

DIEGO AUGUSTUS BRAGA DA MOTTA DE OLIVEIRA POLARI

**A INFLUÊNCIA DAS DIFERENTES FORMAS DE SULFATO DE CÁLCIO EM
ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND COM USO DE
SUPERPLASTIFICANTES.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil. Área de Concentração: Tecnologia da Construção.

Orientador: Prof. Protasio Ferreira e Castro, PH.D.

Niterói

2007

P762 Polari, Diego Augustus Braga da Motta de Oliveira.

A influência das diferentes formas de sulfato de cálcio em argamassas de cimento portland com uso de superplastificantes / Diego Augustus Braga da Motta de Oliveira Polari. – Niterói, RJ [s.n.], 2007.

198 f.

Orientador: Protasio Ferreira e Castro.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal Fluminense, 2007.

1. Argamassa. 2. Cimento Portland. 3. Concreto de alto desempenho. 4. Gesso. 5. Engenharia Civil. 6. Reologia. . I. Título.

CDD 691.5

DIEGO AUGUSTUS BRAGA DA MOTTA DE OLIVEIRA POLARI

**A INFLUÊNCIA DAS DIFERENTES FORMAS DE SULFATO DE CÁLCIO EM
ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND COM USO DE
SUPERPLASTIFICANTES.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil. Área de Concentração: Tecnologia da Construção.

Aprovada em Outubro de 2007

BANCA EXAMINADORA

Prof. Protasio Ferreira e Castro, PH.D.
Universidade Federal Fluminense

Prof. Rodrigo Moyses Costa, D.Sc.
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Luis Carlos da Silva Pinto, D.Sc.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Niterói
2007

AGRADECIMENTOS

Às pessoas que deram o sangue para a construção de uma sociedade mais justa e fraterna;

Ao Professor Protasio Ferreira e Castro Ph.D. pelo companheirismo, amizade, e sobremaneira pela preciosa orientação;

Aos meus Pais, Odílio e Nazaré, pelo apoio e incentivo no decorrer da elaboração desta Dissertação;

A minha namorada, Marina Coutinho, pela paciência e apoio no decorrer da elaboração desta Dissertação;

Ao curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, área de Materiais, Patologia, Recuperação e Reforço de Estruturas, da Universidade Federal Fluminense pela oportunidade e contribuição à formação científica e pessoal;

Aos laboratoristas de Materiais da Universidade Gama Filho e Lafarge Concretos, especial ao Mauro, André, Walter, Mauricio e Prof. Pedro Paulo Akil, que, de uma ou de outra forma, contribuíram para a realização deste trabalho, para a concretização do curso e para o nosso aprendizado de vida, o qual serei eternamente grato;

A empresa **HOLCIM** Cimentos S.A., **LAFARGE CONCRETOS**, **SIKA S.A.** e **HAGEN DO BRASIL**, pelo fornecimento de amostras e cooperação técnica no decorrer da elaboração desta Dissertação;

Aos meus colegas do Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, área de Materiais, Patologia, Recuperação e Reforço de Estruturas, da Universidade Federal Fluminense, em especial a Eduardo Lopes de Paula e Alysson Henrique, pela cooperação, e valorosa amizade;

A todos que passaram em minha vida agradeço.

O Autor

RESUMO

Os dispersantes químicos redutores de água tornaram-se parte integrante do concreto e além disto, com a crescente fabricação de concretos de alto desempenho, vêm sendo utilizados com bastante freqüência, os aditivos químicos redutores de água de alta performance, os superplastificantes. Por esta razão, surgem dúvidas freqüentes relativas à compatibilidade físico-química entre um determinado tipo de cimento Portland e aditivo químico redutor de água. Esta análise depende de uma série de parâmetros e um destes, é o tipo de sulfato de cálcio adicionado ao clínquer e o tipo de superplastificantes. A reatividade do sulfato de cálcio usado como regulador de pega do cimento na interação com o C_3A é alterada, influenciando diretamente no comportamento reológico e físico da mistura no processo de hidratação. Neste trabalho abordam-se uma revisão teórica geral da interação físico-química do cimento Portland com um superplastificante e da influência do tipo de sulfato de cálcio nesta interação. São realizados ensaios físicos e químicos no estado fresco e endurecido de argamassas com o uso de superplastificantes para duas formas de sulfato de cálcio distintas, usando um cimento Portland comercializado no mercado como referência, de mesma composição química para posterior análise. São feitas análises comparativas do comportamento destas argamassas diante dos ensaios propostos e uma análise probabilística para avaliação do grau de desempenho de cada superplastificante na variação do tipo de sulfato de cálcio.

Palavras-chave: Superplastificantes, compatibilidade entre cimento e superplastificante, sulfato de cálcio.

ABSTRACT

The water reducing dispersant have become an integral part of the concrete, and further more, with the growing production of high performance concrete, water reducing chemical admixtures of high performance have been frequently used, the superplasticising. For this reason, doubts related to the physio chemical compatibility between one specified Portland cement and water reducing chemical admixtures frequently comes up. This analysis depends on a range of parameters, like the type of calcium sulfate added to the Clinker and the kind of superplasticizer. The reactivity of calcium sulfate used as a regulator of the setting of Portland cement in interaction with C3A is altered, directly influencing the rheological and physical behavior of the mixture during the process of hydration. This work is a theoretical revision of the physio chemical interaction of the Portland cement with the use of superplasticising admixtures and the influence of the type of calcium sulfate in this interaction. This work is a theoretical revision of the physio chemical interaction of the Portland cement with the use of superplasticising admixtures and the influence of the type of calcium sulfate in this interaction. The Physical and chemical rehearsals done with mortars in a fresh and hardened state, with superplasticising admixtures for two distinct forms of calcium sulfate, using as reference a Portland cement which is commercialized in the market, of a same chemical composition for posterior analysis. Comparative analysis of the behavior of these mortars is made ahead of the considered essays and a probability analysis for evaluation of the degree of performance of each superplasticising admixtures in the variation of the type of sulfate calcium.

Key-words: superplasticising, sulfate calcium.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
RESUMO	4
ABSTRACT	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE SÍMBOLOS	14
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DE TEMA.....	15
1.2 OBJETIVO	16
1.3 METODOLOGIA	17
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	18
1.5 PERSPECTIVA HISTÓRICA	19
1.5.1 Histórico do Cimento Portland	19
1.5.2 Histórico dos Superplastificantes	20
1.5.3 Histórico da Durabilidade das Estruturas	21
2 CIMENTO PORTLAND	25
2.1 INTRODUÇÃO.....	25
2.2 FABRICAÇÃO DO CLÍNQUER PORTLAND	28
2.2.1 Formação da Fase Líquida	29
2.2.2 Formação dos silicatos (reações no estado sólido)	29
2.2.3 Resfriamento.....	30
2.2.4 Principais Compostos Químicos Formados	31
2.2.5 Impurezas – Oligoelementos	32
2.3 ADIÇÕES MINERAIS OU SUPLEMENTARES.....	32
2.3.1 Pozolana	32
2.3.2 Escória Básica de Alto-Forno.....	34
2.3.3 Filler Calcário.....	35
2.4 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND	35
2.4.1 Processo de Hidratação do Cimento Portland	37
2.4.1.1 Período de pré-Indução (0 a 15 minutos).....	37
2.4.1.2 Período Dormente (Primeiras horas).....	37
2.4.1.3 Período de Aceleração (3 horas a 12 horas após a mistura)	38
2.4.1.4 Período Pós-aceleração (8 horas a 24 horas após a mistura)	38

2.4.2	Hidratação dos Silicatos de Cálcio - C ₃ S e C ₂ S.....	39
2.4.3	Hidratação dos Aluminatos e Ferro Aluminatos Cálcicos.....	40
2.4.4	Hidratação da CaO livre.....	41
2.5	A PEGA DO CIMENTO PORTLAND	41
2.5.1	Parâmetros que influenciam a Pega do Cimento Portland.....	42
2.5.2	Parâmetros Físicos	42
2.5.2.1	Amassamento.....	42
2.5.2.2	Finura do cimento.....	43
2.5.2.3	Temperatura.....	43
2.5.2.4	Degradação / Envelhecimento	44
2.5.3	Parâmetros Químicos	44
2.5.3.1	Fases do clínquer.....	44
2.5.3.2	Cal Livre do clínquer.....	45
2.5.4	Defeitos de Pega.....	45
3	SULFATO DE CÁLCIO	46
3.1	INTRODUÇÃO.....	46
3.2	ADIÇÃO DO GESSO AO CLÍNQUER PORTLAND NA HIDRATAÇÃO.....	49
3.3	REATIVIDADE DOS SULFATOS E ALUMINATOS.....	51
3.4	SULFATAGEM ÓTIMA	54
3.5	IMPORTÂNCIA DA VELOCIDADE DE FORMAÇÃO DA ETRINGITA.....	55
4	DISPERSANTES QUÍMICOS	57
4.1	INTRODUÇÃO.....	57
4.2	CONCEITUAÇÃO	58
4.3	APLICAÇÃO DOS ADITIVOS QUÍMICOS	59
4.4	ASPECTOS ECONÔMICOS.....	60
4.5	CLASSIFICAÇÃO E TIPOS ESPECÍFICOS	61
5	SUPERPLASTIFICANTES	66
5.1	SUPERPLASTIFICANTES.....	66
5.2	CONCEITUAÇÃO	72
5.3	BASE QUÍMICA	74
5.4	TENDÊNCIA DE AGLOMERAÇÃO DAS PARTÍCULAS FINAS	80
5.5	MECANISMO DE ESTABILIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES COLOIDAIIS.....	82
5.6	MECANISMO DE AÇÃO DOS SUPERPLASTIFICANTES.....	87
5.6.1	Interações Físicas.....	87
5.6.2	Interações Químicas	91
6	INFLUÊNCIA DO GESSO NO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND COM USO DE SUPERPLASTIFICANTES	92
6.1	INTERAÇÃO DO GESSO COM SUPERPLASTIFICANTE DURANTE O PROCESSO INICIAL DE HIDRATAÇÃO.....	92
6.2	EFEITO DOS SUPERPLASTIFICANTES SOBRE A PASTA DE CIMENTO PORTLAND.....	94
6.2.1	Reologia da Pasta de Cimento Portland.....	94
6.2.2	Adsorção.....	96
6.3	MICROESTRUTURA E HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND NA PRESENÇA DOS SUPERPLASTIFICANTES.....	97
6.3.1	Período de Pré-Indução (0 a 15 minutos)	98
6.3.2	Período de Dormência (15 minutos a 3 horas)	98
6.3.3	Período de Aceleração (3 horas a 8 horas)	99
6.3.4	Período de Pós-Aceleração (8 horas a 24 horas).....	99

6.4	O PAPEL DO SULFATO DE CÁLCIO – GESSO.....	100
7	SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	102
7.1	SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO.....	102
7.2	MATERIAIS CIMENTÍCIOS	103
7.2.1	Composição Química.....	105
7.2.2	Massa Específica.....	106
7.2.3	pH	107
7.2.4	Distribuição Granulométrica.....	107
7.2.5	Resistência a Compressão do Cimento Portland.....	108
7.3	AGREGADO MIÚDO	110
7.3.1	Granulometria	110
7.4	SUPERPLASTIFICANTES.....	110
7.5	ÁGUA.....	111
8	PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	112
8.1	DEFINIÇÃO	112
8.2	ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL - ARGAMASSA PADRÃO.....	115
8.3	DETERMINAÇÃO DO PH EXATO.....	128
8.4	DETERMINAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE – NBR 9779/95	130
8.5	ENSAIO DE KANTRO OU MINIABATIMENTO – “MINI-SLUMP”	143
8.6	DETERMINAÇÃO DO AR INCORPORADO E DA MASSA ESPECÍFICA PELO MÉTODO GRAVIMÉTRICO	151
8.7	DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA NORMAL – “FLOW TABLE”	157
8.8	MODELO ESTATÍSTICO DO TESTE PARA ESTIMATIVA DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL	162
9	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	164
	REFERÊNCIAS.....	167
	OBRAS CITADAS	167
	OBRAS CONSULTADAS	170
	APÊNDICES	171
	APÊNDICE 1	172

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais elementos do clínquer. (AGOPYAN et al, 1998).....	28
Tabela 2.2 – Etapas da clinquerização. (CARVALHO FILHO, 1999).....	29
Tabela 2.3 – Fases do clínquer (BAUER, L.A).....	30
Tabela 2.4 –Propriedades dos principais compostos do cimento Portland. (AGOPYAN et al, 1998)	31
Tabela 3.1 –Tipos de gesso encontrados no Brasil. (LAFARGE BRASIL, 2001).....	48
Tabela 3.2: Reatividade dos íons Ca^{++} , SO_4^- ou OH^- .(LAFARGE BRASIL, 2001)....	51
Tabela 7.1 - Nomenclatura para cada cimento Portland utilizado na pesquisa.....	104
Tabela 7.2 - Holcim S/A – Composições químicas dos cimentos.....	105
Tabela 7.3 - Holcim S/A – Compostos minerais dos clínquers.....	106
Tabela 7.4 - Dados da massa específica e do pH dos cimentos.....	106
Tabela 7.5 - Valores da resistência à compressão axial das argamassas (s/ uso de dispersantes).....	109
Tabela 7.6 - Frações Granulométricas da areia padrão – IPT/SP.....	110
Tabela 7.7 - Dados técnicos dos superplastificantes.	111
Tabela 8.1 - Dados dos Materiais de cada Traço Estudado.....	114
Tabela 8.2 – Traço Padrão para ensaio de resistência a compressão.....	117
Tabela 8.3 – Resultados experimentais da resistência à compressão axial.	119
Tabela 8.4 - Análise estatística sobre a resistência a compressão -REF.....	123
Tabela 8.5 - Análise estatística sobre a resistência a compressão - PUR.	123
Tabela 8.6 - Análise estatística sobre a resistência a compressão - MIN.	124
Tabela 8.7 - Valores do pH de cada amostra.....	129
Tabela 8.8 - Análise estatística sobre o pH das argamassas.....	130
Tabela 8.9 - Absorção capilar das argamassas.	135
Tabela 8.10 - Análise estatística do ensaio de absorção por capilaridade - REF....	138
Tabela 8.11 - Análise estatística do ensaio de absorção por capilaridade -PUR. ...	138
Tabela 8.12 - Análise estatística do ensaio de absorção por capilaridade - MIN. ...	138
Tabela 8.13 - Análise estatística da capilaridade – S/ Aditivo.	142
Tabela 8.14 - Análise estatística da capilaridade - NAF.....	142
Tabela 8.15 - Análise estatística da capilaridade-MEL.....	142
Tabela 8.16 - Análise estatística da capilaridade - POLI.....	143
Tabela 8.17 - Consumo dos materiais para o ensaio de Kantro.....	146
Tabela 8.18 - Espalhamento médio (mm) em função do tempo (mim).....	147
Tabela 8.19 - nálise estatística sobre o ensaio de cone de “Kantro”.....	151
Tabela 8.20 - Valores da massa específica e teor de ar incorporado.	154
Tabela 8.21 - Análise estatística sobre o teor de ar incorporado.	156
Tabela 8.22 - Análise estatística sobre a massa específica.	157

Tabela 8.23 - Resultados do Índice de consistência normal - I_c	160
Tabela 8.24 - Análise estatística sobre o índice de consistência normal.	162
Tabela 8.25 - Estimativa estatística para valores de resistência a compressão axial.	163

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Inter-relacionamento entre conceitos de durabilidade e desempenho. (DE SOUZA & RIPPER, 1995)	23
Figura 1.2 - Diferentes desempenhos de uma estrutura, com o tempo em função de diferentes fenômenos patológicos. (DE SOUZA & RIPPER, 1995).....	24
Figura 2.1 - Relação da finura do cimento com a quantidade de água necessária para hidratação (CARVALHO FILHO, 1999).....	43
Figura 2.2 - Influência do teor de CaO Livre no início de pega de um cimento. (LAFARGE BRASIL, 2001).....	45
Figura 5.1 - Partículas da pasta de cimento numa estrutura floculada.(AITCIN, 2000).	67
Figura. 5.2 – Decantação do cimento Portland; (a) vista dos frascos graduados após 48 hs; (b) pormenor do volume ocupado pelas partículas decantadas.(AITCIN, 2000)	68
Figura 5.3 – Efeito do superplastificantes na pasta de cimento. A = Cimento + Água; B = Cimento + Água + Superplastificante (RAMACHANDRAN).....	72
Figura 5.4 - Estrutura química do Lignossulfonatos (FORMAGINI, 2005).....	75
Figura 5.5 - Estrutura química e processo de fabricação do SMF (FORMAGINI, 2005).	76
Figura 5.6 - Estrutura química e processo de fabricação do SNF.(ALMEIDA, 1984).	77
Figura 5.7 - Estrutura química das moléculas dos Poliacriatos. (FORMAGINI, 2005).	79
Figura 5.8 - Partícula de um etére policarboxílico. (ISAIA, 2005).....	80
Figura 5.9 - Causa das aglomerações entre as partículas: (PETRUCCI, 2005).....	82
Figura 5.10 – Dispersão e empacotamento de partículas. (PANDOLFELLI et al, 2000).	82
Figura 5.11 - (a) - Arranjo espacial dos íons constituintes da dupla camada elétrica de partículas; (b) – Queda do potencial elétrico de superfície em função da distância no interior das camadas de Stern e difusa que circundam a partícula. (PANDOLFELLI et al, 2000).....	83
Figura 5.12 - Efeito estérico sobre as partículas de cimento. (ISAIA, 2005)	84
Figura 5.13 - Efeito da adsorção de moléculas ionizadas: estabilização eletroestérica: (1) plano de superfície; (2) plano de carga; (3) plano de Stern (Ψ_0 – potencial de superfície; Ψ_{pc} – potencial do plano de carga; Ψ_s – potencial de Stern. (PANDOLFELLI et al, 2000).....	86
Figura 5.14 - Molécula de um dispersante tensoativo. (ALMEIDA, 1984)	88
Figura 5.15 - Diferentes tipos de agentes dispersivos.(AITCIN , 2000).....	89

Figura 5.16 - Mecanismo de adsorção num efeito lubrificante da pasta. (ALMEIDA, 1984).	90
Figura 5.17 - Adsorção das moléculas dos dispersantes sobre uma partícula de cimento Portland. (FORMAGINI, 2005).	91
Figura 6.1 - Complexidade das interações entre cimento Portland, sulfato de cálcio e aditivos. (AITCIN, 2000)	93
Figura 6.2 - Efeito de um SNF na viscosidade da pasta de cimento Portland.(RAMACHANDRAN)	95
Figura 6.3 - Influência do peso molecular dos superplastificantes sobre uma pasta de cimento no ensaio de Miniabatimento. .(RAMACHANDRAN)	96
Figura 6.4 - Adsorção de moléculas de SMF nos compostos do cimento durante a hidratação. (RAMACHANDRAN).	97
Figura 6.5 – Efeito do tipo de sulfato na viscosidade aparente de pasta de cimento contendo superplastificante a base de naftaleno. (RAMACHANDRAN)	101
Figura 7.1 - Distribuição granulométrica dos cimentos Portland; (a) Gesso Mineral, (b) Gesso Purac.	108
Figura 7.2 - Demonstração gráfica da evolução (%) da resistência mecânica das argamassas:	109
Figura 8.1 - Máquina de ensaio.	116
Figura 8.2 - Configuração do rompimento dos corpos-de-prova aos 28 dias.	118
Figura 8.3 - Evolução da resistência mecânica de cada tipo de cimento Portland modificado com uso dos superplastificantes: (a) REF; (b) PURAC; (c) MINERAL.	120
Figuras 8.4 - Comparativo da evolução da resistência mecânica no uso do superplastificante para diferentes formas de sulfato de cálcio.	121
Figuras 8.5 - Comparativo entre o comportamento real e estatístico da evolução da resistência mecânica no cimento referência.	125
Figuras 8.6 - Comparativo entre o comportamento real e estatístico da evolução da resistência mecânica no cimento gesso Purac.	126
Figuras 8.7 - Comparativo da evolução da resistência mecânica no cimento gesso Mineral para cada tipo de superplastificante.	127
Figura 8.8 - Medição do pH das argamassas.	128
Figura 8.9 - Registro fotográfico: (a) Balança hidrostática; (b) Sistema de vedação das superfícies dos corpos-de-prova.	132
Figura 8.10 - Registro fotográfico: Corpos de prova imersos em água.	133
Figura 8.11 - Distribuição interna da água num corpo-de-prova.	134
Figura 8.12 - Desempenho dos dispersantes para cada tipo de sulfato de cálcio: (a) REF; (b) PUR; (c) MIN.	136
Figura 8.13 - Desempenho dos superplastificantes para cada tipo de sulfato de cálcio: (a) Sem aditivo: (b) Naftaleno: (b) Melanina: (d) Policarboxílico.	140
Figura 8.14 - Modelo esquemático do cone de “Kantro”.	143
Figuras 8.15 - Registro fotográfico do processo do ensaio de “Kantro”.	144
Figura 8.16 - Registro fotográfico do processo do ensaio de “Kantro”.	145
Figura 8.17 - Registro fotográfico do processo do ensaio de “Kantro”.	145
Figura 8.18 - Modelo teórico para análise da compatibilidade de um dispersante.	146
Figura 8.19 - Desempenho dos superplastificantes para cada sulfato de cálcio: (a) REF; (b) PUR; (c) MIN.	148
Figura 8.20 - Influência do sulfato de cálcio e do tipo de superplastificante na plasticidade.	149
Figuras 8.21 - Comportamento do ar Incorporado e massa específica para as diferentes formas de sulfato de cálcio com o uso do superplastificantes.	154

Figura 8.22 - Modelo Esquemático do Flow Table.	158
Figura 8.23 - Registro fotográfico do processo do ensaio para determinação do índice de consistência normal.	158
Figura 8.24 - Registro fotográfico do processo do ensaio para determinação do índice de consistência normal da pasta.	159
Figura 8.25 - Apresentação gráfica dos valores dos índices de consistência normal.	161
Figura 8.26 - Apresentação gráfica da variação dos resíduos para as idades de 03, 07 e 28 dias.	163

LISTA DE SÍMBOLOS

a) Letras romanas minúsculas

a/c	-	relação água/cimento, em massa
f_c	-	resistência à compressão do concreto obtida de um corpo-de-prova
f_{c28}	-	resistência característica à compressão do concreto especificada no projeto estrutural
f_{ck}	-	resistência à compressão do concreto a 28 dias de idade
t	-	tempo
I_c		Índice de Consistência Normal
REF		Cimento Referência para a pesquisa Experimental
MIN		Cimento com adição de 4% de Gesso Mineral
PUR		Cimento com adição de 3% de Gesso Purac

b) Letras romanas maiúsculas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing Materials
DIN	Deutsche Industrie Normen
NBR	Norma Brasileira
RILEM	Reunião Internacional de Laboratórios de Ensaios e Pesquisas sobre Materiais e as Construções
ACI	American Concrete Institute

Os símbolos cujas definições não se fazem presentes na listagem anterior estão descritos no decorrer do texto, conforme suas ocorrências.

