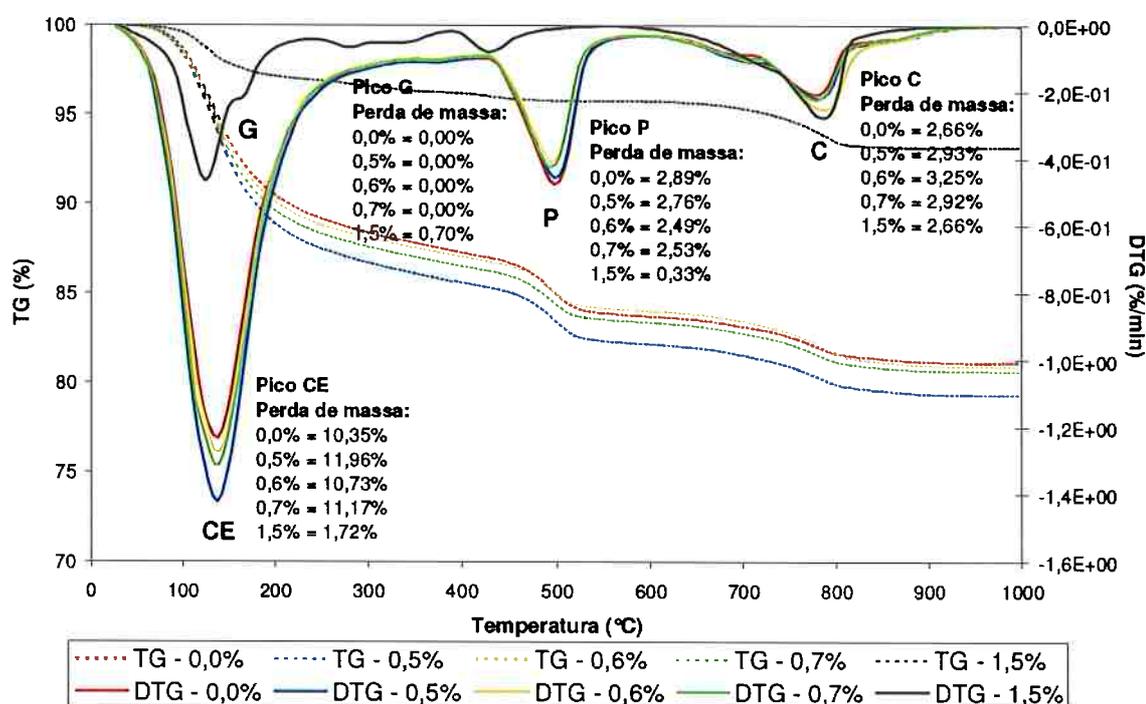


Gráfico 33 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 3 cuja hidratação foi interrompida 1 dia após o contato da água com o cimento.

A partir de 7 dias de idade não é possível se verificar diminuições significativas na quantidade de C-S-H, etringita e Portlandita formadas como consequência da utilização dos aditivos PCE 1 e PCE 3, conforme pode ser observado nos gráficos 34 a 37.

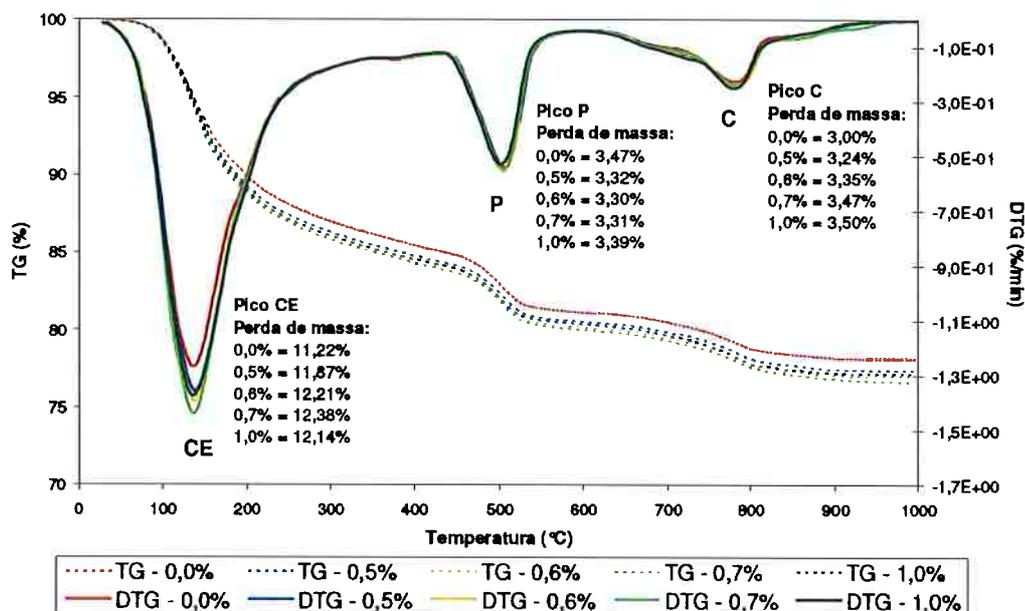


Gráfico 34 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 1 cuja hidratação foi interrompida 7 dias após o contato da água com o cimento

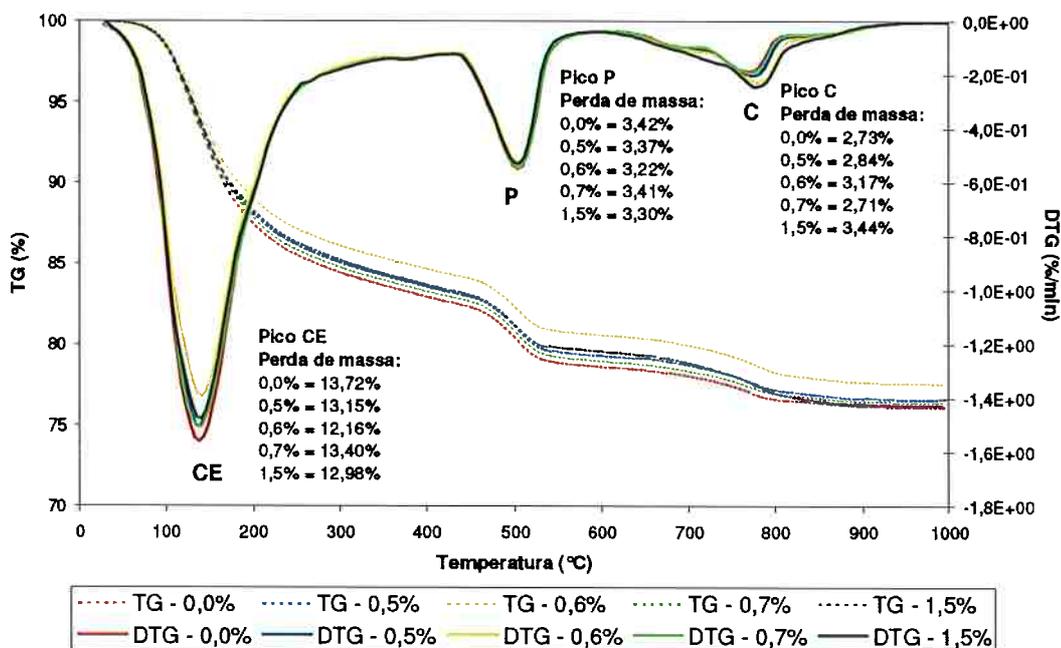


Gráfico 35 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 3 cuja hidratação foi interrompida 7 dias após o contato da água com o cimento.

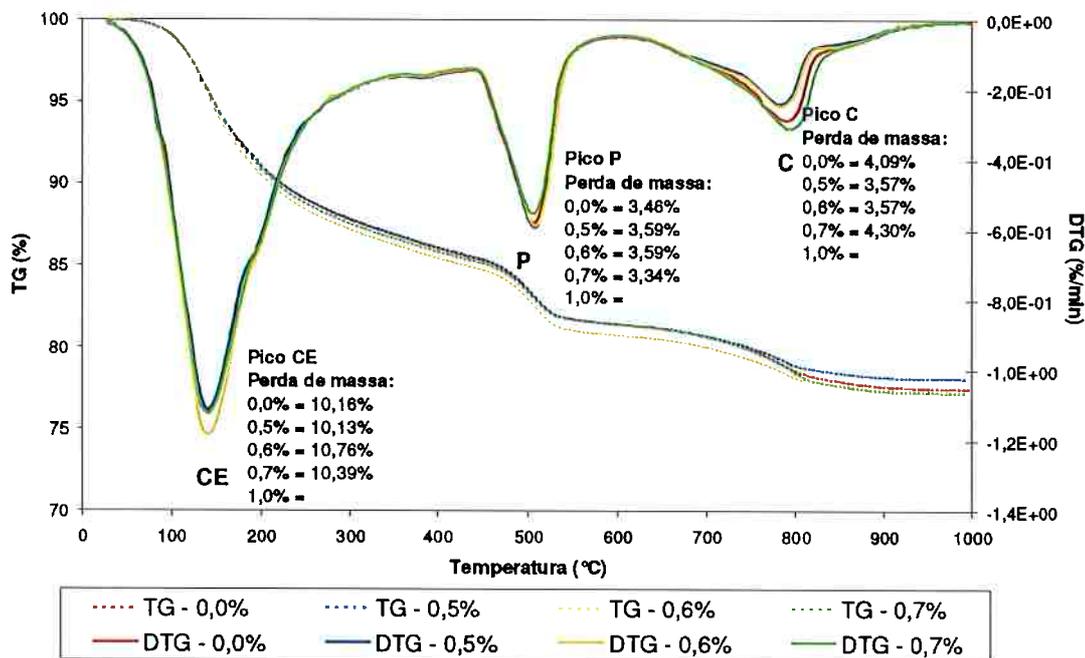


Gráfico 36 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 1 cuja hidratação foi interrompida 28 dias após o contato da água com o cimento

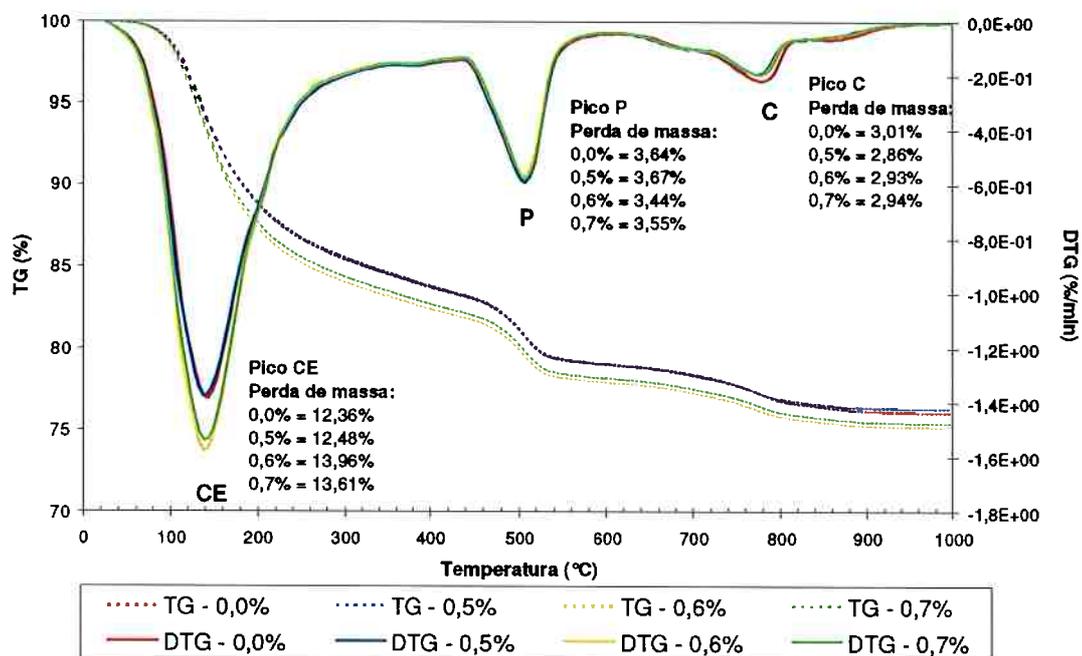


Gráfico 37 - Curvas TG e DTG de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens do aditivo PCE 3 cuja hidratação foi interrompida 28 dias após o contato da água com o cimento

Para melhor visualização da influência do aditivo na hidratação do cimento, na Figura 17 são apresentados os resultados de perda de massa total entre 30° a 380°

e o teor de Portlandita presentes em cada uma das pastas ao longo do tempo. Nos gráficos é comparado o efeito do aditivo e das diferentes dosagens utilizadas após tempos de hidratação iguais, ou seja, em momentos onde o calor liberado não é igual, pois o retardo gerado por cada um dos aditivos é diferente.