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DE TEMA.

Os aditivos químicos ou dispersantes químicos tornaram-se integrantes fundamentais dos concretos modernos. Por esta razão, despertam interesses as questões relativas à incompatibilidade entre alguns tipos de aditivo e certos componentes químicos do cimento Portland.

Segundo Coutinho (1973), os dispersantes (substâncias tensoativas ou surfactantes) são compostos orgânicos que, quando adicionados a misturas de cimento Portland, têm a finalidade de modificar a reologia no estado fresco ou proporcionar certas propriedades ao material endurecido. Os dispersantes químicos permitem incrementar a fluidez de concretos e argamassas, com conseqüente melhora das características reológicas e químicas do material, o que pode torná-lo mais econômico e durável.

Os dispersantes são, normalmente, compostos orgânicos que apresentam uma tendência natural de adesão às partículas sólidas, interagindo com os grãos de cimento. Desta forma, reduzem-se as tensões interfaciais geradas pela tendência natural de floculação do cimento Portland em um meio polar (água).

Sabe-se, todavia, que as composições químicas e a forma dos compostos de um cimento Portland são quase sempre diferentes em cada moagem realizada. Por esta razão, a análise da compatibilidade físico-química entre um cimento Portland qualquer e um dispersante químico é considerada difícil, notadamente, devido aos diversos parâmetros que influenciam o processo de cozedura do clínquer Portland e a eventual presença de adições.

Neste trabalho foram estudados os dispersantes químicos da família dos superplastificantes, ou redutores de água de alto desempenho, com cimento Portland tipo V, alterando o tipo de sulfato de cálcio.

Atualmente, ainda são necessários estudos para uma melhor compreensão dos efeitos da atuação dos superplastificantes sobre o cimento Portland durante a mistura do concreto e o processo no estágio inicial da hidratação das partículas. Entretanto, sabe-se que a ação desta família de aditivos está relacionada a um efeito de natureza química e física (Interações químicas e físicas).

Um exemplo dos inúmeros estudos já realizados sobre o tema da compatibilidade dos aditivos e o cimento Portland é o trabalho de Collepari (1984). Ele correlacionou as diferenças de comportamento reológico da mistura à presença de C3A, gesso e álcalis, assim como a reatividade do sulfato de cálcio utilizado como regulador de pega do cimento. Collepari afirma que, quanto maior o conteúdo de álcalis, maior a velocidade das reações e, conseqüentemente, maior a perda de resistência.

Por fim, ele considera que a presença de superplastificante acelera as reações entre o C3A e o gesso. Logo, cimentos Portland contendo maior quantidade de aluminato tricálcico C3A, costumam perder mais rapidamente a consistência inicial na presença de superplastificantes (ACI 212, 2001).

1.2 OBJETIVO

O objetivo desta dissertação de mestrado é revisar o conhecimento científico e tecnológico relacionado à influência do tipo de sulfato de cálcio na compatibilidade física entre os superplastificantes e o cimento Portland, envolvendo análises teóricas e probabilísticas desenvolvidas a partir de ensaios físicos no estado fresco e endurecidos de argamassas de cimento Portland.

Em virtude disto, será possível averiguar se há influência do tipo de sulfato de cálcio no comportamento físico, químico e reológico das argamassas com ou sem o uso dos superplastificantes, nos ensaios propostos na dissertação.

Com esta contribuição espera-se colaborar na orientação relativa a questões técnicas e econômicas sobre a escolha e manuseio dos aditivos superplastificantes na fabricação de concretos e argamassas.

1.3 METODOLOGIA

O estudo aqui apresentado foi desenvolvido a partir da metodologia a seguir descrita.

A) Estudo do Processo de Hidratação do Cimento Portland

Estudo da teoria do processo de hidratação da pasta de cimento Portland sem o uso de dispersantes químicos, através da análise teórica da microestrutura da pasta de cimento, visando o entendimento nos compostos químicos que serão formados durante seu processo inicial de hidratação.

B) Estudo Técnico dos Efeitos dos Superplastificantes na Hidratação do Cimento Portland

Estudo do mecanismo de atuação dos superplastificantes durante o processo de hidratação. Desta forma, procura-se compreender os efeitos dos superplastificantes sobre as partículas de cimento Portland.

C) Estudo da Influência do Sulfato de Cálcio na presença do Superplastificante na Hidratação do Cimento Portland

Estudo da teoria da interação físico-química do sulfato de cálcio com o superplastificante no processo de hidratação da pasta.

D) Seleção e Caracterização dos Materiais Componentes para a Elaboração dos Ensaios Propostos.

Seleção e Caracterização dos materiais destinados à produção das argamassas para realização dos ensaios propostos.

E) Produção e Caracterização Físico-Química das Argamassas no Estado Fresco e Endurecido

A partir do projeto de mistura, produzir argamassas visando caracterizá-la no estado fresco e endurecido por meio de ensaios físicos. Desta forma, compreender o comportamento dos superplastificantes sob parâmetros que possam fornecer dados relevantes sobre os efeitos dos superplastificantes na hidratação da pasta, tais como: retardamento da pega, abatimento e resistência à compressão.

F) Produção e Caracterização Físico-Química das Argamassas para Parâmetros de Durabilidade

Verificar a influência do uso dos superplastificantes sobre requisitos de **Durabilidade**, através da análise de parâmetros relativos a ensaios físico-químicos

realizados sobre as pastas de cimento Portland, tais como ensaios de pH exato e ensaios de absorção de água por capilaridade.

G) Análise Estatística do Comportamento das Argamassas de Cimento Portland com a presença dos Superplastificantes.

Verificar a influência do uso dos superplastificantes e do tipo de Sulfato de Cálcio na interpretação dos resultados obtidos através de um modelo estatístico eficaz usado somente como teste para futuros análises, onde a amostragem for maior.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está dividida em 10 capítulos.

O primeiro capítulo apresenta algumas considerações gerais a respeito da compatibilidade do cimento Portland e dos superplastificantes. Define ainda a metodologia adotada para a pesquisa, o objetivo e a estrutura da dissertação.

No capítulo 2 se faz uma revisão dos processos de hidratação dos aluminatos e silicatos do cimento, assim como da evolução da hidratação da pasta durante os estágios iniciais de endurecimento.

O capítulo três discute os tipos de sulfato de cálcio encontrados no mercado. Apresenta, por meio de revisão bibliográfica, a influência do sulfato de cálcio sobre o processo de hidratação do cimento Portland. Além disso, analisa se determinados tipos de gesso têm influência sobre o processo de hidratação.

É mostrado no capítulo quatro o processo histórico da evolução dos dispersantes químicos, encontrados no mercado. Além do mais, faz-se uma breve apresentação das normas indicando as exigências mais significativas.

No capítulo cinco é feita uma análise dos superplastificantes de última geração (propriedades) e o mecanismo de atuação e efeitos na hidratação da pasta de Cimento Portland.

Finalmente, em termos de revisão bibliográfica, são abordados no capítulo seis os efeitos da presença do sulfato de cálcio na hidratação da pasta de Cimento. Notadamente, quando se utilizam os superplastificantes. Além disso, comenta-se a influência da base química dos dispersantes químicos de alto desempenho sobre o Cimento Portland.

São mostrados no capítulo sete, o processo para seleção dos materiais componentes na preparação das argamassas de Cimento Portland e os resultados desta caracterização dos materiais.

Serão apresentados e discutidos no capítulo oito, os ensaios físico-químicos tanto no estado fresco (massa específica, Incorporação de Ar, Flow Table e o Ensaio do Mini-abatimento) como no endurecido (Resistência à compressão axial das Argamassas) e ainda para os ensaios de durabilidade (Absorção capilar por capilaridade e aferição do pH). Para todos os ensaios foram realizadas simulações de modelos estatísticos com fins de: prever ou estimar futuros desempenhos de argamassas não ensaiadas e análise de influências de parâmetros nos resultados obtidos experimentalmente.

Finalizando, no capítulo nove, são apresentadas as conclusões sobre o estudo proposto nesta dissertação de mestrado, bem como sugestões para trabalhos futuros que possam vir dar continuidade neste estudo.

1.5 PERSPECTIVA HISTÓRICA

1.5.1 Histórico do Cimento Portland

É difícil precisar quando foi erigida a primeira construção na qual se utilizou um material de caráter cimentício como ligante. Entretanto é plausível imaginar os primórdios dessa técnica a partir de experiências do homem primitivo ao aquecer sobre o fogo rochas calcárias ou margosas, que se desidratavam com o calor, se pulverizando em fragmentos menores (pó), que a ação da água da chuva depois tornava duros e resistentes. Daí talvez tenha surgido à idéia de empregar esse pó como material de ligação para unir fragmentos de pedra ou blocos primitivos de barro secos ao sol.

É sabido que, ao longo do tempo, começaram a ser preparados, por diferentes povos, vários ligantes desse tipo, que eram misturados com a areia, fragmentos de tijolos, etc.. Assim, desde a antiguidade asiática até os povos mediterrânicos, muitos se utilizaram de argamassas hidráulicas obtidas a partir de misturas de cal, cinzas e pozolanas.

A evolução das argamassas e concretos tomou um grande impulso no século XVIII, com as pesquisas efetuadas por John Smeaton, engenheiro responsável pela reconstrução do Farol de Eddystone em Cornwall, no sudoeste da Inglaterra

(GOMA, 1879) e posteriormente por Louis J. Vicat, que verificou a possibilidade de unir, em proporções adequadas, calcários e argila, para a obtenção de cimento (BOGUE, 1955).

Foi em 1885, porém, que um engenheiro inglês, Frederik Ransome, patenteou um forno rotativo horizontal, que fazia com que o material a ser calcinado se movesse de uma extremidade para a outra, aumentando sensivelmente a capacidade de queima das matérias-primas, o que proporcionam a obtenção de um produto mais homogêneo.

No Brasil, as primeiras tentativas para a fabricação do cimento Portland ocorreram em 1888, quando o Eng. Louis Felipe Alves, em parceria com o Comendador Antônio Proost Rodovalho, empenharam-se para a construção de duas fábricas de cimento no país. A fábrica implementada na Paraíba durou apenas três meses e a de São Paulo funcionou de 1897 a 1918.

Hoje em dia, a indústria Brasileira de cimento é constituída por dez grupos empresariais responsáveis pela operação de 57 fábricas, distribuídas por todo o território nacional. O Brasil é o 8º maior produtor mundial de cimento com uma produção anual de cerca de 34,4 milhões de toneladas.

1.5.2 Histórico dos Superplastificantes

Os primeiros dispersantes introduzidos ao concreto com função de plastificar a massa, começaram a serem utilizados na década de 50 e eram quimicamente à base de lignosulfonatos. Para a época, era um produto barato com um nível de desempenho satisfatório para a elaboração de concretos com resistência entre 15 a 25 MPa. É importante notar que, os primeiros aditivos comercializados na década de 50 eram usados com ação plastificadora e não como se acreditava na época, como redutores de água. (AITCIN, 2000.).

Na década seguinte, patenteou-se no Japão, o dispersante à base de policondensados de naftaleno sulfonado, no qual tinham características também de redução de água com desempenho mais eficaz que os lignosulfonatos. Esses aditivos eram usados para aumentar a fluidez do concreto e garantir o abatimento necessário para a concretagem.

Entretanto, para melhor eficiência dos aditivos químicos, devido ao método de transporte de concretos naquela época, os aditivos eram incorporados ao concreto

no lançamento do próprio, por motivo de segurança, já que era perigoso transportar um concreto muito fluído num caminhão-betoneira e também, pela razão de se evitar a segregação pelo período de tempo em transporte.

Já nos anos 80, à medida que a quantidade na dosagem de superplastificantes aumentava, os fabricantes constatavam que os dispersantes também poderiam ser utilizados como redutores de água de grande efeito e eram muito mais poderosos que os lignossulfonatos básicos comercializados na época, podendo assim serem adicionados em quantidades muito maiores, sem que houvesse qualquer retardamento excessivo do concreto ou incorporação de ar em demasia, à medida que essas quantidades de aditivo iam aumentando. Através dessas conclusões, constata-se que, com a diminuição da relação a/c para próximo de **0,30**, não alterava a plasticidade do concreto. Portanto com essa nova idéia sobre os dispersantes conseguiu-se gerar concretos com elevadas resistências à compressão.

1.5.3 Histórico da Durabilidade das Estruturas

Redigida em 1970 para substituir a **NB-1**, a **NBR 6118** introduziu o conceito probabilístico para cargas e materiais. A revisão nos anos 80 enfatizou o conceito de durabilidade que provocou a criação da norma **NBR 14931**.

A **NBR 6118** refere-se em seu texto que a estrutura de concreto deve manter sua segurança, estabilidade e aptidão em serviço durante o período correspondente à sua **vida útil**. Entretanto, a dificuldade de se introduzir o fator “tempo” na abordagem da durabilidade das estruturas de concreto é conseqüência da complexidade dos mecanismos de deterioração envolvidos. A associação destes dois conceitos é imprescindível para o projeto e execução da obra com aspectos de durabilidade.

Portanto, pode-se definir o conceito de durabilidade como um parâmetro que correlaciona a aplicação das características de deterioração do material (concreto, concreto armado e concreto protendido e seus sistemas estruturais) a uma determinada construção, e conseqüentemente, estimar, a vida útil probabilística da obras.

Sabe-se que o concreto armado possui características técnicas que adequam bem ao estilo de construção e por isso o torna um material muito vantajoso e

largamente utilizado no mundo. Sendo assim, a durabilidade estará diretamente ligada à resistência mecânica e/ou química aos agentes agressivos presentes ao meio ambiente que ao longo do tempo interagiram com os compostos químicos do cimento Portland, gerando o envelhecimento da estrutura que provocaram a perda progressiva do desempenho estético, funcional e até, estrutural.

Nestes termos, alguns pesquisadores estudaram a durabilidade a partir das características intrínsecas do material, isto é, o comportamento das matérias-primas do concreto e principalmente a quantidade de água no sistema pseudo-sólido. Portanto, os estudos passaram a focalizar a durabilidade em função das características do concreto com: densidade, permeabilidade, alcalinidade, fissuração, resistência química articulada com as resistências mecânicas e os esforços solicitantes da estrutura.

Na Figura 1.1 resume os vários parâmetros relacionados com os critérios para a obtenção de uma construção durável.

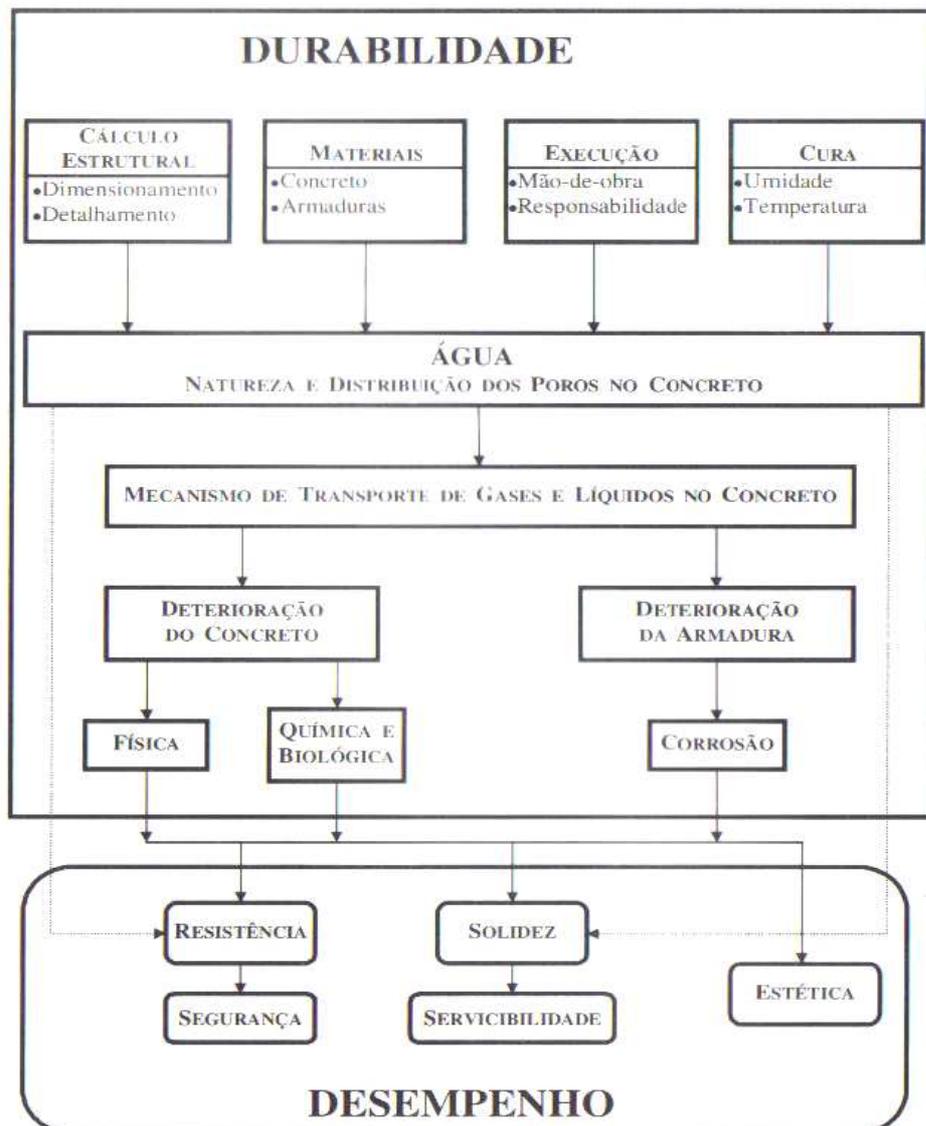


Figura 1.1 - Inter-relacionamento entre conceitos de durabilidade e desempenho. (DE SOUZA & RIPPER, 1995)

Pelo exposto, nota-se que a perda de desempenho dependerá da velocidade das ações e principalmente dos cuidados tomados nas seguintes fases: projeto; execução; uso e manutenção.