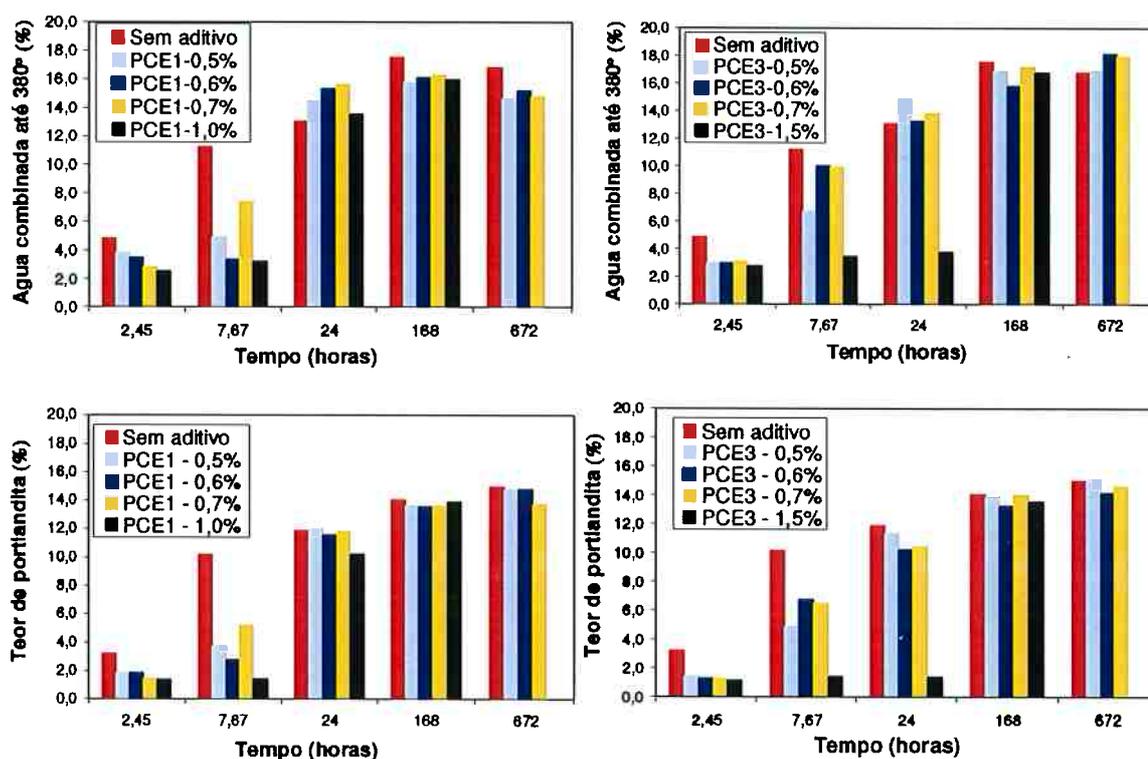


Figura 17 – Água combinada entre 30° a 380° e teor de Portlandita para todas as pastas de cimento em estudo ao longo do tempo.

Discussão e Análise de Resultados

Nas primeiras horas de hidratação os dois aditivos em estudo retardam a formação dos produtos de hidratação, tanto mais quanto maior a dosagem utilizada, já que a intensidade dos picos relativos ao C-S-H, etringita e portlandita é menor do que numa pasta sem aditivo com igual idade; porém, dependendo da idade e dosagem de aditivo é possível se verificar claramente a presença do pico de decomposição da gipsita, indicando que provavelmente o aditivo diminui a sua dissolução, assim como a dissolução das fases silicato, conforme verificado por Jansen et al., (2011).

Em alguns casos foi possível se observar que dosagens intermediárias geram menor retardo do que as dosagens extremas. Por exemplo, no caso das pastas preparadas com o aditivo PCE 1 e cuja hidratação foi interrompida após 7:40 horas, o pico CE

da pasta de cimento preparada com 0,7% foi mais intenso do que os referentes a todas as outras dosagens, incluindo as menores dosagens. De modo análogo, no caso das pastas preparadas com o aditivo PCE 3 as pastas preparadas com 0,6% e 0,7% do aditivo apresentaram um pico CE com maior intensidade do que a pasta preparada com 0,5% e 1,5%. Este fenômeno pode estar relacionado com um aumento na eficiência do cimento, consequência do estado de dispersão das partículas gerado pelo aditivo e que, provavelmente não foi alcançado quando utilizadas as dosagens menores.

Com exceção da utilização de 1,5% do aditivo PCE 3, a partir de 24 horas de hidratação, não é possível se verificar diminuições significativas na quantidade de hidratos formados quando utilizados os aditivos em estudo, verificando-se novamente que a influência dos aditivos na hidratação do cimento acontece apenas durante as primeiras horas após o contato do cimento com a água.

Em relação à estrutura molecular do aditivo os resultados de perda de massa entre 30°C e 380°C assim como os resultados de teor de portlandita formada mostram que a quantidade de hidratos formados após 2:27 e 24 horas é menor quando utilizado o PCE3, coerente com os resultados de calor de hidratação onde maiores tempos de indução foram obtidos quando utilizado este aditivo. Contudo, os resultados obtidos nas pastas cuja hidratação foi interrompida após 7:40 horas mostram maior quantidade de hidratos na pasta preparada com o PCE3.

Nos resultados de 7 e 28 dias observa-se, de forma geral, maiores perdas de água entre 30°C e 380°C quando utilizado o PCE3, porém, diferenças pequenas em relação ao teor de portlandita formado.

3.3.4. Difractometria de raios X (DRX)

Ensaio realizado com a finalidade de acompanhar a hidratação da pasta de cimento pura e de duas pastas preparadas com policarboxilato, durante as primeiras 24 horas de reação.

Descrição da Técnica

Técnica que permite a identificação da estrutura cristalina das fases presentes por meio da incidência, em diferentes ângulos θ , de um feixe de raios X e a detecção dos fótons difratados. Para cada ângulo θ de incidência dos raios X, a radiação emergente tem um comprimento de onda λ e sua intensidade, que depende da quantidade de cristais presentes, é expressa por um pico. Os picos registrados num espectro de intensidade versus ângulo 2θ constituem o difratograma, que é característico para cada espécie química.

Procedimento Experimental

Para o acompanhamento da hidratação do cimento, geralmente é interrompida a hidratação da amostra nos tempos de interesse, para posterior pulverização e coleta do difratograma no material pulverizado, porém, neste trabalho foi empregada a técnica de difratometria de raios X *in-situ*, preparando-se uma pasta de cimento submetida ao ensaio ainda no estado fresco, com coleta de difratogramas ao longo do tempo, na mesma amostra.

Os ensaios foram realizados na pasta de cimento pura e em pastas preparadas com os aditivos em estudo, todas com relação água/cimento 0,34. A aplicação desta técnica demandou varias horas de utilização do equipamento por amostra, por isso, foi selecionada apenas uma dosagem de cada um dos aditivos; 1,0% para o aditivo PCE1 e 0,6% para o PCE3, as quais são equivalentes em termos de densidade de carga aniônica/m² de cimento e apresentaram curvas de calor de hidratação análogas.

Para preparação das pastas, o cimento foi colocado aos poucos na água de amassamento, num tempo de 1 minuto, tempo após o qual foi feita uma mistura manual durante 2 minutos. O aditivo foi adicionado junto com a água de amassamento. Em seguida, a pasta foi colocada no porta-amostra de ensaio garantindo perfeito nivelamento da sua superfície em relação à borda do porta-amostra, e recoberto por um filme plástico tipo KaptonTM para evitar a perda de água

por evaporação e carbonatação. O conjunto foi fixado no difratômetro e a primeira coleta realizada 5 minutos após o contato do cimento com a água de amassamento.

As condições instrumentais para a coleta dos difratogramas é apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 – Condições instrumentais para a coleta dos difratogramas

Componente	Característica
Radiação	CuK α ($\lambda = 1,54186\text{\AA}$)
Tubo	Foco longo fino (LFF)
Voltagem do tubo	45 kV
Corrente do tubo	40 mA
Ângulo inicial (2θ)	5
Ângulo final (2θ)	53
Tempo/passo angular (s)	17,59
Passo angular (2θ)	0,013

Vinte minutos após a primeira coleta foram realizadas mais duas com intervalo também de vinte minutos entre elas. Posteriormente, foram coletados difratogramas em intervalos de 60 minutos até 23 horas e 45 minutos de hidratação.

Resultados Obtidos

Por meio desta técnica é possível somente a identificação somente dos compostos cristalinos presentes na amostra, sendo por isso analisada a evolução ao longo do tempo e a influência do policarboxilato na formação da etringita e portlandita, assim como no consumo da gipsita e do C₃S.

A Figura 18 apresenta os difratogramas da etringita no pico selecionado para a pasta de cimento pura e com cada um dos aditivos em estudo, e a Figura 19 a evolução da gipsita, consumida ao longo do tempo. Observa-se nesse período que o número de contagens relativa à intensidade do pico da etringita é maior na ordem: cimento com 1,0% de PCE1 > com 0,6% de aditivo PCE3 > sem aditivo. O pico da

gipsita não apresenta correspondência, pois não indica consumo na mesma ordem, ou seja: cimento sem aditivo > com aditivo PCE3 0,6% > com aditivo PCE1 1,0%.

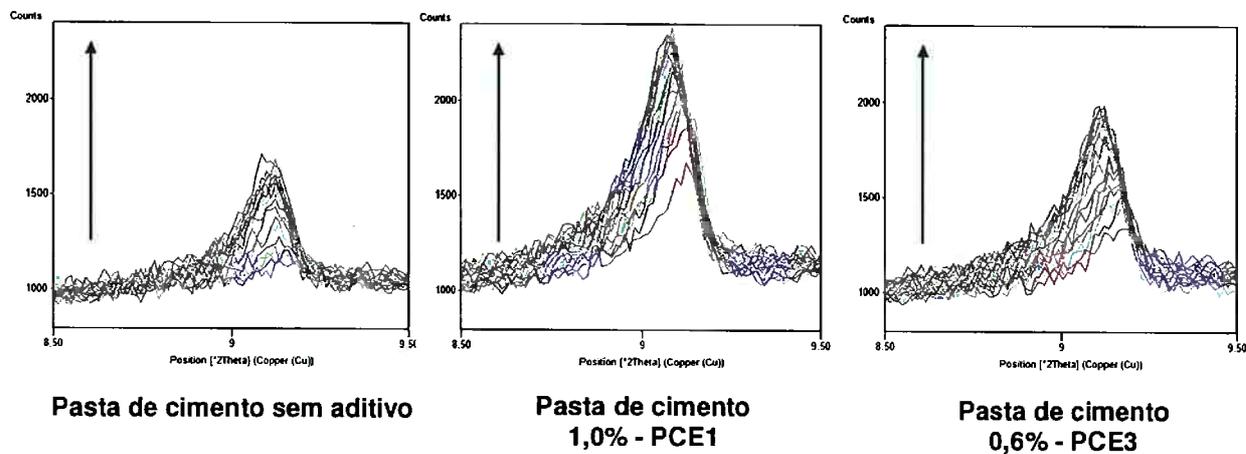


Figura 18 – Evolução do pico da etringita localizado em $2\theta = 9,1^\circ$, na pasta pura e com policarboxilato.

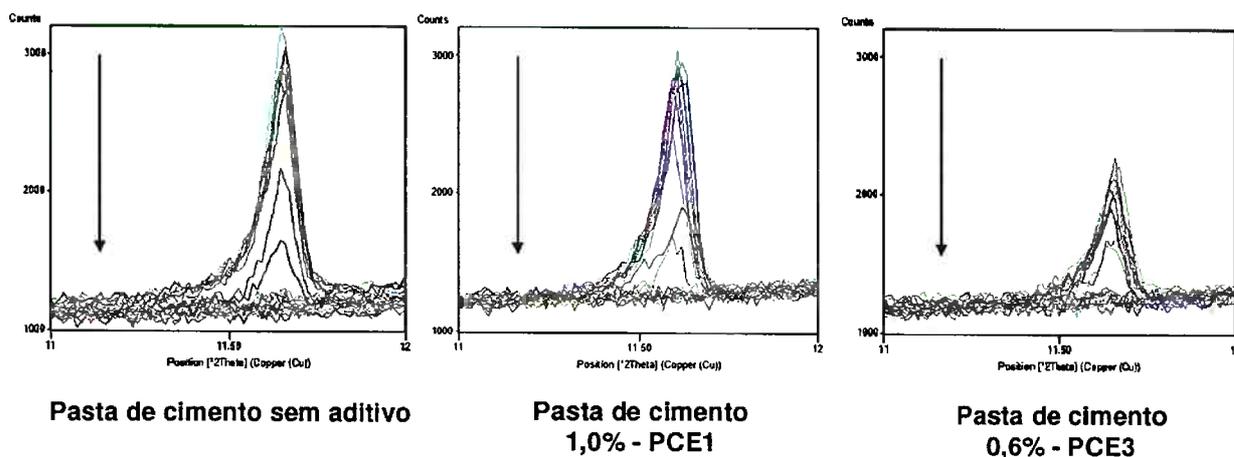


Figura 19 - Evolução do pico da gipsita localizado em $2\theta = 11,65^\circ$, na pasta pura e com policarboxilato.

A evolução da formação da Portlandita é apresentada na **Figura 20** e do consumo do C_3S na figura Figura 21.