Portanto, o surgimento das patologias nas estruturas de concreto armado e protendido, podem ser imputados a ações mecânicas, físicas e químicas. Enfatize-se ainda, o comportamento do concreto como material sujeito a projeto de misturas com variação dos componentes e nos compostos do aglomerante cimentício, será diferente diante de cada agente de deterioração a que for submetido, sendo a forma

e a velocidade de deterioração, função da natureza do material e das condições climáticas de exposição aos agentes agressivos.

Todavia, mesmo com os cuidados nas fases acima citadas e apesar de execução de um adequado programa de manutenção, a deterioração das estruturas em concreto, armado ou protendido, ocorrerá com o tempo. Em alguns casos, antes do fim da vida útil prevista, a deterioração torna-se significativa e irreversível em seus aspectos de recuperação, exigindo reforço estrutural para aumentar o desempenho especificado no projeto original.

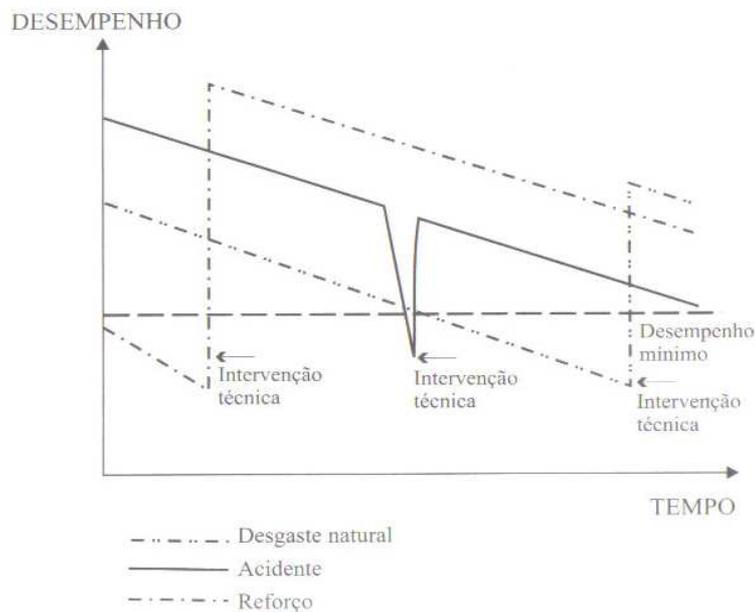


Figura 1.2 - Diferentes desempenhos de uma estrutura, com o tempo em função de diferentes fenômenos patológicos. (DE SOUZA & RIPPER, 1995)

Na Figura 1.2, mostra claramente o desempenho de determinadas estruturas ao longo do tempo em função de diferentes fenômenos patológicos. (DE SOUZA & RIPPER, 1995).

Segundo **Custódio (1998)**, “o ponto em que cada estrutura, em função da deterioração, atinge níveis de desempenho insatisfatórios varia de acordo com o tipo de estrutura, sendo que algumas delas, por falhas de projeto ou de execução, já iniciam as suas vidas de forma insatisfatórias, enquanto outras chegam ao final de suas vidas úteis projetadas ainda mostrando um bom desempenho”.

2 CIMENTO PORTLAND

2.1 INTRODUÇÃO

O cimento portland é o principal constituinte dos concretos atuais, por ser o material ligante que promove a união entre os grãos do material inerte.

O Cimento Portland é um aglomerante mineral hidráulico resultante da moagem de clínquer em presença de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou outras formas de gesso), que atua como regulador de pega.

O clínquer é obtido pela calcinação de uma mistura bem proporcionada e homogeneizada de calcário e argila/caulins (farinha crua), contendo quatro óxidos principais – CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

É comum a adição de areia para corrigir a deficiência de SiO_2 e minério de ferro para corrigir Fe_2O_3 ou a Bauxita para a correção da deficiência da alumina. Outros materiais são adicionados ao clínquer na fase de moagem permitindo a fabricação de diversos tipos de cimentos. As adições utilizadas podem ou não ser reativas, sendo previstos pelas normas brasileiras os valores mínimos e máximos para cada tipo.

Conforme as Normas regentes, o Cimento Portland pode ser definido:

- Segundo a Norma Brasileira (NBR 5732/1991):

“Aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Durante a moagem é permitido adicionar a esta mistura materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto-forno e/ou materiais carbonáticos”.

- Segundo a Norma Européia (ENV 197-1 1995):

“O cimento é um aglomerante hidráulico, ou seja, uma matéria inorgânica finamente moída, que quando amassada com água,

constitui uma pasta que dá pega e endurece em consequência de reações do processo de hidratação e que, após endurecimento, conserva sua resistência e estabilidade mesmo em contato com a água”.

Os principais tipos de cimento Portland normalizados (ABNT) pela ABNT são:

A) Cimento Portland Comum e com Adição - CPI e CPI – S (NBR 5732)

Esse tipo de cimento Portland apresenta duas variações, denotadas; CPI e CPI-S. O primeiro tipo é constituído somente por clínquer e gipsita. Já o segundo admite a adição de escória granulada de alto forno, materiais pozolânicos e materiais carbonáticos em proporções controladas. Normalmente são utilizados em construções onde não se exijam propriedades especiais do cimento e nunca deve ser utilizado onde há exposições a sulfatos, devido ao alto teor de aluminatos.

B) Cimento Portland Composto - CII-E, CII-Z, CII-F. (NBR 11578)

No mercado brasileiro foi lançado em 1991 e possui três sub-tipos de variações: CII-E, CII-Z, CII-F. É um cimento modificado e desprende um calor menor que o gerado pelo o cimento Portland comum. Sua utilização é recomendada em lançamentos maciços de concreto, onde o grande volume de concretagem e a superfície pequena reduzem a capacidade de resfriamento de massa. A sigla E, Z e F, significam respectivamente, escória de alto forno, pozolana e filler calcário.

C) Cimento Portland Composto de Alto-Forno com escória - CP III (NBR 5735)

Este tipo de cimento apresenta elevados percentuais de escória granulada de alto forno em sua composição, podendo atingir percentual superior ao do clínquer. Possui características que aumentam a impermeabilidade e a durabilidade das peças de concreto, além de possuir baixo calor de hidratação e alta resistência à expansão na reação álcali-agregado e de ser também resistente aos sulfatos.

Sua utilização é bem variada e recomenda-se sua aplicação em argamassas em geral, obras de concreto-massa (barragens, peças de grande dimensões, etc), tubulações de concretos para esgoto e efluentes industriais, pavimentações e etc..

D) Cimento Portland Pozolânico - CP IV (NBR 5736)

Este tipo de cimento é obtido pela adição de materiais pozolânicos ao clínquer e recomenda-se especialmente para aplicação em obras onde há grande exposição à ação de água corrente e ambientes agressivos. Um concreto feito com esse cimento torna-se mais impermeável, durável e apresenta resistência mecânica à

compressão superior às de concretos feitos com cimento Portland Comum a idades avançadas, além de ter baixo calor de hidratação, pode ser utilizado em peças de concreto de grandes volumes.

E) Cimento Portland de Alta Resistência Inicial –CPV-ARI (NBR 5737)

Esse tipo de cimento não é o mais usual no Brasil, como se imagina. A característica que o diferencia dos demais está no processo de dosagem e fabricação do clínquer, assim como na sua finura, o que garante maior quantidade de alita (C_3S) e aluminato tricálcico (C_3A), gerando uma resistência mecânica inicial maior. Sua aplicação é recomendada para a utilização em artefatos de cimento (fábricas de bloco, tubos, lajes e etc) e/ou em construções prediais, que necessitam de elevada resistência inicial e desfôrma rápida.

F) Cimento Portland CPV-RS, CPV-RS ARI (RS – Resistente a Sulfatos – NBR 5733)

É um cimento capaz de resistir a ambientes agressivos sulfatados, tais como: redes de esgoto de água servidas ou industriais, água do mar e alguns tipos de solo. Sua utilização é bem variada, desde concretos de alto desempenho à argamassas em geral, porém, sendo mais recomendado para concretos e argamassas submetidos ao ataque de meios agressivos.

G) Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação –BC (NBR 13116)

O Cimento Portland de baixo calor de hidratação é designado por siglas e classes de seu tipo, adicionado de BC. Por exemplo: CP III-32 (BC) é o cimento Portland de alto forno com abaixo calor de hidratação. Possui características de retardar o desprendimento de calor em grandes volumes de concreto, evitando o aparecimento de fissuras de origem térmica, devido ao calor desenvolvido durante a hidratação do cimento.

H) Cimento Portland Branco –CP B (NBR 12989)

Um cimento que se diferencia dos outros pela a sua coloração e pode ser classificado em dois subtipos: estrutural e não estrutural. No caso de ser estrutural, esse cimento não se diferencia dos demais, tendo sua classe de resistência em 25, 32 e 40 MPa. Já o não estrutural somente é utilizado para casos de rejuntamento de azulejos e em aplicações não-estruturais. A cor branca de seu cimento é obtida pela existência de matérias-primas com baixos teores de óxido de ferro e manganês,

condições especiais de resfriamento e moagem e a utilização de Caulim ao invés da argila.

2.2 FABRICAÇÃO DO CLÍNQUER PORTLAND

A finalidade da preparação do clínquer é de obter uma dosagem apropriada dos quatro constituintes básicos cal, sílica, alumina, ferro – no intuito de obter no produto final, as quantidades de silicatos e de aluminatos necessárias que desenvolvam as performances desejadas.(LAFARGE BRASIL, 2001).

As matérias-primas que são necessárias para a fabricação do Clínquer são: Calcários, Argilas/Caulins e as Margas, além dos elementos necessários para correção de possíveis deficiências na obtenção dos compostos químicos finais, que são as: areias (SiO_2), os minérios de ferro (Fe_2O_3) e as bauxitas para eventuais correções no Al_2O_3 . (LAFARGE BRASIL, 2001).

As matérias-primas constituintes do clínquer devem ser finamente moídas, misturadas em proporções adequadas e perfeitamente homogeneizadas de maneira a facilitar as reações durante o cozimento:

reações “sólido/sólido” - maximização das superfícies de contato

A faixa dos principais compostos do sub-produto clínquer encontra-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Principais elementos do clínquer. (AGOPYAN et al, 1998)

Fórmula	(%)		Definição
SiO_2	17	a 25 %	Sílica
Al_2O_3	3	a 8 %	Alumínio
Fe_2O_3	0,2	a 6,0 %	Ferro
CaO	61	a 67 %	Óxido de Cálcio
MgO	0,8	a 6,0 %	Magnésio
SO_3	0	a 1 %	Sulfato
K_2O	0,5	a 1,3 %	Potássio
Na_2O	0	a 0,3 %	Sódio

O processo físico-químico do cozimento (principais etapas) para obtenção do clínquer é simplificado por intermédio da Tabela 2.2:

Tabela 2.2 – Etapas da clinquerização. (CARVALHO FILHO, 1999).

Temperatura	Etapas	Reações
Até 100 oC	Evaporação da água livre	Reação Endotérmica
500 oC	Desidroxilação dos materiais argilosos	Reação Exotérmica
800 oC	Decomposição do calcário	Reação Exotérmica
900 oC	Descarbonatação Recristalização dos minerais argilosos	Reação Endotérmica
900 a 1200 oC	Reação de CaO com aluminossilicatos	Reação Exotérmica
1200 a 1280 oC	Início da formação da fase líquida	Reação Endotérmica
1280 oC	Formação do C ₂ S	Reação Endotérmica
1280 1330 oC	Formação do C ₃ S	Reação Endotérmica
1330 a 1450 oC	Crescimento dos cristais de C ₂ S e C ₃ S	Reação Endotérmica
1200 oC	Cristalização da fase líquida	Reação Endotérmica

2.2.1 Formação da Fase Líquida

Inicialmente, durante o aquecimento, o óxido de ferro se combina com a alumina e a cal para formar o composto C₄AF. A reação continua até o esgotamento do óxido de ferro. A alumina restante então, reage também com a cal para formação do C₃A, até o esgotamento de alumina.

A partir de 1338 °C, o C₄AF e o C₃A geram uma fase líquida, que favorece as reações químicas “sólido/sólido” posteriores, condicionando a aptidão ao cozimento da farinha - clínquer. (LAFARGE BRASIL, 2001)

2.2.2 Formação dos silicatos (reações no estado sólido)

A alumina e os óxidos de ferro estando combinados nas formas de C₄AF e C₃A, a sílica e a cal irão reagir para formar inicialmente o C₂S e, em seguida o C₃S, através da reação do C₂S com a cal restante disponível:

Geralmente a reação não é total e resta um pouco de cal não combinada, isto é, **a cal livre** cuja ação pode vir a ser nociva para o cimento Portland, pois o anidrido carbônico presente na atmosfera penetra nos poros de concreto e como consequência, reagindo com o hidróxido de cálcio – Cal Livre, formando o carbonato de cálcio.(LAFARGE BRASIL, 2001).

Se o clínquer é obtido por cozimento à temperatura moderada, diz-se que a cal livre é muito ativa e se hidrata muito rapidamente (poucos riscos de expansão).

Se o clínquer é obtido por cozimento à temperatura alta, a cal livre é pouco ativa e se hidrata devagar na fase de endurecimento (risco de expansão).

2.2.3 Resfriamento

Nesta etapa deverão ser fixados ao máximo os minerais formados durante as reações de clinquerização. Assim, o resfriamento permite:

- fixar o C_3S (produto metaestável) e evitar a sua degradação em $C_2S + C$;
- fixar o óxido de magnésio na forma de solução sólida e evitar a precipitação de periclásio;
- fixar uma parte da fase líquida na forma vítrea, ativa.

Após o resfriamento, obtêm-se os principais componentes mineralógicos que proveram as características desejadas ao seu destino final. As principais fases do clínquer estão apresentadas na Tabela 2.3:

Tabela 2.3 – Fases do clínquer (BAUER, L.A)

Composto Químico	Fórmula	Nome	%
C_3S	$(CaO).3 SiO_2$	Silicato tricálcico ou alita	50 a 70%
C_2S	$(CaO). 2 SiO_2$	Silicato bicálcico ou belita	10 a 20%
C_3A	$(CaO).3 Al_2O_3$	Aluminato tricálcico ou celita	1 a 15%
C_4AF	$(CaO). 4 Al_2O_3 Fe_2O_3$	Ferro-aluminato tetracálcico	0,5 a 15%

Todos os componentes químicos da Tabela 2.3 possuem a propriedade de desenvolver resistências durante a hidratação do cimento.

2.2.4 Principais Compostos Químicos Formados

O **Silicato tricálcico (C₃S)** é o componente hidratado mais importante, pois contribui para a resistência mecânica em curto prazo, principalmente ao fim do primeiro mês de cura. Já o **Silicato dicálcico (C₂S)** apresenta hidratação mais lenta do que a do C₃S, contribuindo para a resistência mecânica em longo prazo, principalmente ao fim de um ano ou mais.

A **contribuição dos silicatos** para o desenvolvimento das resistências é realmente mais significativa. Contudo, não se pode considerar fabricá-lo sozinho (ponto de fusão > 2000°C). Assim, para se obter o máximo de C₃S em um clínquer, além de ter um cru homogêneo e finamente moído, é necessário favorecer as reações SiO₂ / CaO no estado sólido. Isto se dá através do desenvolvimento de uma fase líquida (C₃A + C₄AF) a temperatura relativamente baixa. Além disso, é necessário aceitar um nível de C₂S de maneira a limitar a quantidade de cal livre. (LAFARGE BRASIL, 2001).

A hidratação do **C₃A (aluminato tricálcico)** é extremamente rápida e precisa ser controlada através da presença de um regulador (sulfato de cálcio), caso contrário a pega ocorre imediatamente na presença de água.

O **C₄AF (Ferro-Aluminato Tetra-Cálcico)** é um componente pouco hidráulico, no entanto atua como um fundente importante possibilitando a produção de clínquer.

As características resumidas dos compostos hidratados podem ser vistas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 –Propriedades dos principais compostos do cimento Portland. (AGOPYAN et al, 1998)

Propriedades	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Resistência	Boa	Boa	Fraca	fraca
Intensidade da reação	Média	Lenta	Rápida	rápida
Calor Desenvolvido	Médio	pequena	grande	pequena

2.2.5 Impurezas – Oligoelementos

Além dos compostos principais são encontrados, ainda, em pequena quantidade, alguns elementos adicionais, citados abaixo:

CaO livre – É a cal restante que não reagiu com outros elementos. Teores elevados de CaO livre presente no clínquer Portland pode gerar expansão do cimento e fissura e, portanto, sempre que possível a realização do “*Ensaio expansibilidade*”. Um valor ótimo seria em torno de 1%.

Óxido de Magnésio – teores altos de periclásio no clínquer Portland podem ocasionar expansão e fissuras no concreto, pois é um composto químico de pequena reatividade inicial, entretanto, se hidratam lentamente. A partir disso, as resistências mecânicas do concreto são diminuídas em longo prazo.

Os Álcalis – Os álcalis totais (Na^+ e K^+) presentes no cimento são provenientes das matérias-primas, em teores de 0,5 a 1,3%, desenvolvendo papel de fundentes na cozedura.

Álcalis totais: Álcalis solúveis + Álcalis incluídas na rede.

Outros Elementos Menores (TiO_2 , Mn_3O_4 , P_2O_5) – Os óxidos de titânio e Manganês e o anidrido fosfórico são encontrados em pequenas quantidades no cimento Portland e, por isso, geralmente não produzem nenhum impacto para o cimento.

2.3 ADIÇÕES MINERAIS OU SUPLEMENTARES

Na fabricação de um cimento Portland, em geral, são adicionados alguns materiais ativos ou inativos na participação das reações de hidratação, modificando e melhorando certas propriedades do cimento.

As adições podem ser consideradas como ativas ou inativas. As adições ativas são consideradas por possuírem propriedades hidráulicas (escórias de alto-forno, pozolanas, etc) e as inativas, sendo materiais inertes (fíller, calcários, etc). As principais adições ao cimento Portland são as pozolanas, escória de alto-forno e os calcários, e por esta razão, serão as únicas a terem suas características resumidas.

2.3.1 Pozolana

As pozolanas são produtos naturais (solos alterado por meteorização) ou artificiais (argilas de qualquer tipo depois de sujeitas a altas temperaturas para a desidratação, mas inferiores ao início da fusão) constituídos basicamente de sílica e

alumina, que apesar de não terem por si só propriedades aglomerantes, contêm constituintes que a certa temperatura se combinam, em presença da água, com o hidróxido de cálcio e com os diferentes componentes do cimento. Basicamente os compostos que podem ser observados nessas reações são o silico-aluminato bicálcio hidratado ($2 \text{ CAO} \cdot \text{AL}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), os silicatos de cálcio hidratado ($n \text{ CAO} \cdot m \text{ SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e aluminatos de cálcio hidratado.

A reação química das pozolanas pode ser escrita da seguinte forma:

Pozolana + cal + água → Silicatos e Aluminatos de Cálcio Hidratado (C-S-H)

À temperatura ambiente, essas reações são lentas e podem levar meses para serem completadas, porém quanto mais finos e reativa for a pozolana, mais rápido será a reação com a cal. Como dito anteriormente, a hidratação do cimento Portland libera uma grande quantidade de cal e essa cal contribui levemente para a resistência da pasta de cimento hidratada, acarretando problemas de durabilidade da estrutura (Ex: lixiviação do concreto).

A sua utilização é basicamente para neutralizar a ação dos álcalis em alguns componentes dos agregados ou para reduzir o gradiente térmico do concreto e por isso a idade de 90 dias torna-se mais atraente para ser utilizada como referência para os ensaios de resistência à compressão axial, pois após os 28 dias, o crescimento da resistência é muito significativo. A idade de 28 dias permaneceria apenas para os concretos sujeitos a carregamentos prematuros, que exigem resistências mais elevadas nesta idade. Esta prática de ensaio de resistência à compressão de 28 dias para os concretos sujeitos a carregamento prematuros foi abandonada na década de 50.

Concretos com adição de pozolana podem possuir variações, na ordem de 30% a 200% em relação à sua resistência à compressão após aos 28 dias até 01 ano. (AITCIN, 2000).

Resumidamente, diz-se que o efeito principal da pozolana é poder substituir o clínquer Portland, reduzindo o calor de hidratação sem que haja perda significativa de resistência mecânica à idade de 28 dias. Portanto comprova-se que se sua utilização for tecnicamente adequada, as suas vantagens podem ser tanto técnicas

como econômicas para a sua utilização em cimentos Portland. Sob o ponto de vista econômico está o seu baixo custo no mercado.

2.3.2 Escória Básica de Alto-Forno

A escória granulada de alto forno finamente moída é um subproduto da manufatura do ferro-gusa num alto forno. O minério de ferro, o carvão, e um fundente são lançados na parte superior do alto forno; esta mistura desce lentamente até a zona de fusão, onde atinge temperaturas de 1500 °C. Na parte inferior recolhem-se duas substâncias: ferro-gusa líquido e escória de alto-forno. (AITCIN, 2000).

Inúmeras são as aplicações da escória de alto-forno na indústria da construção civil, por exemplo: como agregados para concretos, como material granular de concreto em pavimentos rodoviários, como agregados leves, na produção de cimento Portland, etc.

Os componentes principais da escória são os mesmos do cimento (óxidos de cálcio, silício e alumínio), mas em proporções diferentes. Por esta razão, torna-se essencial analisar a composição da escória como garantia das propriedades hidráulicas do produto final a ser obtido.

A composição química da escória de alto forno para uso como adição em Cimento Portland é muito variável, mas está compreendido entre os seguintes limites:

SiO ₂	-----	25 a 34 %
AL ₂ O ₃	-----	12 a 20 %
CaO	-----	42 a 50 %

A hidratação química e a estrutura das escórias utilizáveis com os cimentos têm um teor de cal suficiente para permitir a formação, sem qualquer adição, de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados.

Portanto, as escórias de alto forno são verdadeiramente materiais cimentícios, que reagem com lentidão quando aplicados isoladamente. Elas necessitam apenas de um meio alcalino para provocar o aparecimento das propriedades hidráulicas. Faz-se notar que a diferença essencial entre a pozolana e a escória é que a primeira não tem, por si só, propriedades aglomerantes, enquanto a segunda as possui.

2.3.3 Filler Calcário

“Fíller” é um material litóide com uma granulometria muito fina, que não apresenta propriedades pozolânicas. Entretanto, devido à elevada finura, a adição de fíller ao cimento Portland modifica ou melhora as características destes aglomerantes, notadamente, da pasta: reologia e compacidade, redução da fissurabilidade e aumento da maneabilidade.

Por outro lado, o impacto do fíller calcário na resistência mecânica de concretos e argamassas é maior nas idades iniciais do que aos 28 dias. Esta informação pode ser comparada por meio de resultados de ensaios de resistência à compressão utilizando-se um cimento qualquer de uma mesma classe de resistência aos 28 dias. Um cimento com adição de fíller calcário em comparação com um cimento comum de mesma classe tem as seguintes características:

- Resistências iniciais mais elevadas;
- Menor tendência à exsudação;
- Resistências mecânicas e porosidade equivalentes a 28 dias;
- Resistência equivalente a carbonatação, águas do mar e íons cloreto.

2.4 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

O processo de hidratação do cimento Portland se inicia devido aos sais minerais do cimento reagirem com a água, à temperatura ambiente, dando origem a um sistema de compostos hidratados estáveis, como o C-S-H (com quantidades variáveis de CaO, SiO₂ e H₂O), “etringita” (Ca₃Al₂O₆.3CaSO₄.32H₂O) e portlandita (Ca(OH)₂), conferindo ao concreto e/ou argamassa um resistência mecânica significativa.

Considerando a hidratação dos principais constituintes mineralógicos do clínquer Portland, os aluminatos se hidratam mais rapidamente que os silicatos, tendo influência direta na perda de consistência e na pega de concretos e argamassas. Já os silicatos (C₃S e C₂S → 75% do clínquer), influenciam diretamente no desenvolvimento da resistência mecânica.

O sulfato de cálcio adicionado ao clínquer atua como regulador da pega e do processo de endurecimento da pasta. Na realidade, sua presença é necessária para atenuar a reatividade dos aluminatos que começam a se hidratar desde os primeiros segundos após o contato com a água. Sem o sulfato de cálcio, a mistura exibiria um

enrijecimento quase instantâneo, comprometendo o seu uso e acarretando um decréscimo em sua resistência mecânica.

Diferentes tipos de sulfato de cálcio podem ser encontrados. Na natureza, ele ocorre na forma de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou anidrita (CaSO_4). Durante o processo industrial, na presença de aumento de temperatura, encontra-se sob a forma de hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$). É possível, ainda, encontrar esse composto a partir de subprodutos gerados em alguns tipos de indústria, como por exemplo: fosfogesso, sulfogipsita e fluoanidrita. As reações de hidratação só finalizam, quando não houver mais as fases anidras do cimento, ou quando a água não consegue alcançar as fases hidratadas (estruturas densas), ou ainda, quando não existir mais água disponível (relação a/c muito baixa). (AITCIN, 2000).

Composição aproximada de uma pasta de cimento hidratada.

C-S-H	55- 65%
C-H	20- 25%
Aluminatos hidratados, sulfoalum...	10- 25%
Clínquer não hidratado	1- 3%

A hidratação do cimento Portland não é tão simples como o descrito acima, porém deve-se ter ciência que as reações das fases do clínquer Portland com a água sofrerá sempre alterações devido à existência de diferenças entre a composição real dos componentes de um clínquer e a composição química perfeita, normalmente indicada nos textos científicos, ou seja, sem fornece ao conjunto um processo de hidratação perfeita.

Conforme Neville (1982), existem duas maneiras pelas quais os compostos do cimento Portland reagem com a água. Primeiro, pela fixação direta de algumas moléculas da água, o que define a hidratação propriamente dita. Segunda maneira denomina-se a hidrólise, ou seja, quebra e dissolução de alguns compostos do cimento. Normalmente, o termo hidratação é sempre utilizado de uma maneira geral, para o entendimento deste processo.

Todo esse processo de hidratação do cimento é um fenômeno extremamente complexo. Em virtude disso, para uma análise mais detalhada da evolução das fases hidratadas do cimento em relação ao tempo de hidratação, será mencionado a

seguir o processo de hidratação por estágios, em temperatura ambiente, conforme a apresentação dada por C. Vernet (1995) mencionada recentemente por Aitcin (2000).

2.4.1 Processo de Hidratação do Cimento Portland

2.4.1.1 Período de pré-Indução (0 a 15 minutos)

Após o contato imediato das partículas de cimento com a água, se processa uma rápida dissolução dos produtos iônicos na fase líquida e formação dos produtos hidratados. Ao mesmo tempo, os sulfatos alcalinos presentes no cimento se dissolvem completamente, liberando íons K^+ , Na^+ e SO_4^{2-} e da mesma maneira, o sulfato de cálcio é dissolvido, contribuindo também com os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} até a sua saturação total. (ABNT, 1992).

Os silicatos tricálcicos se dissolvem simultaneamente na superfície da partícula de cimento para formação da fase C-S-H, sendo que, a fração das partículas de silicatos hidratados no período pré-indução é pequena, numa fração de até 10% do total de C_3S presente.

Já o C_2S reage numa fração de segundos na formação do silicato de cálcio hidratado, liberando concentrações de íons Ca^{2+} OH^- na fase líquida. Os aluminatos tricálcicos se dissolvem e reagem com os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} presentes na fase líquida, formando um gel “bloqueante” primário, denominado *etringita* sobre as superfícies das partículas de cimento e, que aumentam de tamanho, envolvendo totalmente a partícula de cimento. (HEWLETT, 1998).

A quantidade de C_3A que se hidrata neste período inicial varia conforme o cimento, entretanto está entre 5 a 25 %.

2.4.1.2 Período Dormente (Primeiras horas)

Após o período de pré-indução, há um período em que a velocidade de hidratação reduz significativamente durante algumas horas (15 minutos a 3 horas). Neste estágio, a hidratação dos minerais do clínquer Portland se processa muito lentamente e a razão para diminuição do processo de hidratação é esclarecida por cada fase do clínquer Portland.

A concentração do hidróxido de cálcio na fase líquida chega ao seu limite máximo e então, começa a decair sua concentração e a concentração dos íons

sulfato (SO_4^{2-}) se mantêm constantes. A fração consumida para a formação da etringita provém da dissolução adicional da quantidade de sulfato de cálcio presente no cimento. (FORMAGINI, 2005 apud HEWLETT, 1998).

2.4.1.3 Período de Aceleração (3 horas a 12 horas após a mistura)

Neste período o andamento da hidratação é novamente acelerado, e passa a ser controlado pela nucleação e pelo crescimento dos produtos hidratados resultantes. O C_3S (alita) inicia a hidratação e conseqüentemente, numa segunda etapa, a formação dos hidróxidos de cálcio hidratados, C-S-H, assim como o C_2S (belita) também começa a se hidratar mais notavelmente, porém de maneira lenta ainda. (FORMAGINI, 2005 apud HEWLETT, 1998).

O hidróxido de cálcio cristalizado se precipita também nesta fase líquida e juntamente com a concentração dos íons Ca^{2+} começam a diminuir gradativamente. O sulfato de cálcio incluso no cimento Portland se torna completamente dissolvido, e a concentração dos íons sulfato (SO_4^{2-}) na fase líquida decai devido à formação da etringita, bem como a sua adsorção nas superfícies das moléculas formadas de C-S-H.

2.4.1.4 Período Pós-aceleração (8 horas a 24 horas após a mistura)

É o período onde a hidratação começa a diminuir gradativamente, assim como a quantidade de material aglomerante não reagido também. O endurecimento da pasta se inicia neste estágio, com a transformação da etringita primária em monossulfato, ou seja, o sulfato de cálcio é quase que todo consumido na formação da trissulfoaluminato de cálcio hidratado e, portanto, a concentração SO_4^{2-} também é diminuída na fase líquida, em virtude disso, a *etringita* formada nos primeiros estágios de hidratação, começa a reagir com o restante do C_3A e o C_4AF , gerando um novo composto químico, o monossulfato ($\text{C}_4\text{ASH}_{13}$). (FORMAGINI, 2005 apud HEWLETT, 1998).

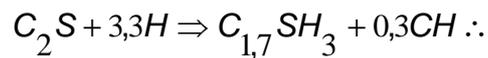
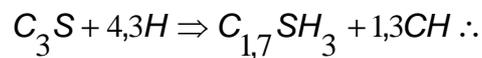
Após esta etapa, a formação da fase C-S-H continua devido ao prosseguimento da hidratação do C_3S (alita) e C_2S (belita), até o total consumo do cimento, ou casos específicos de baixa relação água/cimento, falta de água necessário para finalização do processo de hidratação. A contribuição do C_2S é em relação ao tempo, em razão disso, a formação de um adicional hidróxido de cálcio é retardada. (FORMAGINI, 2005 apud HEWLETT, 1998).

2.4.2 Hidratação dos Silicatos de Cálcio - C₃S e C₂S.

A velocidade de hidratação do C₃S (alita) e C₂S (belita) são diferentes, mas os silicatos hidratados produzidos (C-S-H) são similares, porém com composições morfológicas e cristalinidades bem diferentes.

A hidratação do cimento é definida pelas taxas de dissolução dos constituintes do clínquer Portland e pelas suas quantidades também, sendo assim, o que pode ser observado, é que a hidratação dos silicatos nem sempre se processam completamente. (LAFARGE BRASIL, 2001).

As equações seguintes reproduzem essas reações químicas exotérmicas:



Os valores dos coeficientes da pasta C-S-H variam de acordo com o tipo de clínquer.

Tanto a alita quanto a belita durante a hidratação formam um silicato de cálcio hidratado mal cristalizado, um gel, denominado C-S-H, entretanto a cinética de hidratação da belita é mais lenta, somente quando a quantidade de cal disponível for nula ou muito pequena. Caso contrário, havendo quantidades suficientes de CaO livre ou liberada na hidratação da alita, a belita se hidratará praticamente na mesma razão da alita.

Considerando-se que o outro composto químico formado, a portlandita (CH) não contribui para a resistência mecânica da pasta de cimento e sendo também de fácil solubilização e lixiviação e conseqüentemente, a carbonatação.

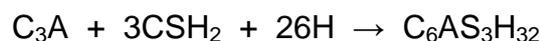
É esperado que a resistência mecânica final e durabilidade da pasta de cimento endurecida frente ao ataque químico de águas ácidas e sulfatada por um cimento Portland com elevado teor de C₃S, sejam menores que as de um cimento com alto teor de C₂S.

2.4.3 Hidratação dos Aluminatos e Ferro Aluminatos Cálcicos

A hidratação dos aluminatos de cálcio (C_3A) na ausência do sulfato de cálcio é imediata, com grande liberação de calor provenientes da combinação com os íons cálcio presentes no meio (CaO livre, C_3S , C_2S e etc), levando ao rápido enrijecimento da pasta, formando hidratos cristalinos, tais como: C_2AH_8 e C_4AH_{19} . Normalmente, a quantidade de C_3A presente no cimento é pequena em relação aos outros constituintes, porém o seu comportamento em relação à estrutura o torna interessante. (AITCIN, 2000).

Para evitar esta inconveniência, é necessário adicionar ao Clínquer Portland, o gesso (íons sulfato e cálcio combinados) para retardar a pega do cimento. O sulfato de cálcio e o C_3A (aluminato tricálcico) reagem no estágio inicial de hidratação e o tempo de pega é sensivelmente reduzido se comparado a um cimento sem a presença do gesso.

Existem várias teorias para explicar o mecanismo de retardo da pega do cimento pelo o gesso, mas conforme *Older (1952)*, o mecanismo é que quando o gesso e os álcalis entram em solução rapidamente, a solubilidade do C_3A é diminuída e, então, a pega é retardada. Na presença do sulfato de cálcio, o principal produto formado na reação com o C_3A , é o trissulfoaluminato de cálcio hidratado – “Etringita”, que se cristaliza na forma de pequenas agulhas prismáticas, devido à elevada relação aluminato/sulfato (A/S):



Em menores quantidades, também são formados, o monossulfato (C_4ASH_{18}) e o C_4AH_{19} , no caso de insuficiência dos íons SO_4^{2-} . Todo esse processo é acompanhado de uma alta liberação de calor, criando uma barreira impermeável de etringita “bloqueante” na superfície do C_3A . (AITCIN, 2000).

O C_4AF se hidrata de maneira análoga ao C_3A , entretanto de forma mais lenta, porém sua reatividade cresce com o aumento do teor de alumina e diminuição da temperatura de formação durante o processo de cozimento do clínquer. Sua hidratação promove a formação de hidratos similares aos obtidos com a hidratação do C_3A , apenas com a substituição parcial da alumina pelo ferro (HEWLETT, 1998).

2.4.4 Hidratação da CaO livre



Quando em contato com água, a cal livre se hidrata formando a portlandita (CH). É uma reação que costuma ser lenta e sempre acompanhada de um aumento de volume. A reatividade dependerá do grau de cozimento do clínquer Portland.

2.5 A PEGA DO CIMENTO PORTLAND

A pega é a passagem de um estado fluído para um estado rígido, no qual o processo físico-químico ocorre por meio de reações exotérmicas.

Os aspectos químicos podem ser resumidos da seguinte forma: passagem de um estado fluído para um estado rígido é quando a presença de íons em solução formam os primeiros silicatos, logo, é quando a hidratação tem início. As ligações físicas entre os hidratos que vão lentamente sendo formados, propiciam uma estrutura à pasta (LAFARGE BRASIL, 2000).

Afirma-se que, a ocorrência da pega é quando essas ligações desenvolvem um certo nível, arbitrariamente definido, de resistência. Uma outra maneira técnico-científica resumida, para explicar essa transformação é que: durante a hidratação, a formação de portlandita, de etringita não bloqueante e principalmente de C-S-H (silicato de cálcio hidratado), produz uma rede cada vez mais entrelaçada, cujas pontes hidrato-anidro contribuem para o aumento da viscosidade da pasta. Desta forma, ela adquire, uma certa coesão que aumentará progressivamente durante a formação dos hidratos. (CARVALHO FILHO, 1999).

Assim é que a pasta endurece e se torna cada vez mais resistente. Pelo exposto, considera-se que o momento de pega pode ser definido como um estado de consistência vinculado ao caráter de irreversibilidade dos vínculos formados entre as partículas. (METHA & MONTEIRO, 1994).

Na prática, a medida do início de pega no cimento é um procedimento normalizado. Considera-se que o momento de mudança de estado ocorre quando a pasta apresenta um determinado valor referência de resistência à penetração da agulha padrão de seção circular igual a 1,0 mm² (NBR 11581). De maneira mais simples, o fim de pega corresponde ao momento em que a agulha, aplicada suavemente sobre a pasta não deixa impressões significativas.

Tempo de início de Pega do Cimento = É o tempo decorrido após o contato inicial do cimento com a água de amassamento, necessário para uma argamassa atingir resistência à penetração igual a 3,4 MPa.

Tempo de Fim de Pega do Cimento = É o tempo decorrido após o contato inicial do cimento com a água de amassamento, necessário para uma argamassa atingir resistência à penetração igual a 27,6 MPa.

Os cimentos brasileiros apresentam tempo mínimo de pega especificado em 1,0h e um tempo máximo de 10,0 hs para o fim de pega. O início de pega de 2,0 a 3,0 hs, por exemplo, corresponde a cerca de 3 - 4% da hidratação do cimento.

2.5.1 Parâmetros que influenciam a Pega do Cimento Portland

Fatores que influenciam na pega do cimento Portland podem ser de natureza física, tais como: amassamento, finura, demanda de água e temperatura, ou químico, como exemplo: C₃S, C₂A, CaO livre, álcalis, elementos menores e aditivos químicos. (LAFARGE BRASIL, 2001).

Os efeitos gerados por esses fatores podem variar em função da interação com outros parâmetros.

2.5.2 Parâmetros Físicos

2.5.2.1 Amassamento

Se o amassamento da pasta for muito enérgico, há uma tendência de acelerar as reações de hidratação, e assim, reduzir o tempo de pega. Se compararmos o amassamento mecânico com o manual, por exemplo, as resistências iniciais serão maiores, mas as finais serão similares. Algumas hipóteses podem explicar estes efeitos:

- desaglomeração dos grãos de cimento → maiores superfícies de reação;
- fragmentação e disseminação dos silicatos iniciais formados → formação sucessiva de outros silicatos;
- fragmentação dos grãos de cimento → novas superfícies muito reativas.

Deve-se tomar cuidado na comparação de tempos de pega de cimentos com diferentes demandas de água.

2.5.2.2 Finura do cimento

A finura do cimento age de maneira direta sobre o tempo de pega quando se aumenta à finura do cimento, elevando-se a quantidade de partículas finas que são rapidamente hidratáveis.

No entanto, no gerenciamento do tempo de pega do cimento o parâmetro '*finura*' não deve ser considerado isoladamente, pois outros fatores podem estar associados (BAUER). Na Figura 2.1, mostra-se que com o aumento da finura do cimento, aumenta-se a área específica a ser hidratada. A cor azulada envolta das partículas de cimento é a água necessária para hidratar cada partícula de cimento Portland.

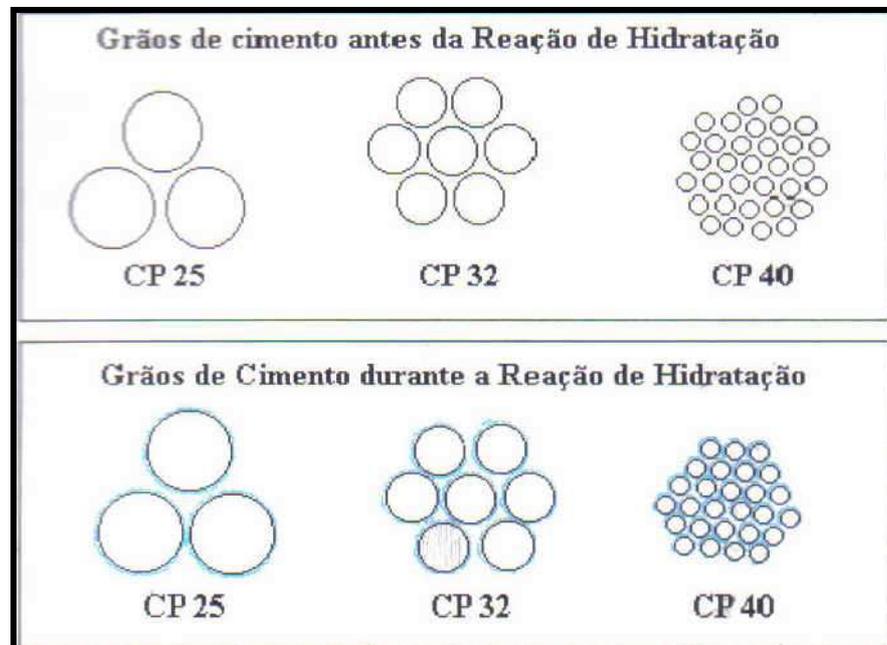


Figura 2.1 - Relação da finura do cimento com a quantidade de água necessária para hidratação (CARVALHO FILHO, 1999).