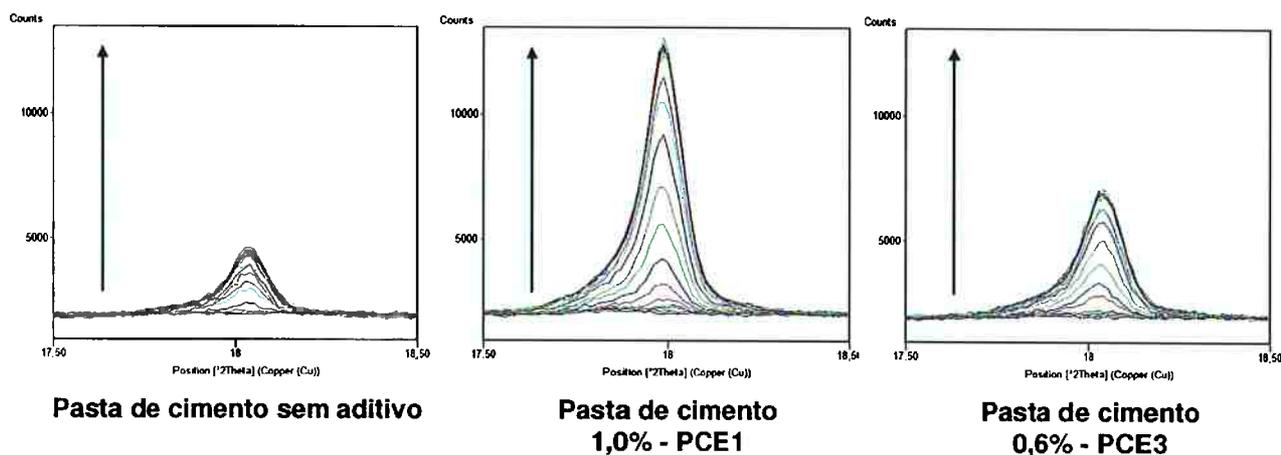


Figura 20 - Evolução do pico da Portlandita localizado em $2\theta = 18,03^\circ$, na pasta pura e com policarboxilato.

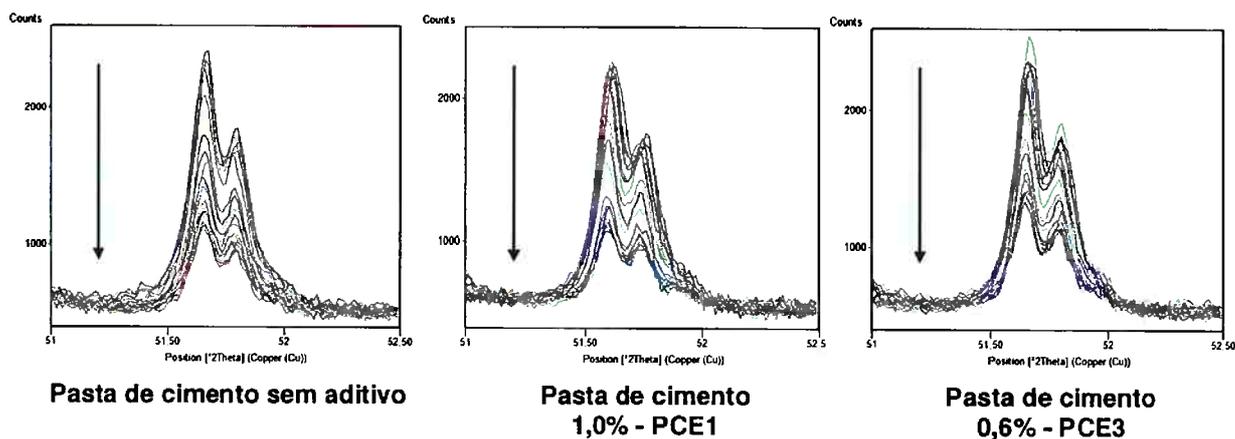


Figura 21 - Evolução do pico do C_3S localizado em $2\theta = 51,64^\circ$, na pasta pura e com policarboxilato.

Para melhor visualização foram elaborados gráficos onde é apresentada a evolução da intensidade dos picos ao longo do tempo em cada uma das pastas estudadas.

No Gráfico 38 são apresentados os dados da pasta pura, no Gráfico 39 da pasta preparada com 1,0% do PCE 1 e no Gráfico 40 da pasta preparada com 0,6% do PCE3

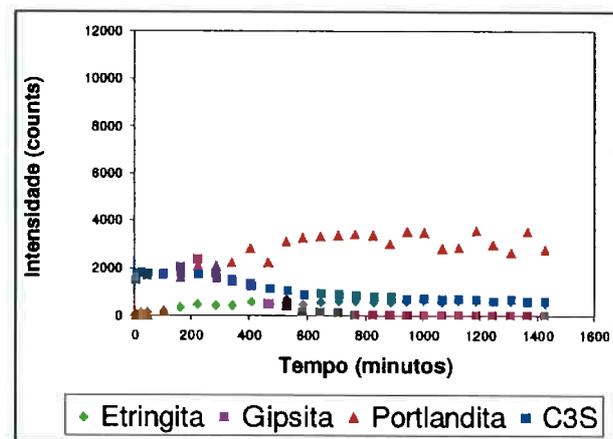


Gráfico 38 – Evolução dos dados de contagem dos compostos principais da pasta de cimento sem aditivo até 24 horas de hidratação.

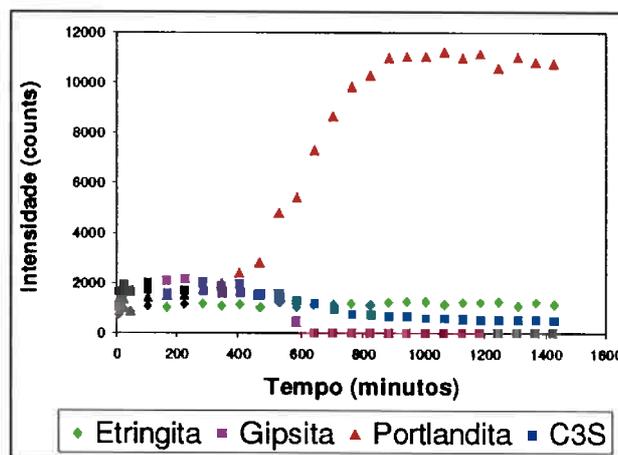


Gráfico 39- Evolução dos dados de contagem dos compostos principais da pasta de cimento preparada com 1,0% do PCE 1 até 24 horas de hidratação.

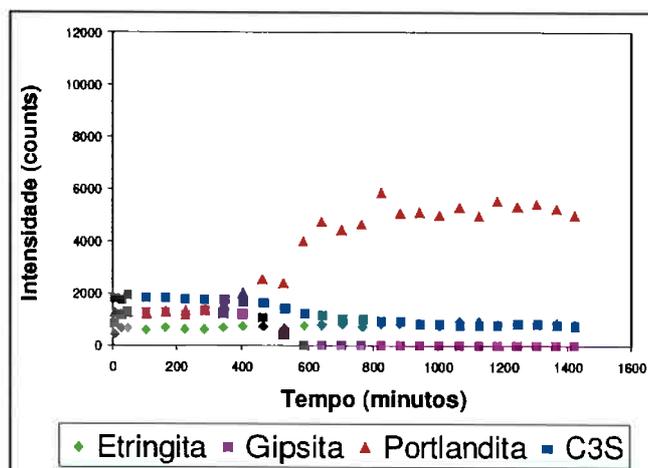


Gráfico 40- Evolução dos dados de contagem dos compostos principais da pasta de cimento preparada com 0,6% do PCE 3 até 24 horas de hidratação.

A influência do policarboxilato na evolução da hidratação do cimento pode ser visualizada nos gráficos apresentados na Figura 22 onde para cada composto foram traçadas no mesmo gráfico as curvas de contagem versus tempo obtidas com a pasta pura e as pastas com aditivo.

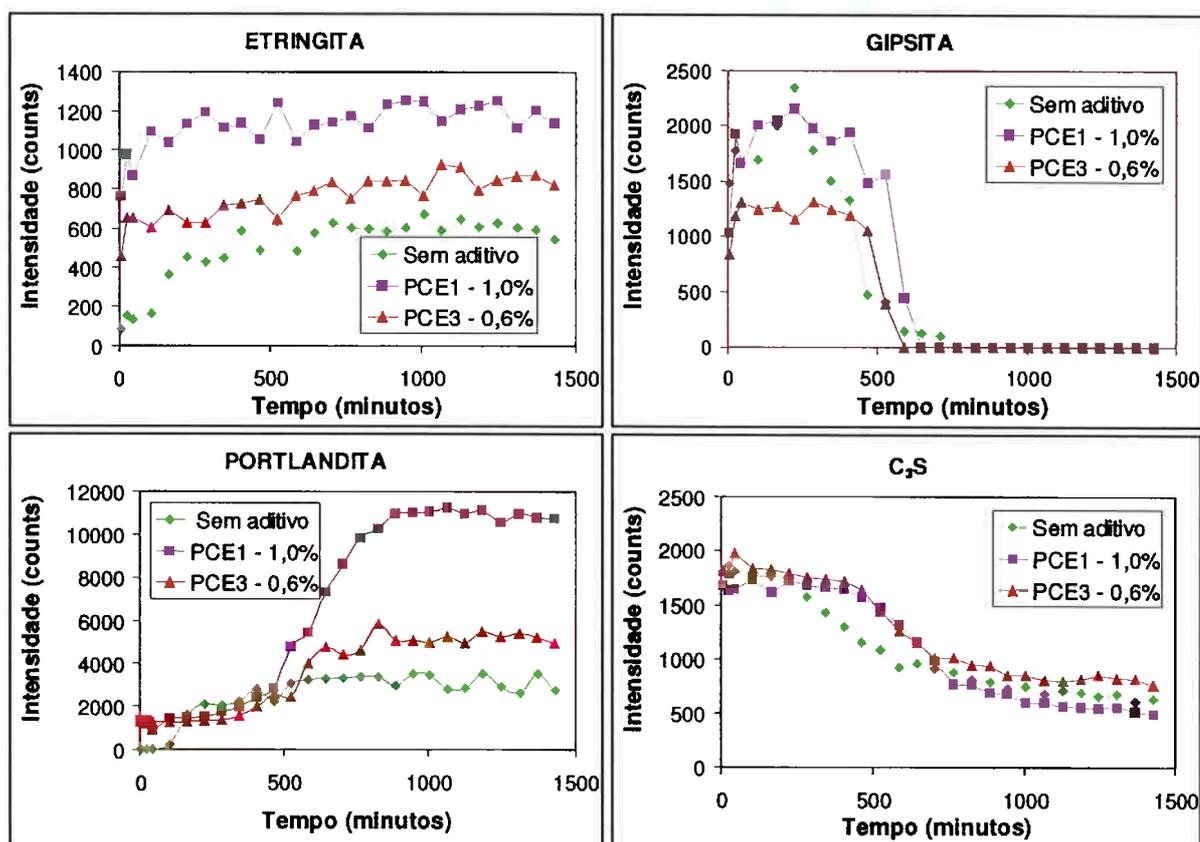


Figura 22 – Comparação da evolução dos dados de contagem dos compostos principais das pastas pura, com PCE 1 e com PCE3

O consumo de C_3S segue a mesma tendência para as três amostras: a formação de portlandita é favorecida pelo teor de aditivo: cimento + PCE1 1,0% > cimento + PCE3 0,6% > cimento sem aditivo. No apêndice D são apresentados os difratogramas completos para todos os tempos e pastas de cimento ensaiadas destacando-se a evolução dos picos principais de etringita, gipsita, portlandita e C_3S .

Discussão e análise de resultados

Os dois aditivos em estudo influem tanto na formação quanto no consumo dos principais compostos da pasta de cimento.

Observou-se que ao longo de todo o tempo de ensaio o pico a etringita foi mais intenso nas pastas preparadas com policarboxilato do que na pasta de cimento pura; principalmente em presença do PCE 1.

Em relação à gipsita, foi observado que nas pastas preparadas com policarboxilato a intensidade do pico no difratograma coletado após 5 minutos de hidratação é menor do que na pasta de cimento pura, indicando que em presença de policarboxilato o seu consumo foi maior durante os primeiros minutos de hidratação, refletindo-se nas maiores quantidades iniciais de etringita observadas nas pastas com aditivo.

Entre 5 e 25 minutos observa-se aumento na intensidade do pico da gipsita em todas as pastas, sendo mais acentuado na pasta preparada com PCE 1 e menos acentuado na pasta pura. Nas pastas preparadas com policarboxilato observa-se em seguida um período onde a intensidade do pico apresenta pouca variação e que se prolonga até aproximadamente 6:45 horas, momento a partir do qual começa a diminuir rapidamente até desaparecer após 9:45 horas na pasta preparada com 0,6% do PCE3 e 10:45 horas na pasta preparada com 1,0% do PCE1, indicando consumo intenso da gipsita neste período de tempo. Na pasta pura observa-se um novo aumento na intensidade do pico entre 45 minutos e 3:45 horas e em seguida diminuição rápida até desaparecer após 12:45 horas.