2.5.2.3 Temperatura

A temperatura é um dos principais parâmetros que influenciam a cinética química da hidratação. A aceleração das reações de hidratação devido ao aumento da temperatura é demonstrada nos diagramas abaixo. Quanto maior a temperatura, mais rapidamente o pico exotérmico ocorre e mais intensa será a hidratação.

Por outro lado, uma diminuição da temperatura desacelerará as reações de hidratação, aumentando assim o tempo de pega, principalmente se a temperatura for muito baixa.

2.5.2.4 Degradação / Envelhecimento

Quando o cimento entra em contato com a atmosfera, a umidade que se condensa pode:

- alterar a reatividade dos aluminatos e formar etringita;
- formar compostos como a singenita e gorgeita com os sulfatos alcalinos;
- pré-hidratar os silicatos (condensação).

Este fenômeno perturba a hidratação, aumenta a demanda de água, modifica a fluidez e a coesão das partículas, aumenta o tempo de pega e diminui as resistências iniciais. Na realidade, durante a aeração podem estar presentes alguns cristais de hidratos no cimento (partículas muito finas ou cristais de material hidratado). Esses cristais possibilitariam uma aceleração das reações de hidratação e pega do cimento, na medida em que promoveriam a precipitação de novos hidratos derivados dos íons em solução. (CARVALHO FILHO, 1999)

Da mesma forma, quando o cimento é colocado em um ambiente úmido, a umidade presente no meio pode alterar a reatividade dos aluminatos e se combinar com os sulfatos alcalinos para formar compostos do tipo singenita ou mesmo etringita.

2.5.3 Parâmetros Químicos

2.5.3.1 Fases do clínquer

A composição mineralógica do clínquer é um parâmetro importante para a pega do cimento. Na realidade, os silicatos e aluminatos do clínquer têm pouco impacto sobre a pega.

Em outras palavras, pequenas variações desses compostos (variações de processo) não modificam a pega significativamente. Na realidade, a incidência desses parâmetros sobre a pega é pouco observada e só aparece nos casos de cimentos de finura elevada. No entanto, um menor tempo de pega pode ser observado nos cimentos ricos em C_3A e C_3S porque a hidratação desses compostos pode ser acelerada pela CaO livre do clínquer. (LAFARGE BRASIL, 2001).

2.5.3.2 Cal Livre do clínquer

O impacto da cal livre no tempo de início da pega é significativo. De maneira geral, um aumento de 1% da CaO livre se traduz por uma diminuição do tempo de pega médio de 55 minutos. Esta diminuição pode variar de 15 a 120 minutos, dependendo do clínquer.

O efeito acelerador da CaO livre é mais pronunciado abaixo de 1%. Isto pode estar relacionado ao fato de que, em baixos teores, a CaO livre é totalmente hidratada, formando Ca(OH)_2 , que é muito ativa, o que não ocorre em clínquer que contém entre 2 e 3% de CaO livre. Na Figura 2.2, é possível observar graficamente, os efeitos do aumento da CaO livre no início de pega de uma pasta de cimento. (AITCIN, 2000).

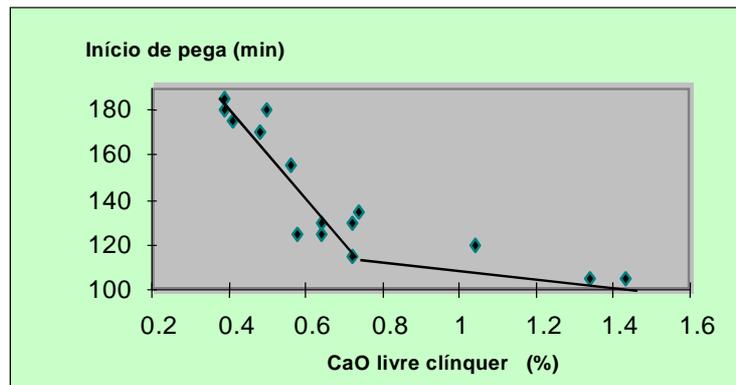


Figura 2.2 - Influência do teor de CaO Livre no início de pega de um cimento. (LAFARGE BRASIL, 2001)

2.5.4 Defeitos de Pega

A “falsa pega” ocorre devido a uma precipitação rápida e descontrolada dos aluminatos hidratados e /ou cristais de sulfato. Ela pode ser evitada mantendo os aluminatos, sulfatos e cal em equilíbrio (quantidade e reatividade), o que está relacionado à formação e precipitação da camada de etringita em torno das partículas de C_3A .

3 SULFATO DE CÁLCIO

3.1 INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil dispõe de três aglomerantes inorgânicos: o cimento, a cal e o gesso, cada um com finalidades bem definidas, qualificadas pela suas propriedades particulares. Comparativamente, o gesso é o menos utilizado no país. No entanto ele apresenta algumas propriedades bastante interessantes.

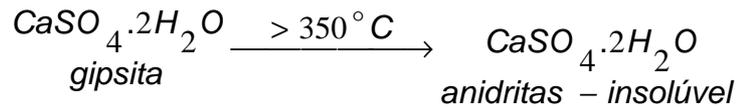
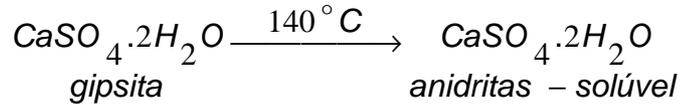
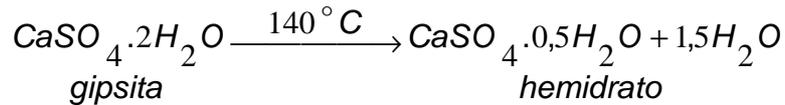
A matéria prima natural é a gipsita, comercialmente denominada de gesso natural. As reservas estão estimadas em 407 milhões de toneladas, distribuídas entre os Estados do Norte e Nordeste (AGOPYAN, et al, 1998). Há também reservas disponíveis na região Sul, como subproduto de processos industriais denominados fosfogesso.

Como discutido no capítulo 2, o gesso ou sulfato de cálcio, quando adicionado ao Clínquer Portland atua como regulador de pega e do processo de endurecimento.

O processo industrial consiste na desidratação térmica da gipsita, moagem do produto e seleção em frações granulométricas em conformidade com a utilização. Na fabricação do Cimento Portland, ela altera o comportamento dos Cimentos em relação à pega e plasticidade.

A gipsita é um sulfato de cálcio dihidratado, isto é, com duas moléculas de água de cristalização e, segundo a temperatura de desidratação, pode perder 1,5 molécula ou duas.

As reações de desidratação podem ser representadas como:



As etapas do processo industrial da desidratação da gipsita podem ser melhor analisadas pelo procedimento a seguir (CARVALHO FILHO, 1999):

- a) **Temperatura ambiente:** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- b) **120° C a 180°C:** A gipsita perde 1 ½ de molécula de água, passando de diidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a hemi-hidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Nesta forma é conhecida como Gesso de Paris. Gesso de Estuque, sendo amplamente utilizado na construção civil;
- c) **180°C a 300°C:** CaSO_4 = Anidrita solúvel (é ávida de água, transformando-se rapidamente em hemi-hidrato);
- d) **300°C a 600°C:** CaSO_4 = Anidrita insolúvel (não é suscetível a reidratação rápido, sendo praticamente inerte, e por isso, participa do conjunto como material de enchimento);
- e) **900°C a 1000°C:** $\text{CaO} + \text{SO}_3$ – decomposição parcial. Denomina-se gesso hidráulico, apresentando endurecimento lento e sendo utilizado em pavimentação.

Diferentes tipos de sulfato de cálcio podem ser encontrados na natureza, entretanto, é possível a obtenção de outras formas de sulfato pela desidratação da gipsita por calcinação em fornos rotativos, dentro dos limites de temperatura e pressão corrente durante os processos industriais, que podem também ser adicionado ao clínquer. (CARVALHO FILHO, 1999):

É possível ainda, encontrar o sulfato de cálcio a partir de sub-produtos gerados em alguns tipos de indústria, tais como: fosfogesso, sulfogipsita e fluoanidrita. Os principais tipos de sulfato de cálcio utilizados pela indústria cimenteira, assim como suas características, são apresentadas na Tabela 3.1.

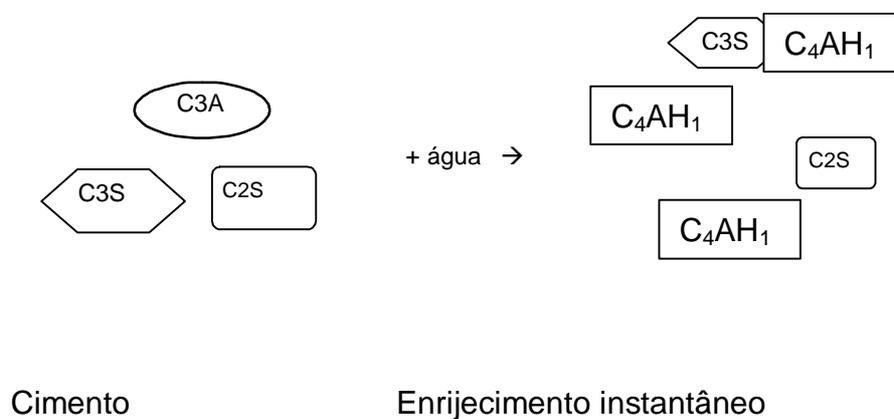
Tabela 3.1 –Tipos de gesso encontrados no Brasil. (LAFARGE BRASIL, 2001)

Produto	Fórmula	Solubilidade a 20°C	Origem	Aspecto e Impurezas
Gipsita	CaSO ₄ . H ₂ O	2 2.0 g/l (~10 a 100 g/min)	Rocha sedimentar	- textura sacaroidal - 65 a 98% pureza + calcário, dolomita, sílica, argila
Hemihidrato	CaSO ₄ . H ₂ O	½ 8.6 g/l (~200 g/min)	Desidratação industrial da gipsita (150°C)	- pó - 75 a 98% pureza + calcário, dolomita, sílica, argila
Anidrita	CaSO ₄	2.8 g/l (~0.1 g/min)	Rocha natural sedimentar ou Desidratação industrial da gipsita	-sacaroidal compacto - 50 a 98% pureza + gesso, calcário, dolomita, sílica, argilas, álcalis
Fosfogesso	CaSO ₄ . H ₂ O	2 2.0 g/l (~50 g/min)	CaPO ₄ + H ₂ SO ₄ → H ₃ PO ₄ + CaSO ₄ .2 H ₂ O - gerado como subproduto na indústria de produção de ácido fosfórico. - média atividade (~ gipsita) - fosfatos solúveis: podem acarretar atrasos na pega e no endurecimento.	- pó fino (< 150µm) úmido - 92 a 98% pureza + fosfato, flúor, produtos orgânicos, resíduos ácidos
Fluoanidrita	CaSO ₄	2.8 g/l (~1 g/min)	CaF ₂ + H ₂ SO ₄ → 2HF + CaSO ₄ - gerada como subproduto na indústria de produção de ácido fluorídrico - baixa atividade (~ anidrita) - os resíduos ácidos (H ₂ SO ₄), podem retardar a pega e o endurecimento.	- pó (<150µm) granular, seco - 90 a 98% pureza + flúor, resíduos ácidos
Sulfogipsita	CaSO ₄ . H ₂ O	2 2.0 g/l (~50 g/min)		- pó (< 150µm) úmido - 92 a 99% pureza + resíduos calcários + óxidos metálicos

3.2 ADIÇÃO DO GESSO AO CLÍNQUER PORTLAND NA HIDRATAÇÃO

O gesso é adicionado ao Clínquer para controlar o tempo de pega do Cimento Portland e normalmente numa percentagem máxima de 5%. A adição ao Clínquer é calculada para fornecer uma performance ótima ao concreto considerando resistência mecânica, durabilidade e demanda de água para a pasta de cimento para efeitos de consistência, como parâmetros de desempenho. LAFARGE BRASIL, 2001).

O comportamento de uma pasta de cimento sem a presença do sulfato de cálcio pode resumidamente ser esquematizado da seguinte forma:



Em temperatura ambiente e sem a presença de nenhuma forma de sulfato de cálcio, constata-se imediatamente um enrijecimento da pasta, acompanhado por um significativo desprendimento de calor, em virtude da imediata hidratação do C_3A . A aquisição e o desenvolvimento das resistências são afetados e permanecem lentas.

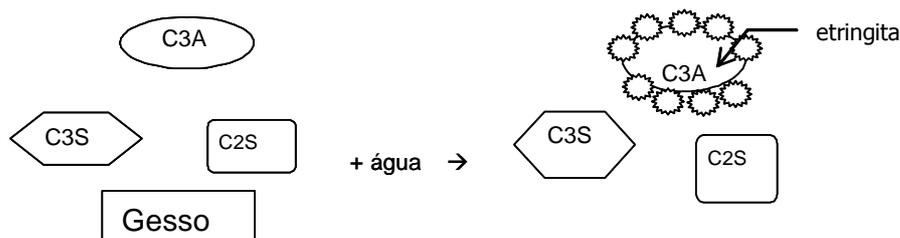
O primeiro produto de hidratação formado do C_3A é um gel que se desenvolve na superfície dos aluminatos. Em seguida esse material se transforma em cristais hexagonais, correspondidos em produtos C_2AH_8 e C_4AH_{19} (gehlendita ou stratlingita hidratada) depositados sobre as superfícies dos aluminatos. Posteriormente, esses cristais hexagonais de C_2AH_8 e C_4AH_{19} transformam-se em forma cúbica, C_3AH_6 , um composto químico estável à temperatura ambiente. (HEWLETT, 1998).

A formação de aluminatos hidratados (na forma de agulhas) acarreta um aumento da espessura da pasta e um forte desprendimento de calor (reação muito

exotérmica). Paralelamente, a hidratação do C_3S é bloqueada, a pega é perturbada e as resistências diminuem (HEWLETT, 1998).

Na presença de hidróxido de cálcio, a reatividade das reações diminuem, apenas o C_4AH_{19} é formado e em seguida transformado em C_3AH_6 , com progresso da hidratação seguindo em processo normal.

O comportamento de uma pasta de cimento Portland com a presença do sulfato de cálcio pode resumidamente ser descrito da seguinte forma:

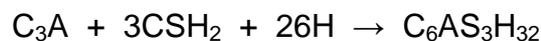


Bloqueio do C_3A - plasticidade preservada

Na presença do sulfato de cálcio, os aluminatos hidratados formados imediatamente após o contato com a água são sensivelmente reduzidos quando comparado ao consumo sem a presença do gesso.

É necessário neutralizar a hidratação do C_3A através da adição de sulfato e de cal, que irão propiciar a formação contínua de uma barreira impermeável de etringita “bloqueante” na superfície do C_3A . Essa camada de etringita impede a formação de aluminatos de cálcio hidratados permitindo, assim, que a hidratação dos silicatos prossiga.

O principal produto formado é trissulfoaluminato de cálcio hidratado, $C_6AS_3H_{32}$:



Em menores quantidades, também são formados, o monossulfato (C_4ASH_{18}) e o C_4AH_{19} , no caso de insuficiência dos íons SO_4^{2-} . Todo esse processo é acompanhado de uma alta liberação de calor, que cria uma barreira impermeável de etringita “bloqueante” na superfície do C_3A . (HEWLETT, 1998).

O teor de sulfato de cálcio no clínquer depende do percentual de sulfatos alcalinos presentes e também da natureza do próprio sulfato adicionado. A primeira hipótese é proveniente de alguns materiais essenciais para o cozimento do clínquer e do teor de enxofre em algumas matérias-primas.

3.3 REATIVIDADE DOS SULFATOS E ALUMINATOS

Para formar uma camada de etringita “bloqueante” sobre o C_3A , os íons cálcio, sulfato e hidroxila (para o pH) devem entrar rapidamente em solução e em contato com o C_3A reativo. Para esses diferentes compostos, a noção de atividade (“reatividade”) tem um papel importante.(LAFARGE BRASIL, 2001).

Em termos do C_3A a reatividade pode ser analisada por:

C_3A cúbico (pouco ativo) → formado quando os álcalis estão saturados pelos sulfatos (álcalis solúveis).

C_3A ortorrômbico (muito ativo, se hidrata mais rapidamente) → formado quando os álcalis não estão saturados pelos sulfatos (álcalis incluídos na rede do cristal de C_3A).

Em termos das fontes dos íons Ca^{++} , SO_4^{-} ou OH^{-} , suas reatividades podem ser classificadas em ordem decrescente de capacidade de propiciar íons em solução rapidamente e em grande quantidade nos primeiros 30 segundos da hidratação:

Tabela 3.2: Reatividade dos íons Ca^{++} , SO_4^{-} ou OH^{-} .(LAFARGE BRASIL, 2001)

	Ca^{++}	SO_4^{-}	OH^{-} (pH da solução)
↓	Hemihidrato (anidrita III = HH	Sulfatos alcalinos	CaO livre
↓	desidratado, ≈ HH)	Hemihidrato	Magnésio
atividade	langbeinita de Ca (2CaSO ₄	Gipsita	Álcalis
decrecente	.K ₂ SO ₄)	Anidrita	
↓	CaO livre		
↓	Gipsita		
	Anidrita e silicatos de cálcio		

Faz-se necessário notar que:

1. Os sulfatos alcalinos liberam sulfatos a grande velocidade, e não produzem cal (salvo a langbeinita de cálcio). Portanto, para utilizar bem esses sulfatos, é

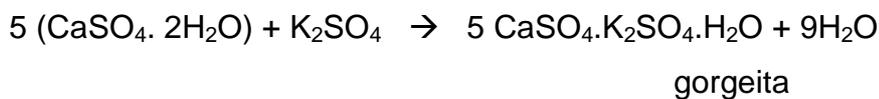
necessário dispor de uma fonte de cálcio muito ativa → hemihidrato ou CaO livre

2. A presença de potássio em solução limita o nível de solubilidade do cálcio. A solubilidade do CaO diminui com o aumento do K_2SO_4 , por isso é necessário ter fontes de íons cálcio mais ativas → hemihidrato
3. A presença de álcalis aumenta o nível de pH. Esse aumento continua a ser fraco enquanto os sulfatos estão em solução
4. O sulfato de potássio do clínquer e a gipsita de adição são suscetíveis de reagir sob tensão de vapor de água e, estando moídos, reagir para formar sulfatos duplos:

A frio:



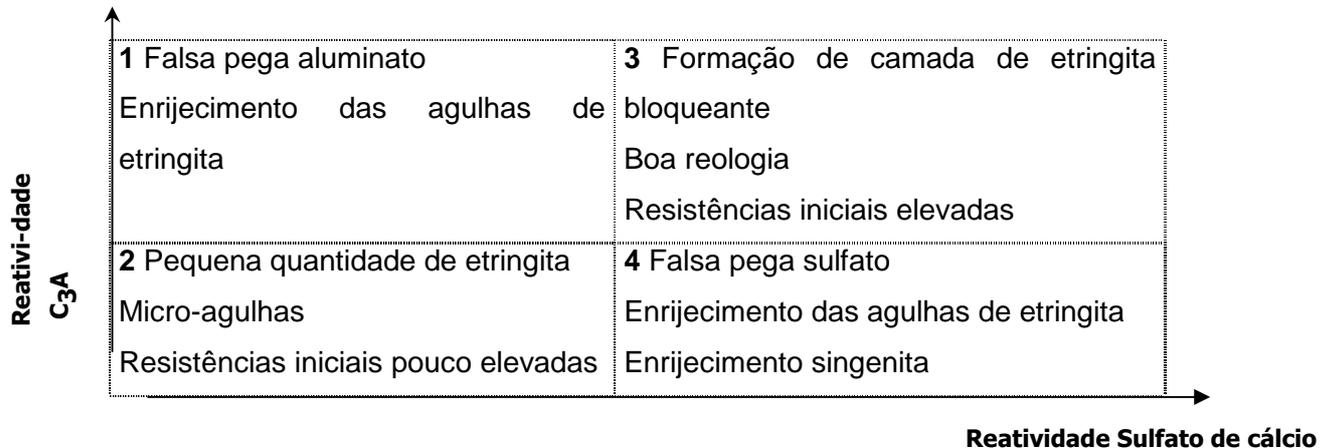
A 85°C:



A formação desses compostos, principalmente no silo, libera água que eventualmente poderão desativar as superfícies dos anidros presentes, principalmente os aluminatos, acarretando:

- Envelhecimento
- Perturbação na reologia e nas resistências.