Conclui-se que em presença de policarboxilato há consumo de gipsita nos primeiros 5 minutos de hidratação, porém, o momento a partir do qual começa a se dissolver rapidamente até se esgotar, após um período de estabilidade, acontece posteriormente ao da pasta de cimento pura. Contudo, nas pastas preparadas com policarboxilato, a gipsita se esgota antes do que na pasta de cimento pura devido às menores quantidades iniciais presentes, consequência da dissolução inicial verificada nos ensaios. Os aumentos na intensidade do pico da gipsita observados ao longo do tempo de ensaio podem estar relacionados à hidratação do hemidrato presente para formação de gipsita para posterior dissolução.

A portlandita somente é observada após 1:45 hora na pasta sem aditivo, porém, nas pastas contendo policarboxilato é possível a sua identificação já nos primeiros 5 minutos de hidratação. Em seguida, observam-se quantidades levemente superiores

de portlandita na pasta pura, no período de tempo entre 3:45 horas e 6:45 horas, momento após o qual, a quantidade de portlandita presente na pasta pura é inferior ao das pastas preparadas com policarboxilato. A pasta preparada com o PCE 1 apresenta quantidades significativamente superiores em relação às outras duas, com uma taxa de formação acentuada entre 7:45 horas e 14:45 horas, permanecendo estável em seguida.

Observa-se que na pasta sem aditivo a dissolução do C_3S começa após 3:45 horas, enquanto que nas pastas preparadas com poliacarboxilato começa após 6:45 horas. Entre 3:45 horas e 10:45 horas observa-se maior consumo desta fase na pasta pura, indicado pela menor intensidade do pico selecionado durante esse período de tempo. Após 11:45 horas e até 24 horas, a intensidade do pico é similar em todas as pastas, porém, na pasta preparada com o PCE1 o consumo desta fase é maior do que nas outras duas pastas. A pasta preparada com o PCE3 apresenta o menor consumo durante este período de tempo.

Conforme observado, na pasta preparada com o PCE1 a quantidade de portlandita formada foi muito maior do que nas outras duas pastas, fenômeno que deveria estar associado a um consumo de C_3S muito maior, contudo, isto não foi observado, tendo-se assim, resultados aparentemente incoerentes requerendo análise mais detalhada.

3.3.5. Resistência à compressão

Foi determinada a resistência à compressão de corpos-de-prova cilíndricos de concreto com a finalidade de se avaliar a influência do aditivo nas propriedades mecânicas do material.

Para realização dos ensaios foram preparados concretos com consumo de cimento de 300kg/m^3 e relação água/cimento 0,54, sem aditivo e com 0,4%; 0,5% e 0,8% dos aditivos em estudo; foi medido o abatimento inicial e a resistência à compressão do concreto após 18 horas e 1, 3, 7 e 28 dias de idade.

Resultados Obtidos

Na Tabela 16 são apresentados os resultados de abatimento inicial e resistência à compressão para todas as idades de ensaio. Na Figura 23 são apresentados os resultados de resistência à compressão de forma gráfica e na Figura 24 o abatimento inicial.

Tabela 16 – Abatimento inicial e resistência à compressão de concretos com relação água/cimento 0,54, preparados com e sem os aditivos em estudo.

Aditivo	Dosagem	Abatimento inicial (mm)	18 horas (MPa)	R24 horas (MPa)	R3 dias (MPa)	R7 dias (MPa)	R28 dias (MPa)
Sem aditivo	-	130	12,4± 0,7	16,5± 0,03	32,0± 0,2	34,5± 2,0	41,2± 1,1
	0,40%	170	12,2± 0,5	16,8± 1,3	31,7± 0,5	34,8± 2,0	41,8± 3,5
PCE 1	0,50%	170	12,1± 0,5	18,4± 0,7	31,7± 2,8	35,1± 1,1	40,0± 1,2
	0,80%	210	9,6± 0,7	10,7± 0,8	25,4± 1,0	32,3± 2,0	39,1± 0,8
	0,40%	100	15,0 ± 0,8	18,8± 0,9	29,6± 0,8	34,6± 0,6	43,8± 0,3
PCE 3	0,50%	120	15,1± 0,1	18,1± 1,3	30,9± 0,2	35,7± 1,0	44,4± 1,2
	0,80%	200	13,9± 0,8	18,0± 0,7	27,8± 2,0	36,3± 0,5	41,8± 1,2

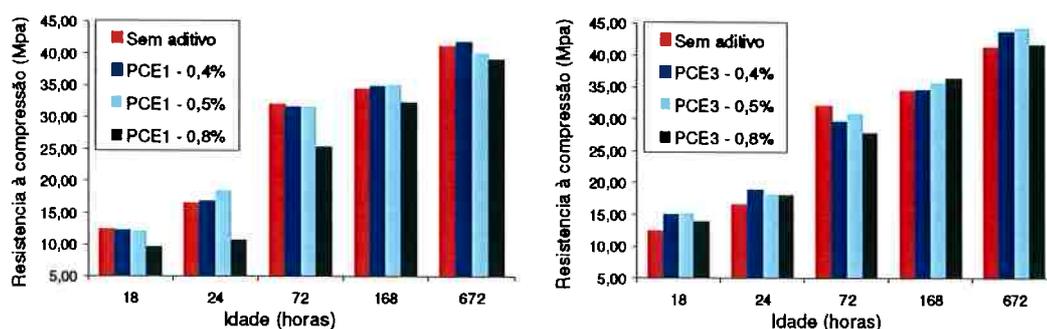


Figura 23 – Resultados de resistência à compressão dos concretos preparados.

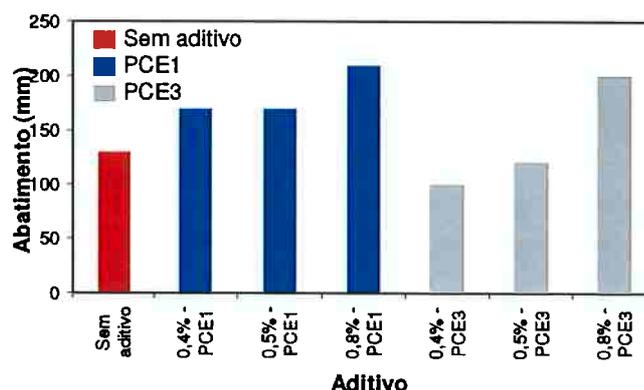


Figura 24 – Abatimento inicial dos concretos preparados

Discussão e análise de resultados

Os concretos preparados com o PCE1 apresentam abatimento inicial superior ao apresentado pelo concreto sem aditivo e aos preparados com o PCE3. Este último somente consegue aumentar o abatimento do concreto quando utilizado na maior dosagem.

Em relação à resistência à compressão, quando utilizado o PCE3 são obtidos valores de resistência à compressão após 18 e 24 horas superiores às obtidas no concreto sem aditivo; a partir de três dias os valores estão próximos. O PCE1, quando utilizado em dosagens de 0,4% e 0,5% não apresenta influência significativa em nenhuma das idades de ensaio, não aumentando nem diminuindo a resistência à compressão do concreto, porem, quando utilizado na dosagem de 0,8% é observada uma diminuição da resistência à compressão em relação ao concreto sem aditivo, aos 3 dias de idade.

3.3.6. Análise conjunta de resultados

Calor de hidratação e ensaios reológicos

Na Figura 25 são apresentados os valores de G' e de calor de hidratação de pastas preparadas com teores de PCE 1 e PCE 3 nas quais a quantidade de grupos carboxílicos livres é igual. Observa-se que a cinética de hidratação de pastas de cimento preparadas com dosagens equivalentes em termos da densidade de carga aniônica, é praticamente igual, porem, o grau de consolidação das pastas difere,

sendo menor durante os primeiros 180 minutos de hidratação, quando utilizado o PCE1.

Quando utilizados em igual dosagem em massa, o PCE 3 apresenta desempenho inferior ao PCE 1 em termos da sua capacidade para estabilizar o sistema e incrementa a duração do período de indução em maior proporção do que o PCE 1.

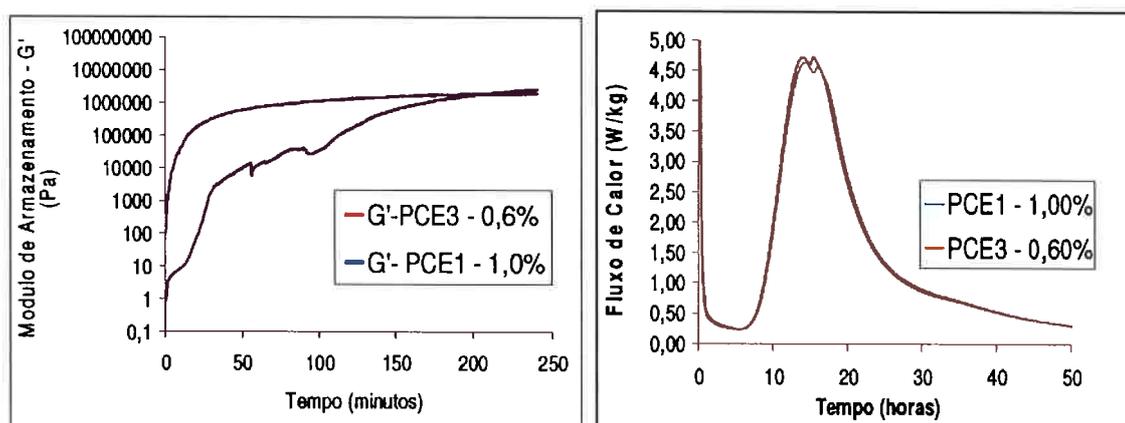


Figura 25 – Curvas G' e de calor de hidratação para dosagens equivalentes em termos da densidade de carga aniônica dos aditivos PCE1 e PCE3

Para se avaliar a relação entre o nível de consolidação e o grau de hidratação das pastas foram traçadas curvas de G' em função do calor acumulado e da relação G'/Calor acumulado em função do tempo.

No Gráfico 41 é observado que o aditivo PCE 1 utilizado em dosagens de 0,8% e 1,0%, graus de hidratação iguais aos da pasta pura, correspondem a níveis de consolidação inferiores nas pastas preparadas com o aditivo. Quando utilizado um teor de 0,5% o comportamento foi análogo, porém, atinge um ponto onde se inverte e para igual nível de hidratação, a pasta com aditivo apresenta maior consolidação.

Quando utilizado o PCE3 em dosagens de 0,5% e 0,8%, para igual grau de hidratação, as pastas com aditivo apresentam maior consolidação, comportamento que se inverte quando utilizado um teor de 1,5%.

Estes resultados indicam para o PCE1 que é possível se obter uma estrutura menos consolidada do que a apresentada pela pasta pura, porém, com igual grau de hidratação.

No Gráfico 42 observa-se que na pasta pura, durante os primeiros 7 minutos de hidratação, o fenômeno químico (hidratação) é mais intenso do que o físico (consolidação), com diminuição de G' /calor acumulado desde um valor inicial até atingir um mínimo a partir do qual começou a aumentar gradativamente, indicando que, a partir desse momento e até o final do ensaio, o fenômeno físico predomina sobre o químico.

Quando utilizados os aditivos também houve aumento gradativo de G' /calor acumulado, porém, a taxa de incremento quando utilizado o PCE 3 em dosagens de 0,5% e 0,8% foi maior do que no caso de dosagens iguais do PCE 1. Isto indica que para o aditivo PCE 3 a predominância do fenômeno físico sobre o químico é mais acentuada do que no caso do PCE 1.

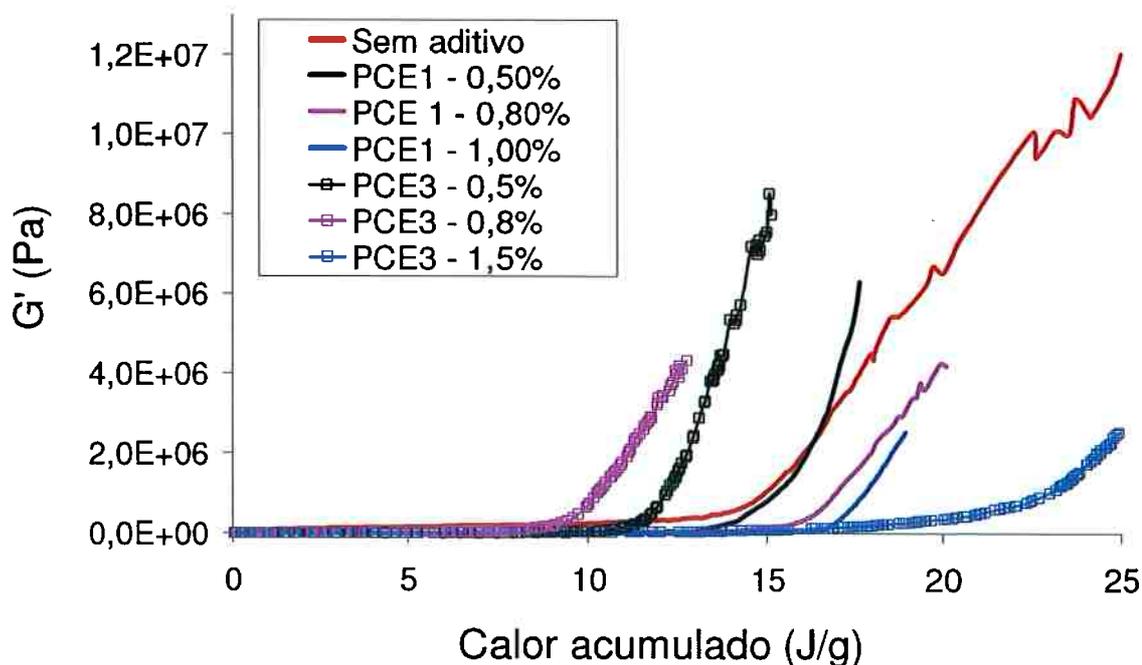


Gráfico 41 – G' em função do calor acumulado.

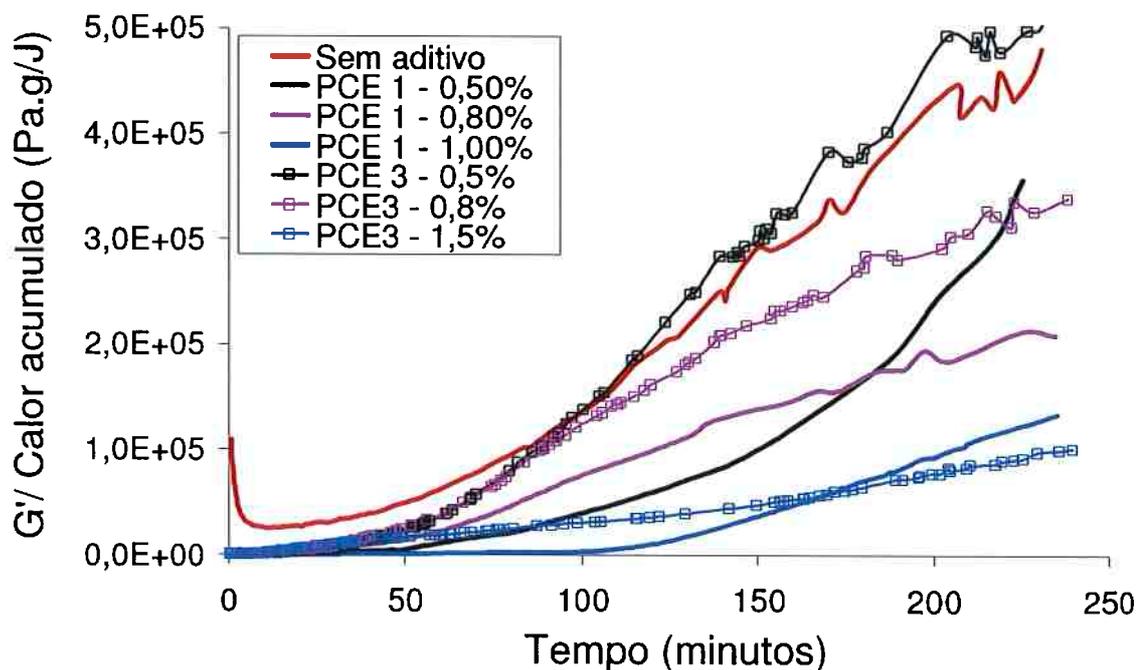


Gráfico 42 – G'/ calor acumulado em função do tempo

Difração de raios X, termogravimetria e calor de hidratação

Quando comparados os resultados obtidos na análise termogravimétrica com os obtidos na DRX observam-se contradições.

Na figura Gráfico 43 são apresentadas no mesmo gráfico as intensidades do pico da portlandita obtidos na DRX e os teores deste produto de hidratação obtidos na TG, para a pasta pura e pastas preparadas com 1,0% e 0,6% do PCE1 e PCE3, respectivamente, durante as primeiras 24 horas de hidratação.

Observa-se que o teor de portlandita obtido pela TG é sempre maior na pasta de cimento pura e que por volta de 460 minutos, a pasta preparada com o PCE1 apresenta o menor teor. Por outro lado, na DRX são observados resultados opostos já que à exceção do período entre 165 e 405 minutos, a intensidade do pico da portlandita na pasta pura é menor do que nas pastas preparadas com aditivo.

Contudo, observam-se tendências similares a partir de 460 minutos na taxa de formação de Portlandita obtidas pela análise termogravimétrica e pela DRX. Os

resultados das duas técnicas mostram que a taxa de incremento da quantidade de Portlandita na pasta preparada com o PCE1 é significativamente superior à taxa da pasta pura e da pasta preparada com o PCE3.

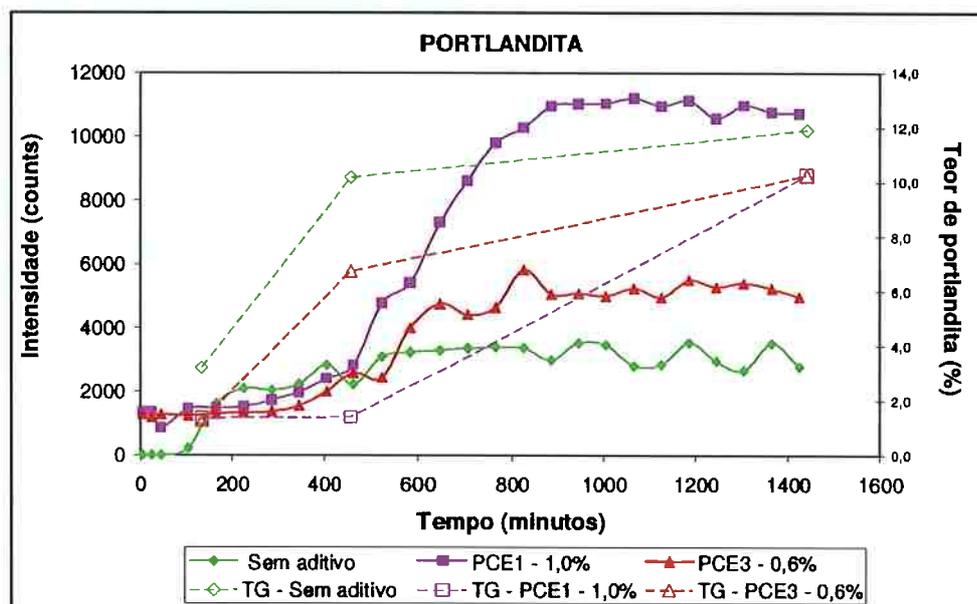


Gráfico 43 – Comparativo entre os teores de Portlandita observados na termogravimetria e na DRX para as primeiras 24 horas de hidratação da pasta de cimento pura e preparada com 1,0% do PCE1 e 0,6% do PCE3.

Por outro lado, na análise termogravimétrica foi observado que a quantidade de hidratos e de portlandita formados é menor nas pastas com policarboxilato. Foi observado também o pico de decomposição da gipsita nas primeiras 7:40 horas em presença de 1,0% do PCE1 e durante as primeiras 2:27 horas em presença do PCE3. Neste sentido há certa coerência com os resultados da DRX onde foi observado retardo na dissolução do C_3S e da gipsita em consequência à presença do policarboxilato.

Na Figura 26 são apresentadas de forma conjunta as curvas de calor de hidratação e de evolução da intensidade do pico da gipsita (a) e do C_3S (b) ao longo do tempo. Observa-se que o momento no qual começa a dissolução rápida da gipsita e do C_3S coincide com o momento de início do período de aceleração tanto na pasta pura quanto nas pastas preparadas com policarboxilato. Estes resultados indicam que o aumento no período de indução observado nas pastas com aditivo está associado ao retardo na dissolução da gipsita e do C_3S e que, quando utilizados aditivos de

diferentes estrutura molecular, porem, em quantidades onde a quantidade de carga aniônica presente no sistema é igual, o retardo gerado é análogo.

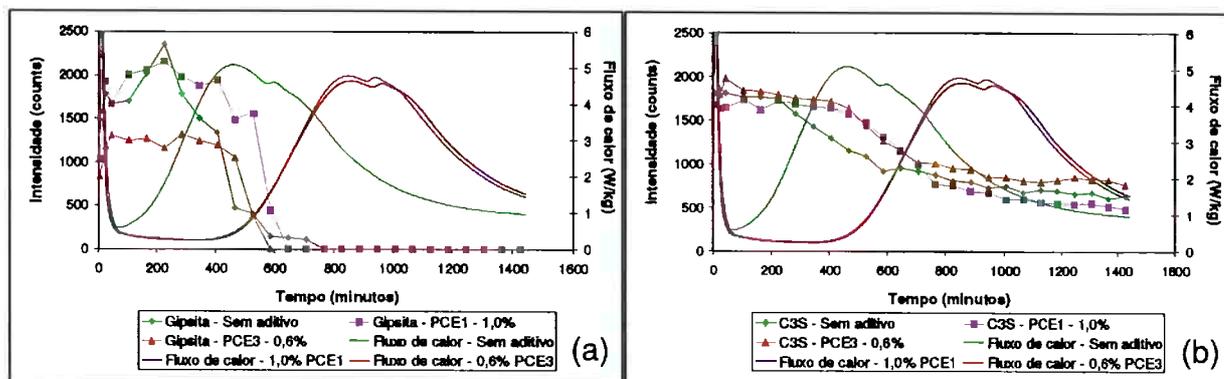


Figura 26 – Curvas de calor de hidratação e de evolução da intensidade do pico da gipsita (a) e do C₃S (b) ao longo do tempo da pasta de cimento pura e pastas preparadas com 1,0% do PCE1 e 0,6% do PCE3.

4. CONCLUSÕES

Restrito aos aditivos em estudo, a componente estérica determina o seu desempenho e capacidade de dispersar as partículas. O aditivo PCE1, com cadeias laterais maiores, estabiliza o sistema de forma mais eficiente do que o PCE3, seja quando comparadas quantidades iguais em massa ou quantidades equivalentes em termos de densidade de carga aniônica.

Os resultados de calor de hidratação demonstraram que os dois aditivos à base de policarboxilato geram retardo da pasta de cimento com impacto tanto na duração do período de indução quanto nas reações que acontecem após o pico principal de liberação de calor, relacionadas com o C_3A com o qual o aditivo interage.

O aditivo PCE 3 com cadeias laterais menores gera maior retardo do que o aditivo PCE 1, fenômeno diretamente relacionado à massa molecular de cada um deles, pois à menor massa molecular, corresponde maior carga aniônica, quando ambos são adicionados na mesma dosagem, em massa.

Quando comparadas dosagens equivalentes, em termos de densidade de carga aniônica, a taxa de reação é quase a mesma, confirmando que o fator que determina a alteração gerada pelo aditivo na taxa da reação é a quantidade de grupos carboxílicos presentes no sistema, responsáveis pela adsorção na superfície dos grãos.

O efeito do aditivo, de fato, está relacionado à adsorção das moléculas à superfície das partículas de cimento, o que depende da sua densidade de cargas. A determinação do calor de hidratação mostra-se como uma técnica essencial no acompanhamento da evolução das reações iniciais, sob o efeito de aditivos, influenciando a formação inicial da microestrutura dos compostos hidratados.

A análise comparativa dos resultados de calor de hidratação e dos ensaios reológicos evidenciou que, na consolidação da pasta de cimento em presença do aditivo de cadeias laterais menores, o fenômeno físico de aglomeração das partículas, predomina sobre o químico, relativo à hidratação do cimento. No caso do

aditivo com cadeias laterais maiores, acontece o contrário, verificando-se que, mesmo apresentando graus de hidratação iguais aos da pasta de cimento pura, o grau de consolidação quando utilizado este aditivo, é menor. Conclui-se assim que a presença de uma componente estérica mais acentuada, permite a estabilização do sistema sem prejuízo das reações de hidratação.

A difração de raios X permitiu verificar que o aumento no período de indução verificado na presença do policarboxilato está associado ao retardo do início da dissolução da gipsita e do C_3S . Este retardo acontece em igual proporção, independente do tamanho das cadeias laterais, em pastas preparadas com quantidades equivalentes em termos de densidade de carga aniônica/ m^2 de cimento, verificando-se novamente que o fator determinante do retardo gerado por aditivos à base de policarboxilato é a quantidade de carga aniônica presente, com capacidade de se adsorver nas partículas.

A análise termogravimétrica demonstrou que além de retardar a dissolução do C_3S e da gipsita, a quantidade de hidratos presentes nas primeiras horas de hidratação é menor nas pastas contendo policarboxilato, porém, após 24 horas, a quantidade de hidratos é similar à presente na pasta de cimento pura.

Os resultados ilustram que a dosagem ótima do aditivo em uma análise comparativa de diferentes produtos do mercado deve levar em conta a densidade de carga da molécula do policarboxilato-base do produto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AÏTCIN, P.C. Cements of yesterday and today – Concrete of tomorrow. **Cement and Concrete Research**. 10 jul 2000, vol 30, p. 1349 – 1359.