Assim, é necessário balancear as atividades dos sulfatos e dos aluminatos:



1 - C₃A ativo - sulfatos pouco ativos:

Os sulfatos entram vagorosamente em solução e não podem neutralizar de maneira eficaz o C₃A ativo, que se hidrata rapidamente. A etringita formada ocorre na forma cristalizada e permeável em contato com o C₃A e se desenvolve como agulhas na solução desses primeiros cristais. Os aluminatos também podem precipitar na forma de cristais de C₄AH_n. Como consequência, pode ocorrer enrijecimento e/ou pega rápida. A hidratação do C₃S é bloqueada e as resistências são afetadas. Esse caso geralmente ocorre quando a adição de sulfato é inadequada e com o uso de gipsita pura, ou anidrita (efeito acentuado por alguns aditivos). (AITCIN, 2000)

2 - C₃A ativo - sulfatos ativos:

Os aluminatos são ativos e os sulfatos entram rapidamente em solução, e em quantidade suficiente, para formar em contato com o C₃A uma densa camada de etringita impermeável. A hidratação do C₃S pode transcorrer normalmente, assim como a cinética e desenvolvimento das resistências. (CARVALHO FILHO, 1999).

3 - C₃A pouco ativo - sulfatos pouco ativos:

Quando os sulfatos e aluminatos têm baixa atividade, a etringita formada na superfície do C₃A é de qualidade ruim e aparece na forma de micro-cristais não muito impermeáveis. Ela se forma lentamente, mas de modo ininterrupto. É um sistema de difícil controle, devido ao fato de que uma pequena mudança na atividade de um dos constituintes pode transformá-lo em um sistema do tipo quatro (4).

4 - C₃A pouco ativo - sulfatos ativos:

Os sulfatos entram rapidamente em solução, mas os aluminatos não os consomem de imediato, e a gipsita pode se recristalizar em solução. É o caso típico de falsa pega. Quando o clínquer contém sulfatos alcalinos em quantidade elevada, pode ocorrer falsa pega singenita causada pela precipitação do sulfato duplo de cálcio e potássio. (LAFARGE BRASIL, 2001),

Finalmente, com os aluminatos liberando lentamente alumínio, a etringita se precipita na forma de agulhas que podem produzir enrijecimento progressivo adicional.

3.4 SULFATAGEM ÓTIMA

As indústrias cimenteiras no Brasil determinam um teor ótimo de sulfato de cálcio no cimento, “sulfatagem ótima” através da obtenção empírica das resistências mecânicas nas idades desejadas. É importante lembrar que, existem tantos “ótimos” quanto às idades ensaiadas, mas apenas um pode ser aplicado industrialmente. Assim, deve-se estabelecer um valor entre o teor de sulfato ótimo, em função das resistências e tempo de pega desejado. (AGOPYAN et al, 1998).

A razão para a determinação do teor de sulfatagem ótima é devido à existência de um limite. Qualquer acréscimo acima do limite gera efeitos indesejados e queda da resistência mecânica da pasta de cimento. Esse ponto ótimo melhora significativamente a fluidez e coesão da pasta e contribuindo no processo normal de hidratação dos silicatos, provendo assim, melhores resistências nas idades desejadas. (HEWLETT, 1998).

A adição e aumento gradual do teor de gesso no clínquer produzem um aumento significativo nas resistências mecânicas das pastas de cimento, devido ao:

1. crescimento da formação da “etringita” e conseqüentemente o retardo da rápida hidratação dos aluminatos, ocasionando uma maior na hidratação dos silicatos de cálcio, em seguida, desenvolvimento de melhores resistências;
2. o sulfato de cálcio é um acelerador da hidratação da alita (C₃S), logo propicia o desenvolvimento de melhores resistências.

Mas se acaso o teor de gesso ultrapassar um limite podem acarretar efeitos como:

1. risco de expansão afetando o desenvolvimento das resistências (etringita mal formada, portanto risco de expansão, principalmente se o percentual de C_3A for alto);
2. a qualidade do C-S-H formado pode se alterada, provocando queda nas resistências mecânicas da pasta de cimento Portland, ou seja, aumento progressivo da resistência até um máximo e, posteriormente, queda.
3. a quantidade de material ativo no cimento pode diminuir (silicatos e aluminatos);

3.5 IMPORTÂNCIA DA VELOCIDADE DE FORMAÇÃO DA ETRINGITA

Para que o mecanismo descrito anteriormente se desenvolva corretamente, é necessário que:

- o sulfato de cálcio seja ativo, isto é, que os íons cálcio e sulfato entrem muito rapidamente em solução e se encontrem próximos do C_3A .
- que o C_3A seja também ativo, de modo a poder reagir imediatamente com esses sulfatos e cálcio, para formar uma camada impermeável de etringita.

Este mecanismo pode não ocorrer se o sulfato for pouco ativo (passagem lenta para solução) ou o C_3A pouco reativo.

Por exemplo:

- uso de sulfatos de baixa atividade (que solubilizam vagarosamente: anidrita, gesso muito grosso ou mal distribuído, ou falta de hemihidrato);
- presença de C_3A de baixa reatividade (degradado, ou desativado pela adsorção de aditivos orgânicos);
- falta de íons cálcio (falta de cal livre ou de hemihidrato, ou excesso de potássio em solução diminuindo a solubilidade do cálcio).

Caso isto ocorra, a etringita irá se formar lentamente, em contato ou nas proximidades do C_3A na solução, sob a forma de agulhas entrelaçadas e permeáveis: é a “etringita não bloqueante”.

A formação desse tipo de etringita leva a um enrijecimento da pasta, amplificado pela eventual formação de aluminatos de cálcio hidratados. A quantidade de etringita bloqueante necessária é função da superfície do C_3A em contato com a água, e, portanto função do teor de C_3A e da finura do clínquer. Quanto mais finos forem os grãos, maior a superfície do clínquer e, portanto de C_3A

- em contato com a água. Um clínquer rico em C_3A e finamente moído exige, desde os primeiros momentos da hidratação, mais **S** (sulfatos alcalinos) do que um clínquer pobre em C_3A , e menos fino.

4 DISPERSANTES QUÍMICOS

4.1 INTRODUÇÃO

Em termos históricos, sabe-se que os primeiros dispersantes químicos empregados pelo homem foram produtos de origem animal (tais como o sangue, o leite, a gordura animal e a clara de ovos), que eram incorporados às argamassas e concretos para aumentar sua trabalhabilidade. O objetivo era aumentar a durabilidade do concreto, com a introdução de ar, sob forma de bolhas.

Desde o início do processamento industrial para a fabricação do cimento Portland, por volta do ano de 1850, tornou-se comum a adição, durante o processo de cozedura, de pós-reativos (como o sulfato de cálcio e cloretos) com o objetivo de controlar o tempo de pega de argamassas e concretos. Le Chatelier já mencionava, em 1904, que a adição de pequenas quantidades de alguns sais na água de amassamento melhorava a formação dos cristais e da rede interna capilar no processo de hidratação do cimento Portland, e conseqüentemente, afeta positivamente a resistência e durabilidade desses cimentos.

Em seguida, foi observado que o açúcar tinha ação plastificadora, assinalada em um artigo publicado em março de 1909 na *Revue des Matériaux de Construction*. (ALMEIDA, 1990).

A partir de 1910, iniciou-se a fabricação de impermeabilizantes com fins de comercialização. Desde então já foram empregados elementos hidrófugos, enrijecedores de superfície (fluorsilicatos) e aceleradores de pega.

Em meados dos anos 30 surgiram os aditivos redutores de água a base química, e entre eles, os produtos ditos plastificantes/redutores de água, sendo assim, a tecnologia de dosagem de concretos e argamassas começava a ser difundida pela a quantidade de trabalhos publicados na época. Entretanto, os

aditivos começaram a serem considerados com algumas respaldas, devido à experiência de problemas com substâncias que não haviam sido convenientemente estudadas em concretos e argamassas, principalmente por erros de dosagem da mistura ou por concretos mal fabricados. (COUTINHO, 1973).

Durante a segunda guerra mundial, alguns estudos realizados na Alemanha conduziram à utilização de 1,0% de ácido fosfórico no retardamento da pega dos concretos, retardamento este necessário à interrupção dos trabalhos nas obras de concreto durante os ataques aéreos (ALMEIDA, 1984). O avanço na comercialização e o uso correto destes produtos vieram a partir dessa época, e levou à rápida difusão ao longo dos países.

A interação entre as indústrias da construção e a química influenciou e influenciará o desenvolvimento ainda maior dos aditivos químicos, sempre de acordo com a necessidade do mercado.

4.2 CONCEITUAÇÃO

Os aditivos químicos são substâncias adicionadas ao concreto com a finalidade de modificar ou proporcionar certas propriedades no estado fresco ou endurecido, tornando-o mais apropriado para ser manuseado ou trabalhado, melhorando suas características mecânicas e ainda torná-los mais econômicos e duráveis.

Os dispersantes químicos, quando utilizados corretamente, permitem ações que visam modificar ou melhorar parâmetros como a reologia do concreto no estado fresco, a pega e endurecimento, a resistência a ações físicas, dentre outros, assim como manter uma regularidade na fabricação do mesmo, diminuir o custo do concreto e a ampliação do campo de aplicação dos concretos.

A importância do uso dos dispersantes químicos no concreto tem gerado resultados tão significativos, que atualmente, a normativa internacional os considerem como um dos componentes do concreto. Sendo assim, as indústrias fabricantes de aditivos químicos para concreto e argamassa vêm se modernizando a tal ponto de cada vez mais permitir a obtenção de concretos com características e/ou propriedades com a modificação desejada para a utilização do mesmo.

4.3 APLICAÇÃO DOS ADITIVOS QUÍMICOS

Os aditivos químicos são empregados na fabricação de concretos, argamassas ou pastas de cimento, com os objetivos de: modificar ou introduzir certas propriedades nos materiais frescos ou endurecidos, tornando-os mais apropriados para serem manuseados ou trabalhados; incrementar suas características mecânicas, resistências às solicitações físicas ou químicas; ou ainda torná-los mais econômicos e duráveis. (BAUMGART, 1981).

Substâncias ativas podem, ser orgânicas ou inorgânicas, estando distribuídas em um veículo líquido, pastoso ou sólido e pertencem aos seguintes grupos de produtos químicos principais:

- sais minerais;
- sais de ácidos orgânicos;
- tensoativos associados a dispersantes, umectantes e emulsionantes orgânicos, naturais ou sintéticos;
- resinas.

Os aditivos, quando utilizados corretamente podem modificar várias propriedades dos concretos, argamassas e pastas de cimento, como as descritas a seguir: (ISAIA, 2005).

a) Modificar ou Melhorar:

- a reologia do concreto no estado fresco;
- a pega e o endurecimento;
- a quantidade de ar incorporado na mistura;
- resistências a ataques químicos e solicitações físicas e mecânicas –

“Durabilidade”.

b) Ampliar o campo de Atuação do Concreto

c) Diminuir o Custo do concreto

- por meio do aumento do rendimento (processo executivo) com a facilidade de lançamento e adensamento, retirada do concreto das formas em períodos mais curtos, etc.

Com isso, é possível otimizar a relação qualidade/preço – “Aspecto Econômico”.

Porém essas modificações podem ser sensíveis à variação na dosagem dos aditivos, as quais, influem nas características dos materiais utilizados na fabricação

do concreto. Assim, por exemplo, a eficácia de certos redutores de água pode depender do conteúdo de C_3A do cimento, assim como, o tipo de sulfato de cálcio adicionado ao Clínquer Portland. (ISAIA, 2005).

Porém, os efeitos desejados do uso dos aditivos químicos nos concretos e argamassas dependem de diversas variáveis, tais como:

1. agregados: tipo; características físicas e químicas. Ex: Porosidade, dimensão máxima, granulometria, material orgânico, reação álcali-agregado, etc.
2. água: pH, pureza, concentração de partículas em suspensão, teor de cloro, teor de flúor, etc.
3. cimento: tipo e quantidade; composição química (teor de C_3S e C_3A); tipo e quantidade de sulfato de cálcio; finura e etc.
4. adições: classe; composição química e/ou estrutural; finura, forma e etc.
5. aditivos químicos: tipo; quantidade; % sólidos; pH.

Todo estudo de avaliação de aditivos é comparativo e, portanto, deve levar em conta esses fatores, considerando-os na própria avaliação experimental a ser efetuada, ou então, fixando-os em condições de laboratório ou em condições o mais semelhantes às da obra.

A partir do mencionado acima, pode-se dizer que o manuseio dos aditivos conforme as suas respectivas técnicas atenderá às mais variadas exigências locais na execução de obras em condições ambientais adversas e corresponder a imposições severas de solicitações e exposições, bem como garantir o andamento normal das obras. A escolha de um determinado tipo de aditivo deve ser feita após o conhecimento das características que se deseja modificar ou melhorar no concreto, argamassas ou pastas de cimento.

Por isso, antes da utilização de qualquer aditivo químico, deve-se sempre realizar ensaios prévios se possível com os mesmos materiais a serem empregados e simulando as condições de obra.

4.4 ASPECTOS ECONÔMICOS

A razão pela qual justifica o uso dos aditivos químicos em concretos, argamassas ou pastas de cimento está na melhoria ou modificação de uma

determinada propriedade ou característica, no qual o produto final obtido obtém vantagens técnico-econômicas superiores a quaisquer outras soluções que possam ser adotadas. (ALMEIDA, 1984).

Conclui-se sobre o supracitado, que o uso dos aditivos químicos, não é indispensável no preparo de concretos, argamassas ou natas de cimento. Entretanto, trata-se de um material de relevante importância, juntamente com o Cimento Portland, água e agregados, na fabricação de um produto final, argamassas e concretos, com condições técnicas e econômicas mais vantajosas. Em virtude disso, sempre antes da utilização de um aditivo químico, é necessária a avaliação e/ou comparação dos custos finais do produto com as características desejadas com e sem o emprego do aditivo, sempre avaliando a qualidade do concreto ao preço por m³.

Os fatores nos quais devem ser avaliados no uso e desempenhos dos aditivos sobre o produto final desejado em relação aos aspectos econômicos, são os seguintes: (ALMEIDA, 1984).

1. efeito sobre o volume da mistura. Quase sempre há alteração sobre o rendimento das quantidades por volume unitário da mistura (materiais compostos da mistura), gerando estimativas de custos finais diferentes pela a variação volumétrica do composto;
2. custo relativo ao manuseio de um composto elementar extra, ou seja, os custos de transporte, lançamento e acabamento do concreto final. Normalmente, o emprego dos aditivos permite a adoção de processos construtivos mais econômicos, capazes de compensar qualquer aumento de custo provocado pela a sua utilização;

Portanto, os engenheiros responsáveis pelo projeto e construção de estruturas de concreto têm de ter em mente que o conhecimento sobre o emprego e manuseio desses produtos, assim como o surgimento de novos aditivos químicos no mercado, impõe freqüentes reavaliações no que concerne à economia gerada com a utilização de tais produtos.(ALMEIDA, 1984).

4.5 CLASSIFICAÇÃO E TIPOS ESPECÍFICOS

Os aditivos podem ser classificados quanto à origem, à forma ou propriedades (ação). Porém, é mais comum, a sua classificação quanto às suas

propriedades. Quanto a isso, podem-se classificar os aditivos (mencionados abaixo somente os mais usuais e comercializados no Brasil) como segue:

Plastificante e Polifuncionais: Possui a finalidade de melhorar a plasticidade das argamassas e concretos e facilitar o adensamento através da quebra da tensão superficial da água quando adsorvidas pelos os grãos de cimento ou pela defloculação através da mudança de carga elétrica das partículas de cimento. Os efeitos de sua aplicação são a redução da quantidade de água, diminuição da retração, aumento da resistência e aumento da compacidade. Normalmente são conjugados com retardadores de pega para utilização principalmente em concreteiras. É o aditivo mais utilizado atualmente, e os ganhos na redução de cimento variam de 3 a 8%.

Impermeabilizante: Possui a função de reduzir o número de poros no concreto (rede capilar), agindo por obstrução dos mesmos ou com ação repulsiva em relação à água. Impermeabilizantes devem ser usados somente em casos excepcionais, visto que um concreto bem adensado cumpre com esta finalidade, desde que atenda a uma relação água/cimento máxima.

Incorporadores de ar: Possui a função de aumentar a durabilidade do concreto e melhoram a plasticidade. Estes aditivos quando adicionados ao concreto pode formar cerca de 500.000 a 800.000 bolhas de ar com diâmetro de 50 a 250 microns. É muito utilizado em estradas de rodagem, pavimentação de aeroportos e países com ciclo de gelo freqüente. Quando a incorporação de ar é excessiva a resistência à compressão pode reduzir sensivelmente.

Acelerador de pega: Possui a função de reduzir o tempo de início de pega e aceleram o desenvolvimento das resistências iniciais. São muito usados em países com clima frio e concretagens onde há necessidade de utilização da peça concretada após curtíssimo tempo. Normalmente estes aditivos têm como base o cloreto de cálcio que, devido a sua alta agressividade ao ferro, tem sua adição limitada em 2% sobre o peso de cimento e é vetado para concretos protendidos, a fim de se evitar a corrosão das cordoalhas das bainhas de aço.

Retardador de pega: São utilizados para prolongar o tempo de início de pega e retardar o endurecimento do concreto. É necessário em situações com transporte de concreto em longas distâncias, concretagens de grandes volumes ou dificuldade de lançamento do concreto. Quando ocorre uma super dosagem o atraso no endurecimento do concreto pode chegar a dias. Para o uso do retardador de pega deve se observar à temperatura ambiente.

Aditivos de superfície: Desmoldante e Produtos de cura: São assim chamados porque não são adicionados à mistura no momento do amassamento, são aplicados na superfície do concreto fresco e, portanto estão excluídos nesta definição os produtos aplicados como revestimento do concreto já endurecido. Compreendem então, os agentes desmoldantes e de cura.

Os desmoldantes têm a função de facilitar o deslocamento da fôrma do concreto endurecido, favorecendo o acabamento da superfície do concreto e um número maior de reutilizações da fôrma. São constituídos de misturas de óleos minerais e vegetais além de um agente tensoativo, geralmente constituído de produtos sintetizados como, por exemplo, os alquil-arilsulfonatos ou alquilfenol-etoxilados, cuja função é facilitar a dispersão do óleo sobre a superfície da fôrma, obtendo-se assim uma película fina e uniforme.

É muito comum o emprego de óleos minerais normais ou mesmo óleos lubrificantes recuperados como desmoldante. A aplicação do óleo sem uniformidade, além de provocar manchas e arrancamento devido ao retardamento no endurecimento do concreto nas regiões onde o desmoldante está em excesso, é uma das causas de formação de bolhas na superfície do concreto.

Os aditivos de cura são constituídos de substâncias tais como ceras, resinas, borrachas, dissolvidas em um solvente muito volátil. Logo após a aplicação do agente de cura sobre o concreto fresco, a evaporação do solvente provoca a formação de uma película que protege o concreto da evaporação da água de amassamento.

Aditivos expansivos: Os aditivos expansivos são geralmente pré-misturados ao cimento Portland comum, constituindo assim os chamados cimentos expansivos. A função do aditivo expansivo é a de provocar uma expansão que, se empregada

adequadamente, pode reduzir ou mesmo eliminar os inconvenientes provocados pela retração, e, em particular, a fissuração. Conforme seja a grandeza da expansão, se comparável ou nitidamente superior à da retração, os cimentos são denominados respectivamente, retração compensada ou expansivos autocompressíveis.

O emprego de cimentos expansivos não elimina a retração hidráulica, uma vez que esta é inevitável quando há evaporação da água do interior do concreto, mas sim ameniza ou mesmo elimina as conseqüências da retração, ou seja, as fissuras. A duração da retração é teoricamente ilimitada e depende de fatores intrínsecos, inerentes à composição do concreto, e principalmente das condições ambientais, extremamente variáveis e incontroláveis, já a expansão termina comumente no prazo de alguns dias, ou algumas semanas no máximo.

Superplastificantes: Os superplastificantes são realmente um novo grupo de aditivos com um efeito da ordem de três a quatro vezes mais intenso (redução da necessidade da água em 30%) que os plastificantes e são empregados com a finalidade de obter um concreto com consistência fluída, reduzir o consumo de água, melhorar a trabalhabilidade e aumentar a resistência mecânica e química.

Estes dispersantes são empregados no concreto com as seguintes finalidades:

- a) diminuir a permeabilidade;
- b) reduzir a dosagem do cimento significativamente, sem alterar a resistência à compressão;
- c) aumentar a resistência mecânica da peça;
- d) aumentar a trabalhabilidade, mantendo as dosagens de água e cimento.