ALONSO, M.M. et.al. Influência de la estructura de aditivos basados en policarboxilato sobre el comportamiento reológico de pastas de cemento. **Materiales de Construcción**. abril – junho 2007, vol 57, 286, p. 65 – 81.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA de NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland de alta resistência inicial**. Especificação. NBR 5733. Rio de Janeiro. 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA de NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Determinação do tempo de pega**. Procedimento. NBR NM 65. Rio de Janeiro. 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA de NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal**. Procedimento. NBR NM 43. Rio de Janeiro. 2003

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA de NORMAS TÉCNICAS. **Aditivos para argamassa e concreto – Ensaios de caracterização**. Procedimento. NBR 10908. Rio de Janeiro. 2008

BULLARD, J.W.; JENNINGS, H.M.; LIVINGSTON, R.A.; NONAT, A.; SCHERER, G.W.; SCHWEITZER, J.S.; SCRIVENER, K.L.; THOMAS, J,J Mechanisms of cement hydration . **Cement and Concrete Research**. 2011. Vol 41, p. 1208 – 1223.

CHANDRA, S.; BENSTED, J.; BARNES, P. (Edit). **Structure and Performance of Cements**. London: Spon Press, 2002, p. 141 – 181.

CHEN, C.T.; STRUBLE, L.J. Reducing cement-superplasticizer incompatibilities by adding alkalis. In: **INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC)**, 12., 2007, Canada. Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, 2007. p. W6-07.5 CD-ROOM.

CHEUNG, J.H.; CHUN, B.W.; MILLER, A. On understanding the dispersion behaviors of cement treated with dispersants . In: **INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC)**, 12., 2007, Canada. Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, 2007. p. T6-05.5 CD-ROOM.

CYR, M.; LEGRAND, C.; MOURET, M. Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives. **Cement and Concrete Research**. 2000. vol 30, p. 1477-1483.

DAMINELI, B.L.; KEMEID, F.M.; AGUIAR, P.S.; JOHN, V.M. Measuring the eco-efficiency of cement use. **Cement and Concrete Composites**. 2010, vol 32, p. 555-562.

FARRINGTON, S.A. Evaluating the effect of mixing method on cement hydration in the presence of polycarboxylate High-range water reducing admixture by isothermal conduction calorimetry. In: **INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC)**, 12., 2007, Canada. Proceedings of the 12th International congress on the chemistry of cement, 2007. p. W6-07.4 CD-ROOM.

FLATT, R.J. et al. Interaction of superplasticizers with model powders in a highly alkaline medium. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUPERPLASTICIZERS AND OTHER CHEMICAL ADMIXTURES IN CONCRETE**, 5., 1997, Detroit. Proceedings of the 5th Canmet/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, SP, vol. 173, pp. 743–762.

FLATT, R.J. **Interparticle Forces and Superplasticizers in Cement Suspensions**. 1999. 301 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica Federal de Laussane, 1999.

FLATT, R.J. et al. Conformation of adsorbed Comb Copolymer Dispersants. **Langmuir**. 2009. vol 25, p. 845 – 855.

FLATT, R.J.; HOUST, Y.F. A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. **Cement and Concrete Research**. 2001. vol 31, p. 1169 – 1176.

GALLUCCI, E.; MATHUR, P.; SCRIVENER, K. Microstructural development of early age hydration shells around cement grains. **Cement and Concrete Research**. 2010. vol 40, p. 4 – 13.

GRIESSER, A. **Cement – Superplasticizer Interactions at Ambient Temperatures**. 2002. 147 p. Tese (Doutorado) – Swiss Federal Institute of Technology Zurich. Zwitterland, 2002.

HANEHARA, S.; YAMADA, K. Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture and paste rheology. **Cement and Concrete Research**. 22 Dez 1998. vol 29, p. 1159 – 1165.

HOUST, Y.F. et al. Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). **Cement and Concrete Research**. 16 Abr 2008. Vol 38, p. 1197 – 1209.

HUI, W. et al. Research on synthesis and action mechanism of polycarboxylate superplasticizer. **Frontiers of chemistry in China**. 2007. vol 2, p. 322 – 325.

JANSEN, D.; GOETZ, N.F.; NEUBAUER, J.; HERGETH, W.D.; HAERZSCHEL, R. Studies on the interactions between superplasticizers and hydrating OPC. In: **INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC), 13., 2011, Madrid**. Proceedings of the 13th International Congress on the Chemistry of Cement, 2011. p. 305 CD-ROOM

JULLIAND, P. et al. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and Concrete Research**. 2010. vol 40, p. 831 – 844.

KOIZUMI, K.; UMEMURA, Y.; TSUYUKI, N. Effects of chemical admixtures on silicate structure of hydrated Portland cement. In: **INTERNATIONAL CONGRESS ON THE**

CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC), 12., 2007, Canada. Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, 2007. p. W6-07.3 CD-ROOM.

LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; FIGLI, R. The influence of superplasticizers on the hydration of Portland cement. **In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC)**, 12., 2007, Canada. Proceedings of the 12th International congress on the chemistry of cement, 2007. p. W1-05.3 CD-ROOM.

LYRA, J.S. **Estudo da influência de policarboxilato comercial na hidratação, reologia e físico-química de superfície do cimento**. 2010. 99 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

MACAR, J.M.; CHAN, G.W. Derivate Conduction Calorimetry. **In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC)**, 12., 2007, Canada. Proceedings of the 12th International congress on the chemistry of cement, 2007. p. W2-05.3 CD-ROOM.

MINARD, H.S. et al. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**. 2007. vol 37, p. 1418 – 1426.

MOLLAH, M.Y.A et al. A review of cement – Superplasticizer interaction and their models. **Advances in Cement Research**. 2000. vol 12, p. 153-161

MORATTI, F.; MAGAROTTO, R.; MANTELLATO, S. Influence of polycarboxylate side chains length on cement hydration and strengths development **In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC)**, 13., 2011, Madrid. Proceedings of the 13th International Congress on the Chemistry of Cement, 2011. p. 248 CD-ROOM.

NACHBAUR, L. et al. Electrokinetic Properties which Control the Coagulation of Silicate

Cement Suspensions during Early Age Hydration. **Journal of Colloid and Interface Science**. 1998. vol 202, p. 261 – 268.

NACHBAUR, L. et al. Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. **Cement and Concrete Research**. 2001. vol 31, p. 183 – 192.

NÄGELE.E. The Zeta – Potential of Cement. **Cement and Concrete Research**. 1985. vol 15, p. 453 – 462

NÄGELE.E. The Zeta – Potential of Cement. Part II: Effect of pH value. **Cement and Concrete Research**. 1986. vol 16, p. 853 – 863

NÄGELE.E. The Zeta – Potential of Cement. Part IV: Effect of simple salts. **Cement and Concrete Research**. 1987a. vol 17, p. 977 – 982.

NÄGELE.E. The Zeta – Potential of Cement. Part III: The non-equilibrium Double Layer on Cement. **Cement and Concrete Research**. 1987b. vol 17, p. 573 – 580.

NÄGELE.E. The Transient Zeta Potential of Hydrating Cement. **Chemical Engineering Science**. 1989. vol 44, p. 1637 – 1645.

NÄGELE. E; SCHNEIDER. U. From cement to hardened paste - an elektrokinetic study. **Cement and Concrete Research**. 1989. vol 19, p. 978 - 986

ODLER, I. Hydration, setting and hardening of Portland cement. In: Hewlett, P.C. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Cap. 6, Arnold Ed. London, 4th. Ed., 1998, 1053 p.

OLIVEIRA, I, STUART, A; PILEGGI, R; PANDOLFELLI, V. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000. 195p.

PAPO.A.; CAUFIN. B. A study of the hydration process of cement pastes by means of oscillatory rheological techniques. **Cement and Concrete Research**. 1991. vol 21, p. 1111 - 1117.

PAPO, L. Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland Cement Pastes. **Cement and Concrete Research**. 2004. vol 34, p. 2097 - 2101.

PHAN, T.H.; CHAOUICHE, M.; MORANVILLE, M. Influence of organic admixtures on the rheological behavior of cement pastes. **Cement and Concrete Research**. 29 Maio 2006. vol 36, p. 1807-1813

PLANK. J et.al. Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxyl terminated poly(ethylene glycol) side chains. **Cement and Concrete Research**. 23 Jan 2008. vol 38, p. 1210 – 1216.

PLANK.J.; SACHSENHAUSER. B. Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution. **Cement and Concrete Research**. 2009. vol 39, p. 1 – 5.

PLANK, J.; HIRSH, C. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. **Cement and Concrete Research**. 2007. vol 37, p. 537 – 542.

PLANK. J et.al. Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement. **Cement and Concrete Research**. 2010. vol 40, p. 45 – 57.

POURCHET, S. et.al. Influence of PC superplasticizers on tricalcium silicate hydration. In: **INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC)**, 12., 2007, Canada. Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, 2007. p. M6-03.4 CD-ROOM.

PUERTAS,F.; VAZQUEZ, T. Hidratación inicial del cemento. Efecto de aditivos superplastificantes. **Materiales de Construcción**. 2001, vol 51, p. 53 – 61.

RÖßLER, C.; MÖSER, B.; STARK, J. Influence of superplasticizers on C₃A hydration and ettringite growth in cement paste. In: **INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC)**, 12., 2007, Canada. Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, 2007. p. M6-03.3CD-ROOM.

RÖßLER, C.; SOWOIDNICH, T. Influence of superplasticizers on long term variation in C₃A Hydration and formation of AFM phases – effects on durability. In: **INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC)**, 13., 2011, Madrid. Proceedings of the 13th International Congress on the Chemistry of Cement, 2011. p. 283 CD-ROOM

SAKAI, E.; YAMADA, K.; OHTA, A. Molecular structure and dispersion – adsorption mechanisms of Comb-Type superplasticizers used in Japan. **Journal of Advanced Concrete Technology**, 2003. vol 1, p. 16 – 25.

SAKAI, E. et al. Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement. **Cement and Concrete Research**, 20 sep. 2006. vol. 36, p. 2049 – 2053.

SCHMIDT, W.; BROWERS, H.J.H.; KUEHNE, H.C.; MENG, B. Correlation between setting, heat evolution, and deformations of cementitious binder systems depending on type and amount of superplasticizer. In: **INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC)**, 13., 2011, Madrid. Proceedings of the 13th International Congress on the Chemistry of Cement, 2011. p. 384 CD-ROOM.

SCHULTZ, M.A.; STRUBLE, L.J. Use of oscillatory shear to study flow behaviour of fresh cement paste. **Cement and Concrete Research**. 1993. vol 23, p. 273 – 282.

SUGIYAMA, T.; OHTA, A.; UOMOTO, T. The dispersing mechanism and applications of polycarboxylate-based superplasticizers. In: **INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC)**, 11th., 2003, South Africa. Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement, 2003. p. 560 – 568.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2 ed. London: Thomas Telford, 1998. 113p.

TERRISSE, H.V.; NONAT, A.; PETIT, J.C. Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2001. vol 244, p. 58 – 65.

UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.; SAWAKI, D. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. **Cement and Concrete Research**. 1997. vol 27, p. 37-50

WBCSD, 2005. The cement sustainability Initiative – Progress Report. Acesso em 30. Maio. 2009. Disponível em <http://www.wbcd.org/DocRoot/SdreW6uVArrY5CIVOKeU/csi.pdf>.

WINNEFELD, F. et al. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. **Cement and Concrete Composites**, 2007a. vol. 29, p. 251 – 262.

WINNEFELD, F. et al. Interaction of polycarboxylate –based superplasticizer and cements: Influence of polymer structure and C₃A content of cement. In: **INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC)**, 12., 2007b, Canada. Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, 2007. p. M6-03.2 CD-ROOM.

YAMADA, K. et al. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. **Cement and Concrete Research**, 2000. vol. 30, p. 197 – 207.

YAMADA, K.; OGAWA, S.; HANEHARA, S. Controlling the adsorption and dispersion force of polycarboxylate – type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase . **Cement and Concrete Research**, 2001. vol. 31, p. 375 – 383.

YANG, M.; NEUBAUER, C.M.; JENNINGS, H.M. Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions. **Advanced Cement Based Materials**, 1997. vol. 5, p. 1-7.

YOSHIOKA, K. et al. Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. **Cement and Concrete Research**, 12 Mar 2002. vol. 32, p. 1507 – 1513.

ZINGG, A. **Cement – Superplasticizer Interaction: Link between macroscopic phenomena and microstructural data of the early cement hydration**. 2008. 150 p. Tese (Doutorado) – Swiss Federal Institute of Technology Zurich. Zwitterland, 2008.

ZINGG.A. et.al. Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases. **Cement and Concrete Reseach**. 22 Abr 2008. vol 323, p. 301 – 312.

ZINGG.A. et.al. Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts. **Cement and Concrete Composites**, 7 Jan 2009. vol 31, p. 153 – 162.

APÊNDICE A - CALCULO DO TEOR DE ÁGUA COMBINADA COM HEMIDRATO E GIPSITA

Do refinamento por Rietveld foram obtidos os teores de hemidrato e gipsita indicados abaixo:

Teor de hemidrato = 4,8%

Teor de gipsita = 1,6%

$$H_2O_{HEMIDRATO} = \frac{CaSO_4 \cdot 0,5H_2O}{16,11} = \frac{4,8\%}{16,11} = 0,30\%$$

$$H_2O_{GIPSITA} = \frac{CaSO_4 \cdot 2H_2O}{4,778} = \frac{1,6\%}{4,778} = 0,33\%$$

$$H_2O_{HEMIDRATO} + H_2O_{GIPSITA} = 0,30\% + 0,33\% = 0,63\%$$

Da análise química:

PF = água livre + água combinada + CO₂

Água combinada + água livre = PF - CO₂ - H₂O_{cal livre}

Água combinada + água livre = 2,90% - 1,95% - 0,32%

Água combinada + água livre = 0,63%

APÊNDICE B – CALCULO DA COMPOSIÇÃO DO CIMENTO A PARTIR DA ANÁLISE QUÍMICA

1. Calculo de sulfato de sódio

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{SO}_4 &= \text{Na}_2\text{O} * 2,29 \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 &= 0,09\% * 2,29 \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 &= \mathbf{0,21\%} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{SO}_3 \text{ com Na}_2\text{SO}_4 &= \text{Na}_2\text{SO}_4 * 0,56 \\ \text{SO}_3 \text{ com Na}_2\text{SO}_4 &= 0,21\% * 0,56 \\ \text{SO}_3 \text{ com Na}_2\text{SO}_4 &= 0,12\% \end{aligned}$$

2. Calculo de sulfato de potássio

$$\begin{aligned} \text{K}_2\text{SO}_4 &= \text{K}_2\text{O} * 1,85 \\ \text{K}_2\text{SO}_4 &= 0,83\% * 1,85 \\ \text{K}_2\text{SO}_4 &= \mathbf{1,54\%} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{SO}_3 \text{ com K}_2\text{SO}_4 &= \text{K}_2\text{SO}_4 * 0,46 \\ \text{SO}_3 \text{ com K}_2\text{SO}_4 &= 1,54\% * 0,46 \\ \text{SO}_3 \text{ com K}_2\text{SO}_4 &= 0,71\% \end{aligned}$$

3. SO₃ com sulfato de cálcio

$$\begin{aligned} \text{SO}_3 \text{ com sulfato de cálcio} &= \text{SO}_3 \text{ (TOTAL)} - \text{SO}_3 \text{ (Na}_2\text{SO}_4) - \text{SO}_3 \text{ (K}_2\text{SO}_4) \\ \text{SO}_3 \text{ com sulfato de cálcio} &= 3,44\% - 0,12\% - 0,71\% \\ \text{SO}_3 \text{ com sulfato de cálcio} &= 2,61\% \\ \text{CaO com SO}_3 &= 2,61\% * 0,7 = \mathbf{1,83\%} \end{aligned}$$

4. CaO para Bogue

$$\begin{aligned} \%C_3S &= 4,071C_{\text{TOTAL}} - 7,600S - 6,718^a - 1,430F - 2,850\bar{S} \\ \%C_2S &= 2,867S - 0,7544C_3S \\ \%C_3A &= 2,650 - 1,692F \\ \%C_4AF &= 3,043F \\ \%C\bar{S} &= 1,7\bar{S} \end{aligned}$$

$$\text{CaO Bogue} = \text{CaO Total} - \text{CaO livre} - \text{CaO com CaCO}_3 - \text{CaO com sulfato de cálcio}$$

$$\begin{aligned} \text{CaO com CaCO}_3 &= 0,56 * \text{CaCO}_3 \\ \text{CaCO}_3 &= \text{CO}_2 * 2,27 \\ \text{CaCO}_3 &= 1,95\% * 2,27 \\ \text{CaCO}_3 &= \mathbf{4,43\%} \\ \text{CaO com CaCO}_3 &= 0,56 * 4,43\% \\ \text{CaO com CaCO}_3 &= 2,48\% \end{aligned}$$

$$\text{CaO Bogue} = 63,9\% - 2,35\% - 2,48\% - 1,47\% - 0,35\%$$

CaO Bogue = 57,3%

5. SiO₂ para Bogue

SiO₂ bogue = SiO₂ total – RI

SiO₂ bogue = 19,6% - 0,52%

SiO₂ bogue = 19,08%

$\%C_3S = 4,071C - 7,600S - 6,718^\circ - 1,430F$

$\%C_3S = 4,071*57,3\% - 7,6*19,08\% - 6,718*5,34\% - 1,43*2,99\%$

$\%C_3S = 48,11\%$

$\%C_2S = 2,867*S - 0,7544*\%C_3S$

$\%C_2S = 2,867*19,08\% - 0,7544*48,11\%$

$\%C_2S = 18,40\%$

$\%C_3A = 2,65A - 1,692F$

$\%C_3A = 2,65*5,34\% - 1,692*2,99\%$

$\%C_3A = 9,09\%$

$\%C_4AF = 3,043F$

$\%C_4AF = 3,043*2,99\%$

$\%C_4AF = 9,10\%$

$\%C\bar{S} = 1,7\bar{S}$

$\%C\bar{S} = 1,7*2,61\%$

$\%C\bar{S} = 4,43\%$

Na ₂ SO ₄	0,21%
K ₂ SO ₄	1,54%
CaCO ₃	4,43%
C ₃ S	48,11%
C ₂ S	18,40%
C ₃ A	9,09%
C ₄ AF	9,10%
RI	0,52%
CaO _{LIVRE}	2,35%
CaSO ₄	4,43%
H ₂ O _{sulfatos}	0,63%
MgO	0,73%
TOTAL	99,54%

APÊNDICE C – FATORES DE CORREÇÃO DOS TEORES DAS FASES
OBTIDOS A PARTIR DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X COM
REFINAMENTO RIETVELD.

Os compostos identificados na difração de raios-x correspondem a 94,68% do total, valor calculado assim:

$$\% \text{ DRX} = 100\% - (\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + \% \text{K}_2\text{SO}_4 + \% \text{CaO}_{\text{LIVRE}} + \text{portlandita} + \text{MgO} + \text{RI})$$

$$\% \text{DRX} = 100\% - (0,21\% + 1,54\% + 1,36\% + 1,32\% + 0,73\% + 0,52\%)$$

$$\% \text{DRX} = 94,32\%$$

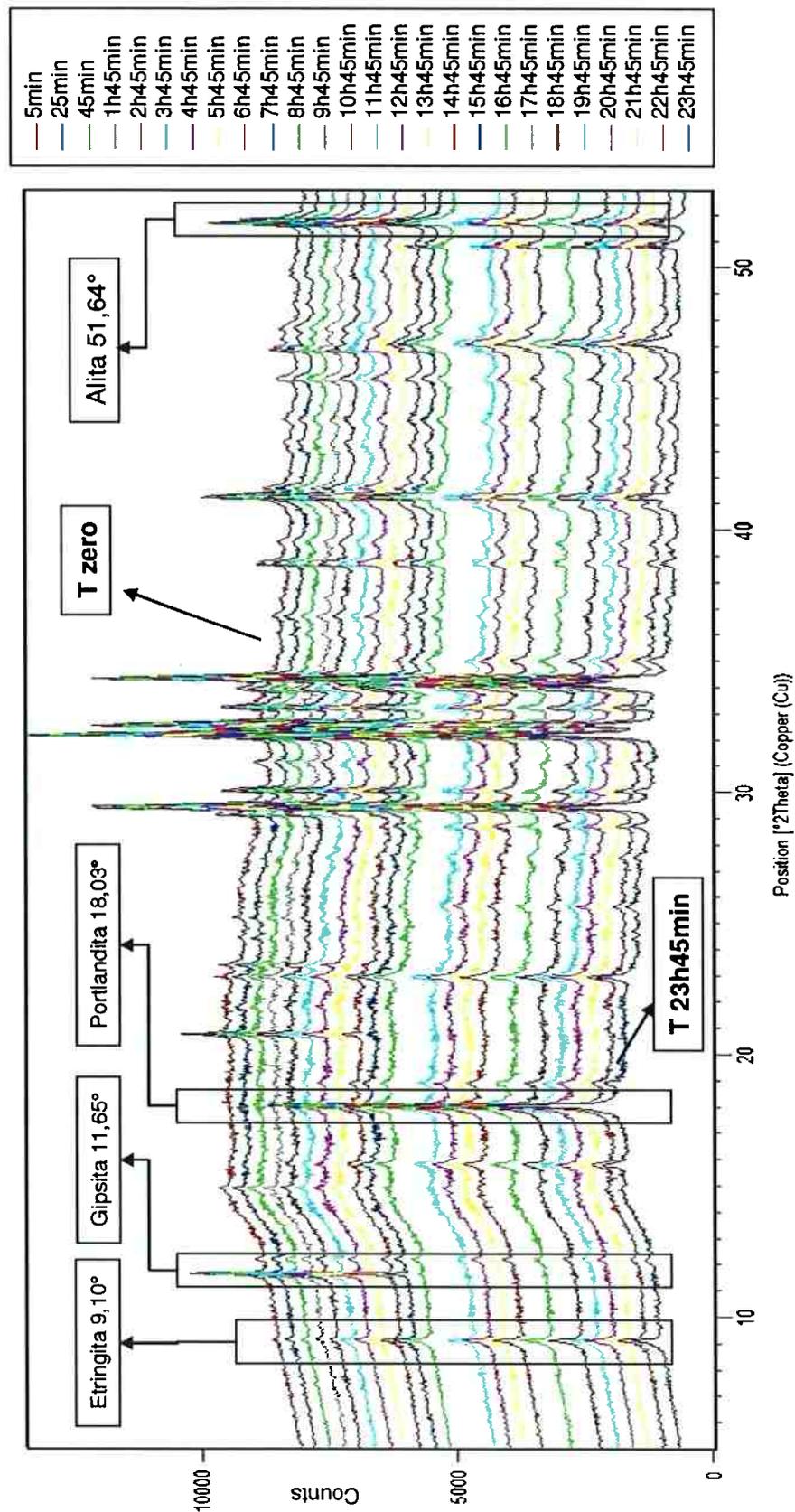
$$\text{Fator de correção} = 1 + \frac{100\% - 94,32\%}{100\%} = 1,057$$

APÊNDICE D

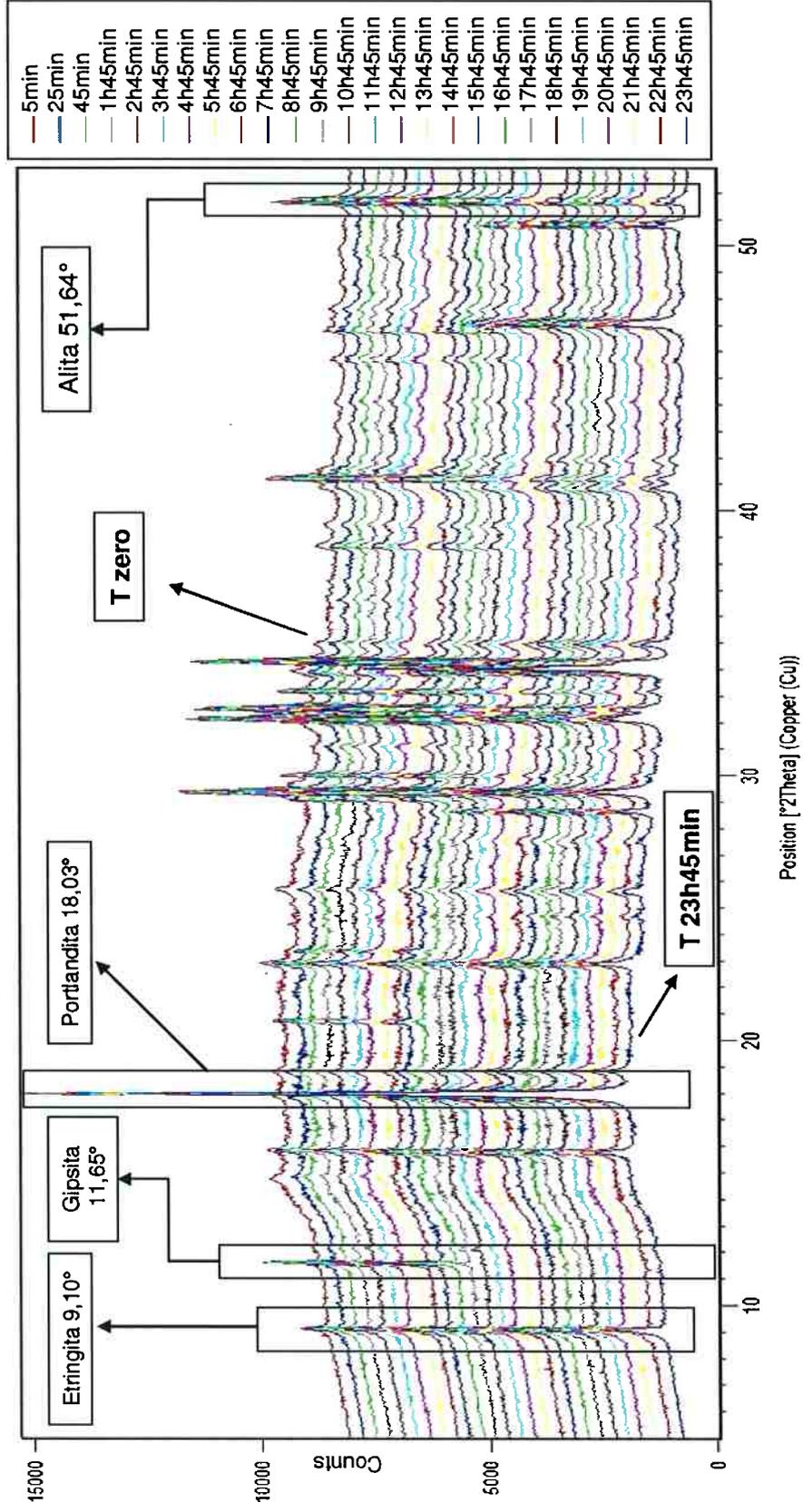
DIFRATOGRAMAS INTERPOSTOS POR PASTA. EM DESTAQUE A EVOLUÇÃO DOS PICOS PRINCIPAIS DE ETRINGITA, GIPSITA, PORTLANDITA E C₃S