A sua utilização de maneira incorreta pode acarretar efeitos negativos, como: acentuada exsudação, acentuada segregação e a acentuação na ocorrência de retração autógena. Entretanto, estes produtos proporcionam aos concretos, a obtenção conjunta de uma trabalhabilidade adequada com baixas relações a/c, um dos fundamentos para a fabricação e o emprego de concretos de Alto Desempenho.(ALMEIDA, 1984).

A sua aplicação foi inicialmente focada na indústria de pré-moldados com o intuito, na obtenção de concretos com resistências mecânicas de compressão na

ordem de 40 MPa durante as 24 horas iniciais de preparo. Mas também são usados com outras finalidades, inclusive na preparação de concretos de alto desempenho com resistências superiores a 100 MPa em combinação com a micro sílica.

Acima foram mostrados alguns tipos de dispersantes encontrados no mercado, normalmente os mais utilizados na fabricação de concreto, argamassas e caldas de cimento. Mas como o enfoque desta dissertação está voltado para o uso dos superplastificantes, cabe agora enfatizar a discussão em cima do uso dos mesmos em concretos de alto desempenho, especialmente no seu processo e influência quando misturados ao aglomerante - cimento Portland..

5 SUPERPLASTIFICANTES

5.1 SUPERPLASTIFICANTES

As partículas de cimento possuem forte tendência a flocular quando em contato com um meio polar como à água, caracterizada pelas muitas cargas de superfície não saturadas. Esta condição implica, que certa quantidade de água dentro do concreto torna-se indisponível para lubrificar a mistura, além de que, as reações de hidratação iniciam tão logo que cimento Portland entra em contato com a água devido à reatividade de alguns compostos. Também ocorre geralmente, o aprisionamento de ar entre elas, o que provoca a ação dos meniscos d'água, conferindo a estas associações uma boa coesão capilar.

Como consequência, ao final do processo de hidratação, um certo percentual de partículas de cimento Portland não participará da hidratação, passando a figurar no concreto endurecido como agregado, resultando misturas mais fracas.

Portanto, nota-se a necessidade pela busca de produtos químicos – “redutores de tensão superficial”, entre as partículas de cimento e a água, já que se torna impossível fabricar um cimento que não flocule. Daí surgiram os redutores de água de desempenho normal – “os plastificantes”. Com a evolução tecnológica destes produtos químicos ao longo dos anos, a sua capacidade de dispersão foi aumentada, denominando um novo composto – “os superplastificantes”.

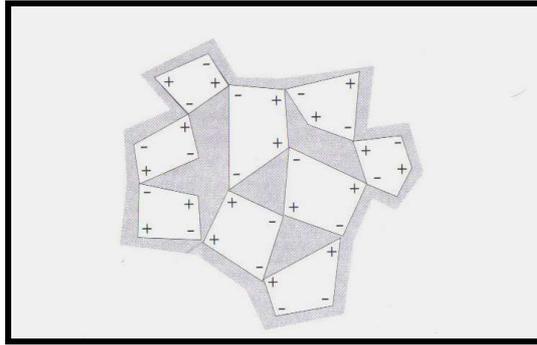


Figura 5.1 - Partículas da pasta de cimento numa estrutura floculada.(AITCIN, 2000).

Os superplastificantes ou redutores de água de alto desempenho possuem a capacidade de reduzir três ou quatro vezes mais a quantidade de água de amassamento da mistura em comparação a concretos com o uso de aditivos redutores de água comuns (Plastificantes).

Para mostrar esta tendência a floculação das partículas de aglomerantes na presença de água, **Aitcin** realizou um simples ensaio com o intuito de demonstrar esta tendência e comparar a desfloculação sobre a eficiência dos superplastificantes. Ele colocou 50g de um cimento Portland em três béqueres contendo 1,0 Litro de água cada. No primeiro, identificado pela a letra W, contem somente cimento e água, o segundo, identificado pela a letra L, contém 10 ml de lignosulfonato simples e no terceiro, identificado pela a letra SUP, contém, 10 ml de um superplastificante de naftaleno, misturado a água. Logo em seguida, os béqueres são sacudidos por 1 minuto e deixados em suspensão por 48 horas.

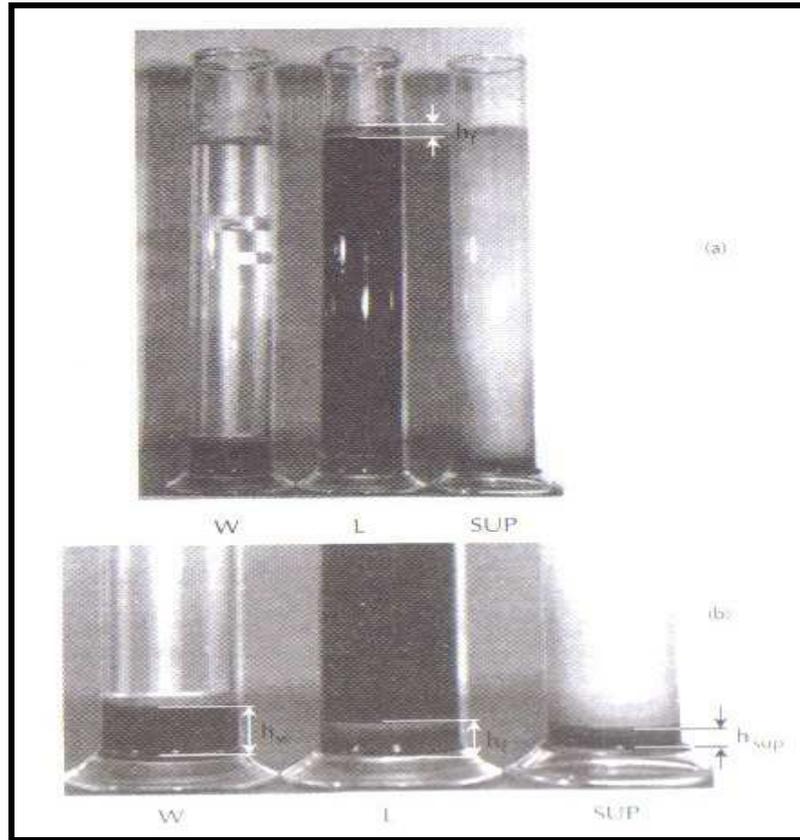


Figura. 5.2 – Decantação do cimento Portland; (a) vista dos frascos graduados após 48 hs; (b) pormenor do volume ocupado pelas partículas decantadas.(AITCIN, 2000)

Analisando a Figura 5.2, conclui-se que: é possível eliminar ou quase, esta tendência a flocculação das partículas de cimento, pois se observa que, o volume ocupado pela a mesma quantidade de cimento no fundo dos três frascos é diferente em cada caso. Além disso, pode-se observar no frasco L, o aparecimento de uma espuma. Os lignosulfonatos possuem sempre componentes químicos que geram efeitos secundários, neste caso, incorporação de ar.

São comercializadas na industria da construção civil atualmente, (05) cinco famílias de superplastificantes:

- sais sulfonados de policondensados de naftaleno e formaldeído;
- sais sulfonados de policondensados de melanina e formaldeído;
- lignosulfonatos modificados – baixos teores de açucares e surfactantes;
- poliacrilatos;
- éteres policarboxilatos.

Apesar de os superplastificantes serem patenteados desde 1935, a comercialização efetiva destes produtos, se iniciou na década de 60 e aceitos na indústria da construção civil durante essa década. A base química predominante destes plastificantes eram os lignosulfonatos.

Os lignosulfonatos, obtidos nos resíduos das fábricas de polpa e papel, são aditivos químicos normalmente apresentam uma razoável dispersão e boa manutenção da trabalhabilidade, porém há diferenças entre os tipos de lignosulfonatos e esta manutenção da trabalhabilidade. Normalmente, os lignosulfonatos podem elevar o tempo de pega dos concretos e argamassas significativamente. Os lignosulfonatos hoje comercializados sofrem um processo químico de refino, no qual os teores de açúcares e surfactantes são controlados e os compostos químicos indesejados retirados da matéria-prima (sub-produto da seiva das madeiras de Eucalipto e Pinho – Lignina ou Licor Negro).

Para a década de 60, era um produto barato com um nível de desempenho satisfatório para elaboração de concretos com resistência entre 15 a 25 MPa. É importante mencionar que os primeiros aditivos comercializados na época eram utilizados como um aditivo com ação plastificadora e não como se acreditava na época, como redutores de água (CARVALHO FILHO, 1999).

Os lignosulfonatos foram o primeiro aditivo a ser classificado como redutor de água, e nas décadas seguintes, percebeu-se que, a remoção das impurezas, excesso de açúcares e substâncias tensoativas remanescentes, podiam até ser custosa, entretanto, o produto final obtido deste refino era economicamente viável para uso em concretos e argamassas.

Seu uso isolado em concretos e argamassas é limitado na obtenção de um produto final de resistência à compressão até 40 MPa (Classe I). Normalmente, são utilizados em conjuntos com os aditivos superplastificantes melamínicos e naftalenos.

Mas somente, no fim da década de 60, uma segunda geração de dispersantes mais eficientes que os lignosulfonatos foram desenvolvidos simultaneamente na Alemanha e no Japão.

Na Alemanha, foram desenvolvidos os dispersantes à base de policondensados de melanina sulfonado (SMF), no qual tinham características também de redução de água com desempenho mais eficaz que os lignosulfonatos.

São produtos incolores, solúveis em água e com peso moleculares entorno de 30.000. Sua concentração de sólidos pode alcançar até 40%, entretanto, para concentrações de sólidos superiores a 35%, os SMF possuem tendência a cristalizar em temperaturas menores que 10°C. Em geral, os SMF não incorporam ar aos concretos e argamassas, porém devem ser sempre adicionados aos concretos e argamassas no instante do lançamento, devido à sua baixa manutenção da trabalhabilidade ao longo das duas horas iniciais de mistura (MARTINS MARTIA, 2005).

Os aditivos a base de melanina eram usados na fabricação de concretos de alto desempenho (Classe II - até 65 MPa) nos anos 70 na Europa e na América do Norte.

No Japão, foram desenvolvidos na mesma época, os condensados de Naftaleno Sulfonado (BNS), no qual possuem uma coloração castanha escura. Os BNS possuem uma boa compatibilidade com a maioria dos Cimentos Portland e geralmente podem ser combinados na elaboração de novos compostos com os lignossulfonatos e melanina (ALMEIDA, 1984).

Esses aditivos eram basicamente utilizados para aumentar a fluidez do concreto e garantir o abatimento necessário para a concretagem. Entretanto, para melhor desempenho, devido ao método de transporte de concretos naquela época, os aditivos eram incorporados ao concreto no lançamento do próprio, pelo o motivo de segurança, já que era perigoso transportar um concreto muito fluído num caminhão-betoneira e também, pela razão de se evitar a segregação do mesmo pelo o período de tempo em transporte.

Nos anos 80, quando a quantidade na dosagem de superplastificantes foi aumentando e constatado pelos fabricantes que os dispersantes também poderiam ser utilizados como redutores de água de grande efeito e eram muito mais poderosos que os lignossulfonatos básicos na época comercializados. Com a adição dos superplastificantes em quantidades superiores, verificou-se o não retardamento excessivo do concreto ou incorporação de ar em demasia.

Através dessas conclusões, constata-se que, com a diminuição da relação Ra/c para próximo de $Ra/c= 0,30$, não alterava a plasticidade do concreto. Portanto com essa nova idéia em cima dos dispersantes conseguiu gerar concretos mais densos, e conseqüentemente, com resistências mecânicas e químicas maiores.

Surgiram então, os poliacrilatos (PAC). Os ácidos acrílicos, metacrílicos e os ésteres do ácido acrílico são as principais matérias – primas que são usadas na fabricação dos aditivos poliacrilatos. Variando a natureza e o número de componentes do polímero é possível aumentar a compatibilidade com diferentes tipos de cimento. Por serem ácidos orgânicos, altas dosagens deste polímero acarretam forte retardamento de pega, mas pouco em comparação de ar. (ALMEIDA, 1984).

Com o passar dos anos, devido ao avanço da tecnologia de fabricação de concretos e argamassas, a tecnologia dos superplastificantes avançou tecnicamente em razão deste acompanhamento na busca por concretos mais específicos e eficazes. Este avanço permitiu o uso de aditivos que chegam a manter o abatimento fluido por períodos superiores há 60 minutos.

Esta nova família de aditivos é determinada de superplastificantes de última geração. São moléculas sintéticas tão poderosas que permitem fabricar concretos e argamassas com relação água/cimento menor que 0,30 em virtude de alta capacidade de dispersão das partículas de cimento Portland.

Os aditivos éteres policarboxílicos são a última geração de superplastificantes e possuem um efeito lubrificante fortíssimo e de longa duração do efeito lubrificante, com pouco retardamento de pega. Por serem de uma complexidade química muito grande, sua compatibilidade é limitada algumas certas matérias-primas. Podem ou não incorporar ar, dependendo da compatibilidade com outras matérias-primas durante o processo de fabricação desta família de aditivos.

Na Figura 5.3, é possível observar o efeito de 0,3% de um aditivo naftaleno adicionado à pasta de cimento Portland. Na Figura 5.3 A, a pasta de cimento parece seca, sem consistência, enquanto, na Figura 5.3-B, a pasta de cimento flui como um líquido.

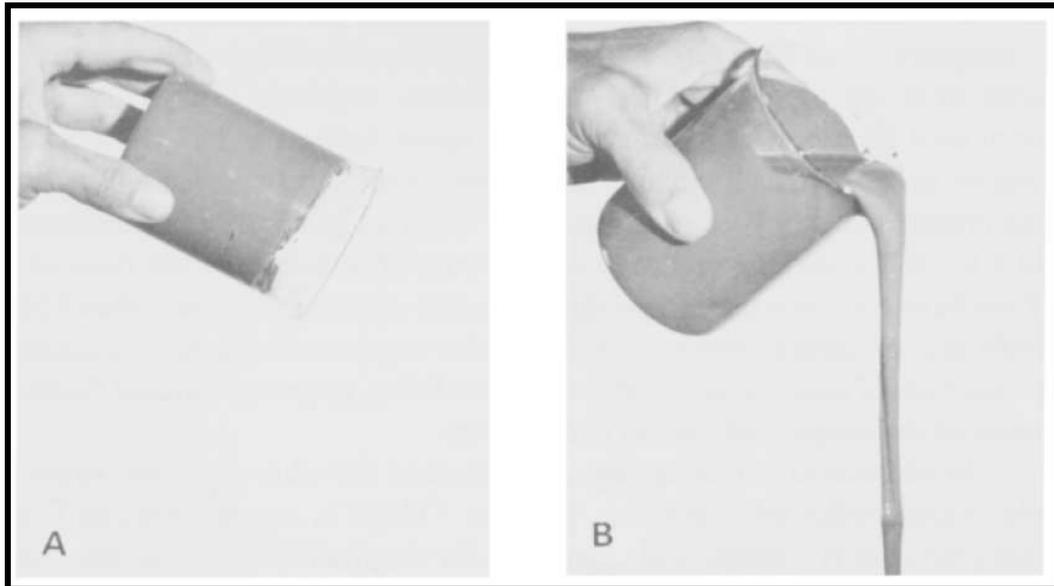


Figura 5.3 – Efeito do superplastificantes na pasta de cimento. A = Cimento + Água; B = Cimento + Água + Superplastificante (RAMACHANDRAN).

5.2 CONCEITUAÇÃO

Conforme a **NBR 11768 / 92**, define-se um aditivo superplastificante como: produto que aumenta o índice de consistência do concreto mantida a quantidade de água de amassamento, ou que possibilita a redução de, no mínimo, 12% da quantidade de água de amassamento, para produzir um concreto ou uma argamassa com determinada consistência.

A quantidade de água necessária para a completa hidratação do cimento é aproximadamente 22% em peso de cimento.(NEVILLE). Entretanto, na prática, a necessidade de água para confecção de um concreto de boa consistência, trabalhável, é muito superior a esta. O excesso de água é necessário para sobrepujar a fricção interna existente entre as partículas sólidas da mistura.(ALMEIDA, 1984).

Essa fricção interna pode ser muito reduzida se as partículas de cimento, que tendem a formarem aglomerados puderem ser uniformemente dispersadas. Na incorporação de um aditivo redutor de água, esse grau de dispersão pode ser alcançado.

Os aditivos superplastificantes têm uma ação sobre a consistência do concreto e argamassa muito mais marcante do que os aditivos plastificantes. A redução da relação água/cimento ocasionada por um plastificante é, em média, de

5%, já para um superplastificante, esta pode atingir de 20 a 40%. Por outro lado, a adição de um superplastificante pode transformar um concreto seco comum abatimento de 10 a 20 mm em um concreto fluido com abatimento superior a 200 mm.

A adição de aditivos plastificantes em teores elevados poderia reduzir certamente a relação água/cimento até 20%, mas como estes aditivos têm o efeito secundário de retardadores, mesmo depois de dias ou até semanas, o concreto ainda não estaria endurecido ou incorporação de ar em demasia. Como os produtos principais empregados na composição dos superplastificantes são polímeros sintetizados, que não apresentam o efeito retardador dos plastificantes, torna-se possível elevar a dosagem destes, a teores altos (1 a 3 %), conseguindo desta maneira a alta plasticidade nas misturas em que são empregados.

O efeito ocasionado pelos superplastificantes é conseguido, tal como pelos plastificantes, através da defloculação da pasta de cimento que se sucede à adsorção do polímero sobre os grânulos de cimento graças à presença dos grupos sulfônicos (SO_3H). (ISAIA, 2005).

Os efeitos dos aditivos superplastificantes sobre os concretos e argamassas devem ser considerados de duas maneiras:

1. concretos com mesma relação água/cimento e trabalhabilidade diferentes, e em concretos com mesma trabalhabilidade e diferentes relações água/cimento.
2. concretos com mesma trabalhabilidade, todas as propriedades do concreto endurecido são significativamente melhoradas em presença de superplastificantes pela redução considerável na relação a/c.

Por outro lado, para uma mesma relação a/c, o concreto fluido aditivado não apresenta diferenças substanciais com relação ao conglomerado correspondente não-aditivado, mas sensivelmente menos trabalhável. Em geral, pode se dizer que o comportamento de um concreto fluido aditivado (abatimento de 200 - 220 mm) é aproximadamente equivalente ao de um concreto seco com um abatimento de 10 - 20 mm.

No entanto, a grande diferença entre esses dois concretos é a possibilidade da colocação do concreto aditivado na obra, praticamente sem nenhum esforço de compactação, enquanto o concreto sem aditivo exigiria um sistema de adensamento

acurado, longo e dispendioso. Por outro lado, pode se dizer que, concretos com superplastificantes tornam-se mais confiáveis do que o concreto correspondente pouco trabalhável, no sentido de que o primeiro é muito menos dependente do sistema de adensamento.

5.3 BASE QUÍMICA

Os Plastificantes então, denominados de tensoativos, são à base de sulfonatos orgânicos, ou seja, compostos químicos bem diferentes dos superplastificantes, que são geralmente ácidos hidróxi-carboxílico, ácidos lignossulfônicos e carboidratos processados, condensados de formaldeído de melanina e naftaleno, poliacrilatos e éteres policarboxilatos. Os superplastificantes se caracterizam por possuir uma tendência natural de serem adsorvidos pelas interfaces das partículas sólidas, reduzindo assim esta tendência à flocculação das partículas de Cimento Portland.

Os superplastificantes hoje comercializados podem então ser separados quimicamente em cinco famílias diferentes:

1ª Família: Lignosulfonatos Modificados.

Sua base química é proveniente do sub-produto extraído da seiva das madeiras eucalipto e pinho obtido durante o processo de beneficiamento de celulose e papel, compostos por carboidratos (pentose e hexose) e ácidos sulfúrico que se encontram livres na madeira. Geralmente, os resíduos não são adequados ao uso em concretos e argamassas, apesar do uso, entretanto, para obtenção dos Lignosulfonatos modificados, é necessário um refino com o intuito de obter um produto com o mínimo de impurezas.

Pois, geralmente os lignosulfonatos modificados, possuem açúcares em excesso, pentoses e hexoses (manose, glicose, frutose, ramose, galcatose) que conferem ao produto características retardadoras de pega dos materiais cimentícios (ALMEIDA, 1984). Podem ser adicionados aos lignosulfonatos modificados, os compostos químicos trietanolamina em até 12% e trimetilamina, para fins respectivos de controle do retardo de pega dos materiais cimentícios.