- D1 – Difratoogramas da pasta de cimento sem aditivo
- D2 – Difratoogramas da pasta com 1,0% de PCE1
- D3– Difratoogramas da pasta com 0,6% de PCE3

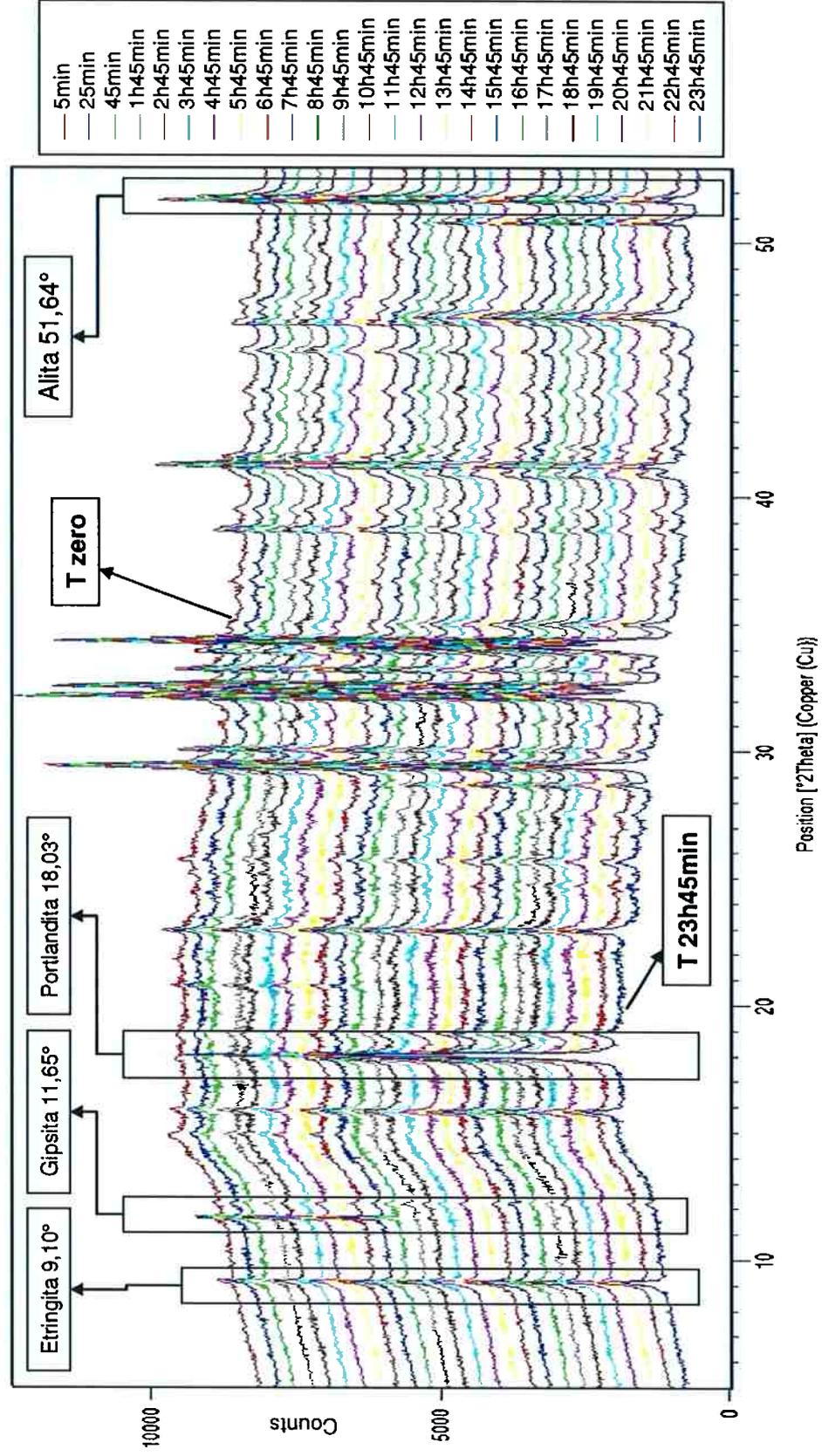
D1 – Difratogramas interpostos da pasta de cimento sem aditivo. Em destaque a evolução dos picos principais de etringita, gipsita, portlandita e C_3S



D2 – Difractogramas interpostos da pasta de cimento preparada com 1,0% de PCE1. Em destaque a evolução dos picos principais de etringita, gipsita, portlandita e c₃s



D2 – Difratogramas interpostos da pasta de cimento preparada com 0,6% de PCE3. Em destaque a evolução dos picos principais de etringita, gipsita, portlandita e c₃s

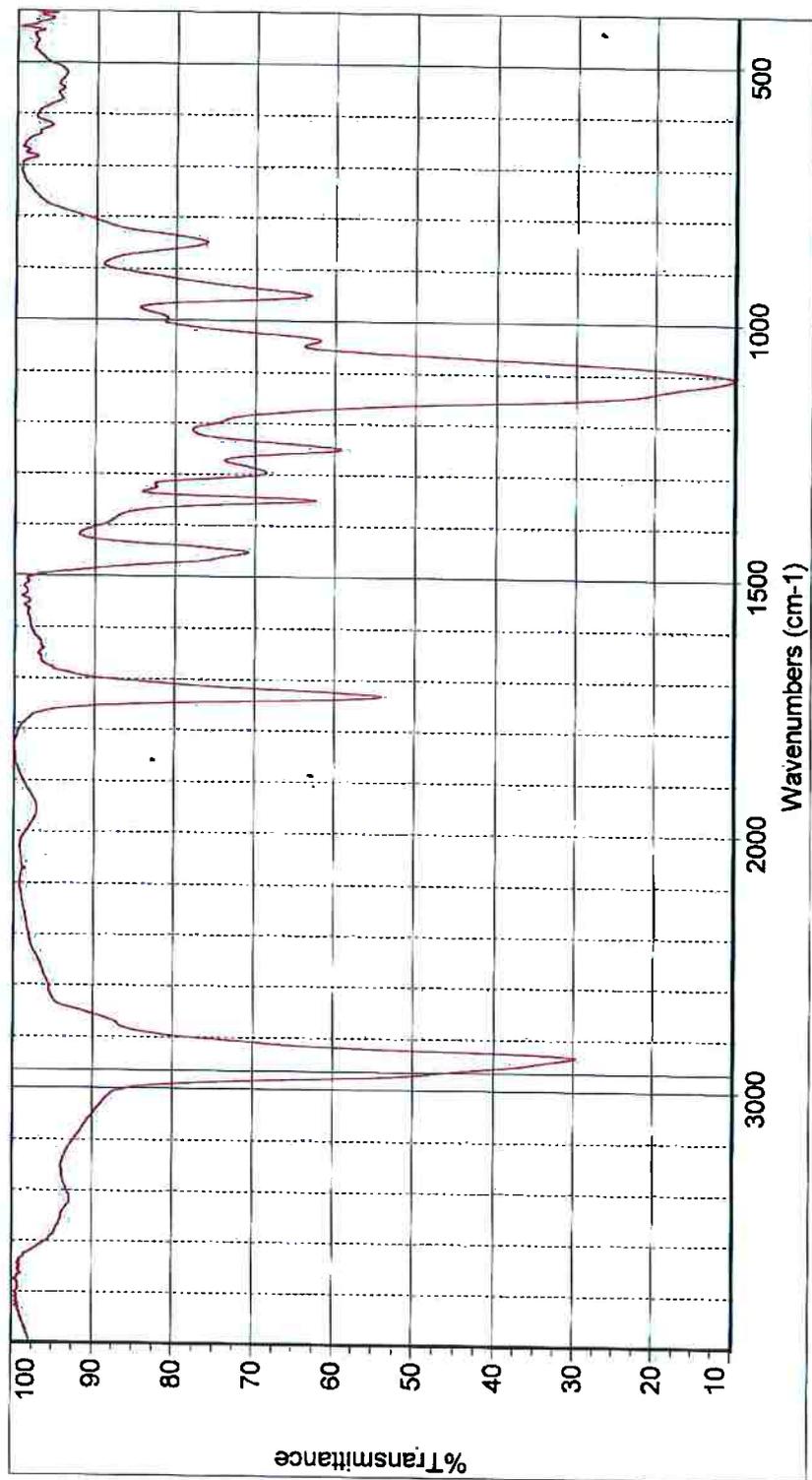


ANEXO A

ESPECTROGRAMAS DOS ADITIVOS PCE1 E PCE3

- A1 – Aditivo PCE1
- A2 – Aditivo PCE3

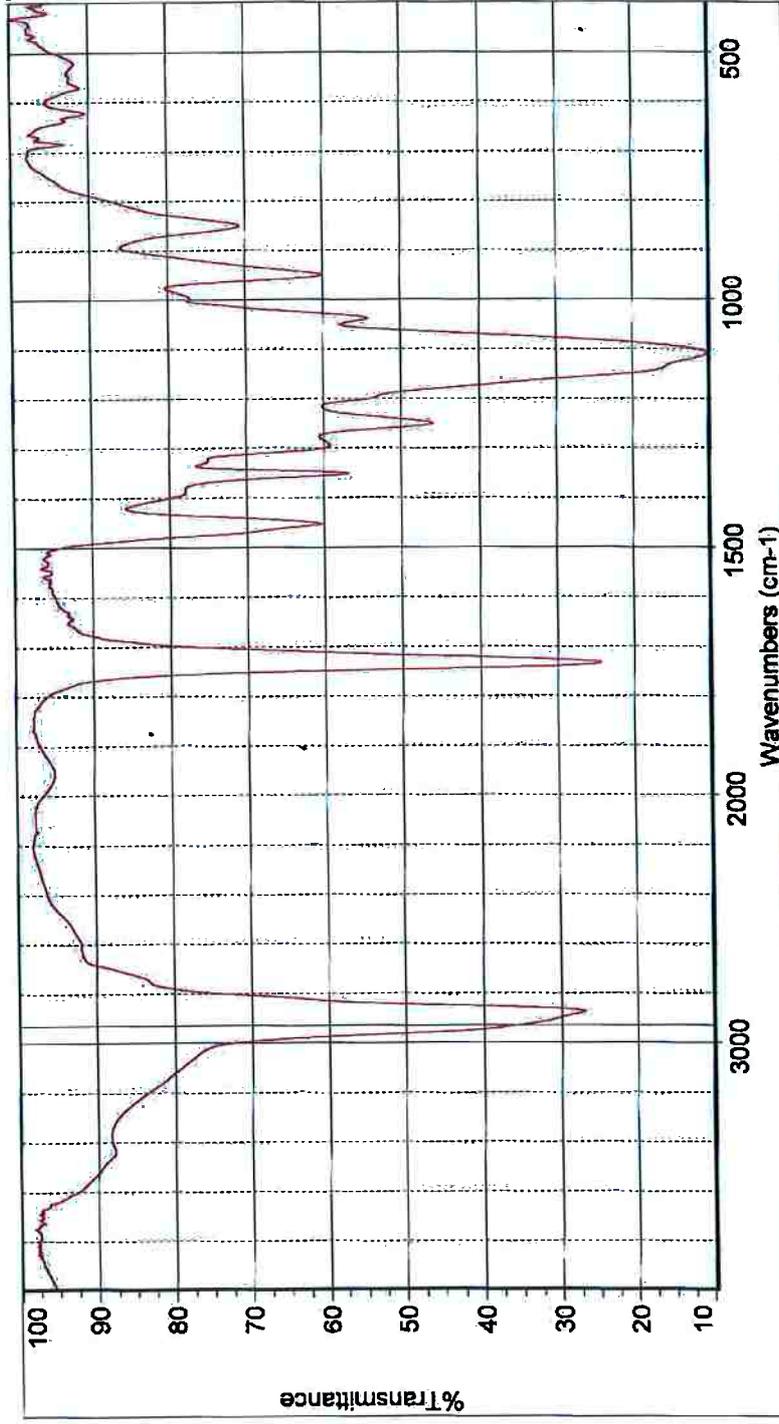
A1 – Espectrograma do aditivo PCE1



Material: "PCE 1"
material seco a 105°C

Filme sobre cristal de KRS-5
Repetições: 32.
Resolução: 4
Data: Dez/2011
Operador: Luciana

A2 – Espectrograma do aditivo PCE3



Material: "PCE3
material seco a 105°C

Filme sobre cristal de KRS-5
Repetições: 32
Resolução: 4
Data: Dez/2011
Operador: Luciana