Os lignosulfonatos modificados incorporam muito pouco ar, normalmente entorno de 2 a 3% e sua formulação química pode ser representada como:

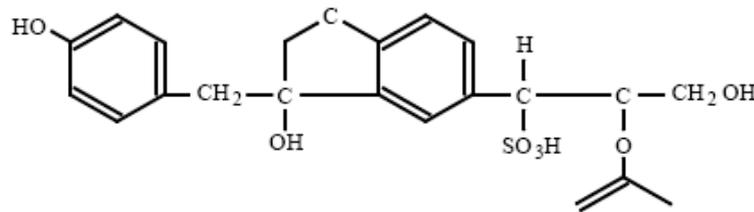


Figura 5.4 - Estrutura química do Lignossulfonatos (FORMAGINI, 2005).

Pode-se observar na figura 5.4, uma molécula de lignosulfonato como um polímero composto por quatro grupos: hidroxila (OH), metoxila (OCH_3), fenol (C_6H_6) e ácido sulfônico (SO_3H). Os grupos sulfônicos (SO_3H) e hidroxila ($-\text{OH}$) são mais fortemente adsorvidos à partícula do cimento pelo C_3A do que pelos outros componentes. (RIXON and MAILVAGANAM, 1999).

Os lignosulfonatos modificados são uma resina formada por polímeros cujo peso molecular varia de 1000 a 100000 monômeros. (COUTINHO, 1973).

2ª Família: Sais Sulfonados de Policondensados de Melanina e Formaldeído

Os superplastificantes a base de melanina possuem coloração clara (incolor) e sua concentração de sólidos ficam entorno de 22%, porém recentemente é possível observar aditivos com concentrações perto de 45% de partículas sólidas. Possuem um peso molecular médio de 30.000 e são solúveis em água. Esta família de superplastificantes apresenta numerosos e complexos grupos sulfonados orgânicos do tipo RSO_3Na (**R** pertence a um grupo orgânico, **SO₃** é o sulfonato e o **Na** indica que é um sal de sódio), que formam uma camada polimérica com carga elétrica negativa adsorvida em torno das partículas de cimento.

Os superplastificantes à base de melanina têm sido muito utilizados na construção civil, mais do que os de base naftaleno, em virtude destes aditivos retardarem menos e incorporarem menos ar. O sistema de ar incorporado é mais estável e a qualidade dos serviços e confiabilidade do produto são melhores do que no caso dos naftalenos. Foram os primeiros a serem utilizados e por isso mais aceitos e o percentual de sólidos é aproximadamente de 22% e por isso qualquer superdosagem acarretará efeitos secundários reduzidos.

Sua formulação química pode ser representada como:

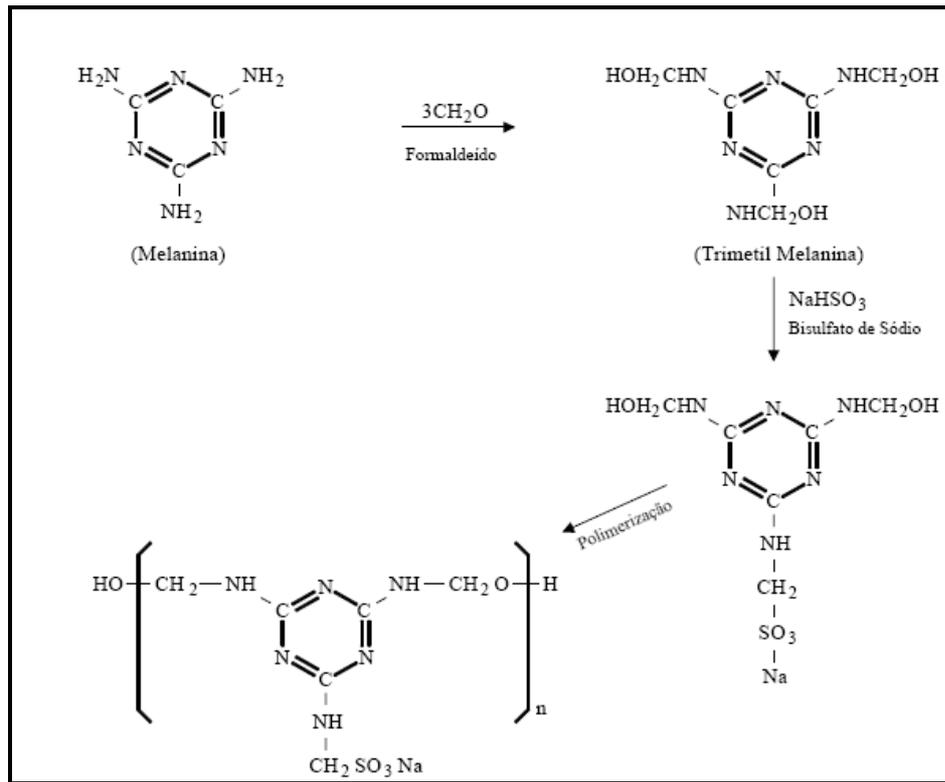


Figura 5.5 - Estrutura química e processo de fabricação do SMF (FORMAGINI, 2005).

Este dispersante é produzido por técnicas de resinificação, conforme ilustra a Figura 5.5. O peso molecular (12000 e 15000 monômeros) do SMF é influenciado pelo tempo de duração do processo de polimerização.

O SMF, se usado sozinho, apresenta um efeito reduzido na quantidade de ar aprisionado e no tempo de pega dos materiais cimentícios.

Este produto é disponível comercialmente com teor de sólidos variando de 25% a 45%.

3ª Família: Sais Sulfonados de Policondensados de Naftaleno e Formaldeído.

Este dispersante é produzido a partir da molécula de naftaleno através da sulfonação de óleo ou trióxido sulfúrico sob condições propícias à formação do composto β-sulfonado. Reações subseqüentes com o formaldeído levam à sua polimerização, e o ácido sulfônico é, em seguida, neutralizado com hidróxido de sódio ou cal. (RIXON and MAILVAGANAM, 1999).

Existem situações especiais nas quais as exigências de aceitação tornam o uso do sal de cálcio obrigatório. Este é o caso de algumas aplicações em instalações concreto armado e protendido, onde mesmo pequenos vestígios de íons

cloretos são proibidos, para proteger o aço de corrosão. Como a soda utilizada para neutralizar o ácido sulfônico é feita de cloretos de sódio, alguns íons cloretos são sempre utilizados durante o estágio de neutralização. Este não é o caso dos sais de cálcio, para os quais a neutralização é realizada com cal hidratada, que não contem qualquer cloreto.

A quantidade de sulfato de sódio formado a cada reação pela neutralização do excesso do reagente de sulfonado varia de acordo com o processo usado e pode ser reduzido por um processo de precipitação subsequente usando cal hidratada. O número de condensação varia entre 5-10 fornecendo um peso molecular entre 1000 e 2000 monômeros.

Este produto é disponível comercialmente com teor de sólidos variando entre 30% e 45% e, também, disponíveis na forma de pó ou líquido.

Sua formulação química, assim como o processo de fabricação, de maneira simplificada, é representado como:

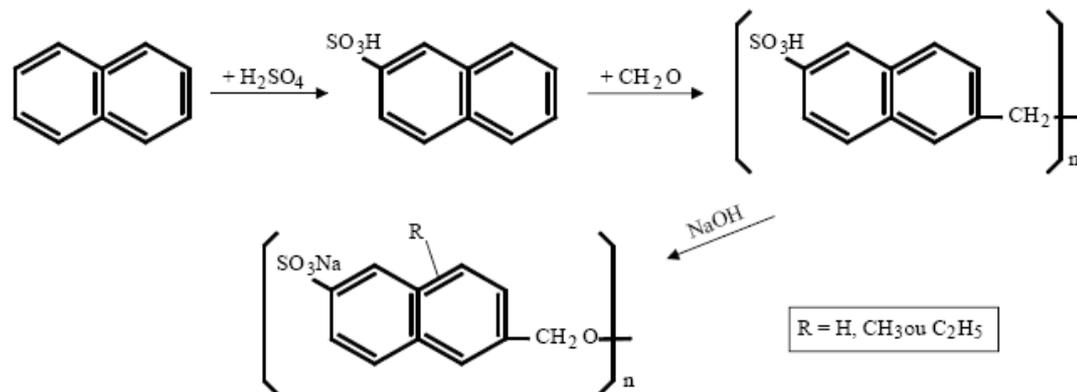


Figura 5.6 - Estrutura química e processo de fabricação do SNF.(ALMEIDA, 1984).

Os aditivos superplastificantes SMF e SNF, geralmente não apresentam efeitos secundários, como incorporação de ar e retardamento de pega, e por esta razão, a quantidade a ser adicionado ao concreto pode ser elevada a percentuais entorno de 3%, sem efeitos colaterais.

Os aditivos superplastificantes SMF e SNF podem ainda ser misturados com outros produtos (sais inorgânicos e trietanolamina) ou entre si, com o intuito de, com objetivo de obter efeitos aceleradores ou retardadores. Denomina-se este tipo de aditivos de polifuncionais. Também é adicionado agente antibolhas como o fosfato tribotil para reduzir macro-poros (>500 µm) que são originados por uma inadequada

polimerização do condensado ou até, a adição de lignosulfonatos ou ácidos carboxílicos para reduzir a perda de abatimento. (ALMEIDA, 1984).

Estas alterações também podem ser conseguidas através da alteração no processo de síntese na modificação de cadeia polimérica (alteração de grupos sulfônicos), a fim de obter estes efeitos combinados.

4ª Família: Poliacrilatos – PA.

A utilização dos superplastificantes poliacrilatos é recente e o mercado deste tipo têm sido muito pouco, por esta razão, serão abordados de modo resumido. Os poliacrilatos são fabricados de diferentes produtos ou tipos de surfactantes poliméricos (Figura 5.7), tais como os ácidos acrílicos, os metacrílicos, éster policarboxílicos.

Os poliacrilatos possuem éteres (C-O-C) com cadeias laterais (Figura 5.7). Os átomos de oxigênio dos éteres e as moléculas da água durante o processo de hidratação formam pontes de hidrogênio, produzindo assim uma grande barreira hidrofílica de proteção estérica, enfatizando o processo de dispersão das partículas de cimento Portland.

Sua formulação química é representada como:

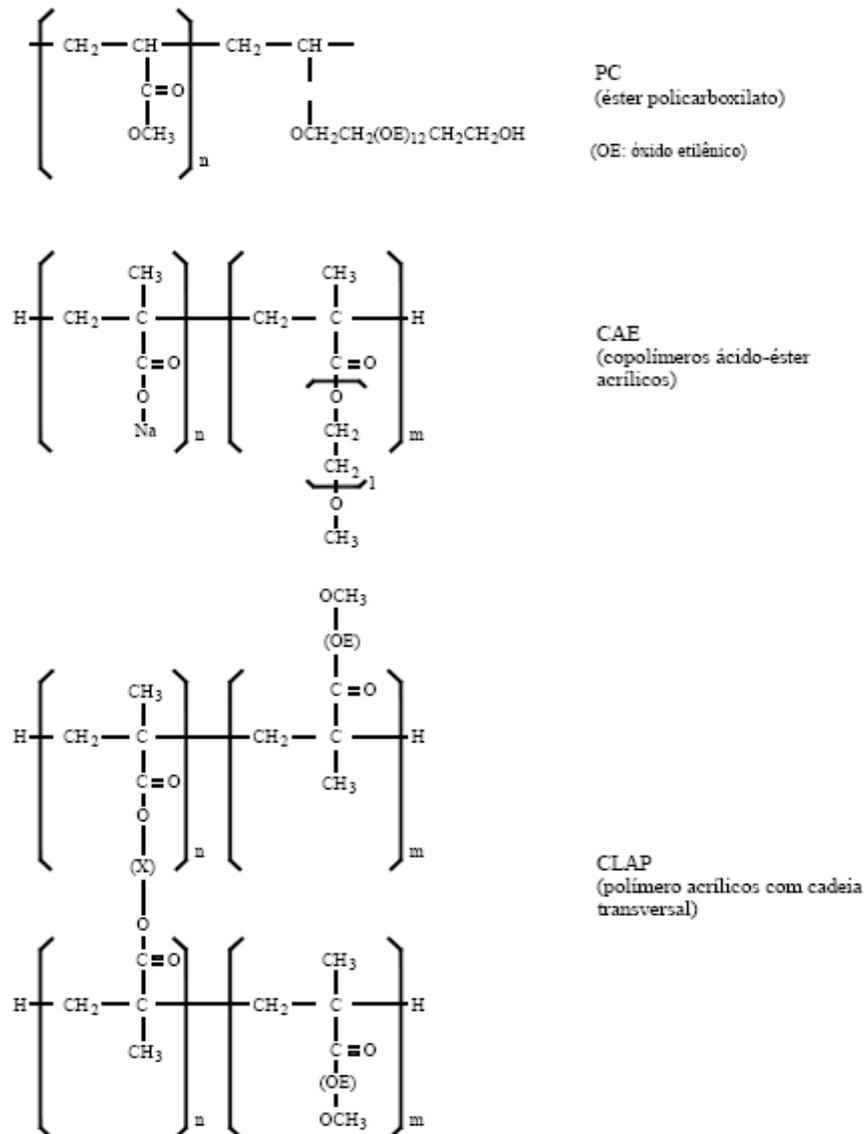


Figura 5.7 - Estrutura química das moléculas dos Poliacriatos. (FORMAGINI, 2005).

5ª Família: Éteres Policarboxílicos – PCE

Como dito anteriormente, é a última geração dos superplastificantes e o efeito lubrificante é extremamente forte e de duração média, apresentando, em certos casos, durações muito longas. Os aparecimentos de efeitos secundários ficam resumidos unicamente ao retardamento de pega.

O mecanismo de dispersão das partículas de cimento baseado na repulsão estérica é o que está presente no carboxilatos modificados. Todos estes superplastificantes são polímeros de ligação com cadeias de óxido etileno com elevada resistência a sais e moléculas com cadeia lateral. As cadeias de óxido

etileno têm uma grande facilidade em reter água, formando uma camada de absorção volumosa e espessa na superfície das partículas de cimento. Esta camada provoca a elevada repulsão estérica.

Sua formulação química é representada como:

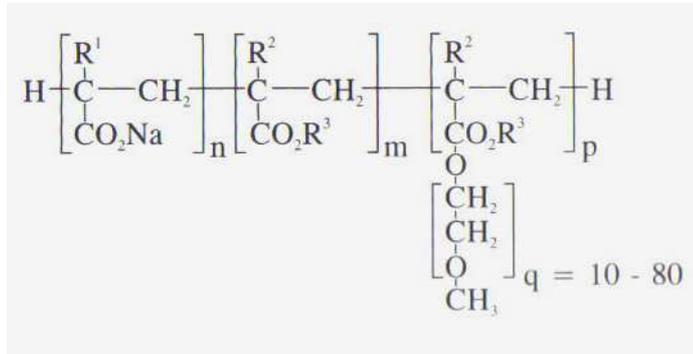


Figura 5.8 - Partícula de um etére policarboxílico. (ISAIA, 2005).

5.4 TENDÊNCIA DE AGLOMERAÇÃO DAS PARTÍCULAS FINAS

Na adição de um pó reativo a um líquido com o intuito de formar uma dispersão de partículas com dimensões coloidais (entre 1,0µm e 0,01µm), depara-se com um problema muito comum: as partículas se aglomeram e permanecem unidas por atrações de origem eletrostática. (PANDOLFELLI, 2000).

Quanto maior for a área específica destas partículas finas maior será o efeito de aglomeração, influenciando significativamente o estado de dispersão das partículas e o comportamento reológico das suspensões.

A formação destes aglomerados de cimento Portland impede o contato rápido e íntimo da água com todas as partículas de cimento, tornando a hidratação irregular, ou, pelo menos, demorada.

Esta tendência à aglomeração das partículas é gerada por uma força de atração, denominada de forças de Van der Waals (Figura 5.9a), forças de atração física entre moléculas, originada pela interação entre os dipolos elétricos, permanentes ou induzidos, e que podem ser de três tipos: (PANDOLFELLI, 2000).

1. Dipolo Instantâneo: originadas entre as moléculas apolares, como, por exemplo, H₂, onde os elétrons estão equidistantes dos núcleos; mas num determinado instante, a nuvem eletrônica pode se aproximar mais em relação a um dos núcleos, estabelecendo um dipolo instantâneo, o qual, por sua vez, induz as demais moléculas a formarem dipolos,

originando uma força de atração elétrica, de pequena intensidade, entre elas:

2. Dipolo-Dipolo: originadas entre as moléculas polares. As moléculas, por apresentarem um dipolo permanente, ou seja, um pólo com carga positiva e outro com carga negativa se atraem mutuamente, de modo que o pólo positivo de uma molécula atrai o pólo negativo de outra, e assim sucessivamente. As forças de dipolo permanente são bem mais intensas que as forças de dipolo induzido: (FORMAGINI, 2005).
3. Pontes de Hidrogênio: são forças de atração de natureza elétrica que também ocorrem entre moléculas polares (tipo dipolo permanente), sendo, porém, de maior intensidade. Ocorrem, por exemplo, quando um átomo de H se liga a um átomo eletronegativo (F, O e N), atraído por um par de elétrons não compartilhados no átomo de (F,O ou N) de outra molécula: (FORMAGINI, 2005).

Ou ainda, podem ser observados outros meios que formam a aglomeração das partículas, tais como:

Forças devido à presença de pontes líquidas (Figura 5.9b): pontes líquidas são volumes líquidos seguros por tensão superficial entre dois ou mais suportes rígidos ou partículas sólidas. As forças de coesão exercidas pelas pontes líquidas podem ser importantes quando o material é exposto a meios úmidos: (PETRUCCI, 2005).

Forças mecânicas (Figura 5.9c): são resultantes do inter-travamento das partículas devido à sua forma irregular.

Forças eletrostáticas (Figura 5.9d): são forças que agem entre partículas devido à presença de cargas elétricas na superfície das partículas;

Forças de pontes sólidas (Figura 5.9e): estão presentes quando partículas unem-se nos pontos de contato por sinterização ou por precipitação de impurezas, geralmente associadas com agregação das partículas;

Forças gravitacionais (Figura 5.9f): correspondem à ação do campo gravitacional a que estão submetidas às partículas.

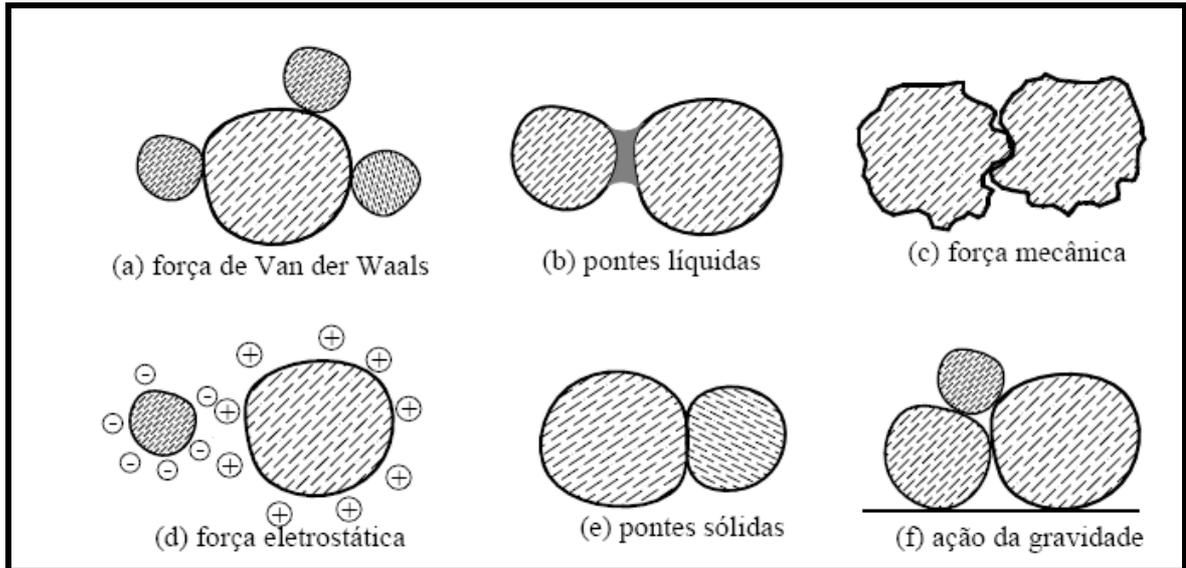


Figura 5.9 - Causa das aglomerações entre as partículas: (PETRUCCI, 2005).

5.5 MECANISMO DE ESTABILIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES COLOIDAIS

O Mecanismo de estabilização das partículas finas ou eliminação parcial dos aglomerados é originado basicamente por meio de três mecanismos: (PANDOLFELLI et al, 2000).

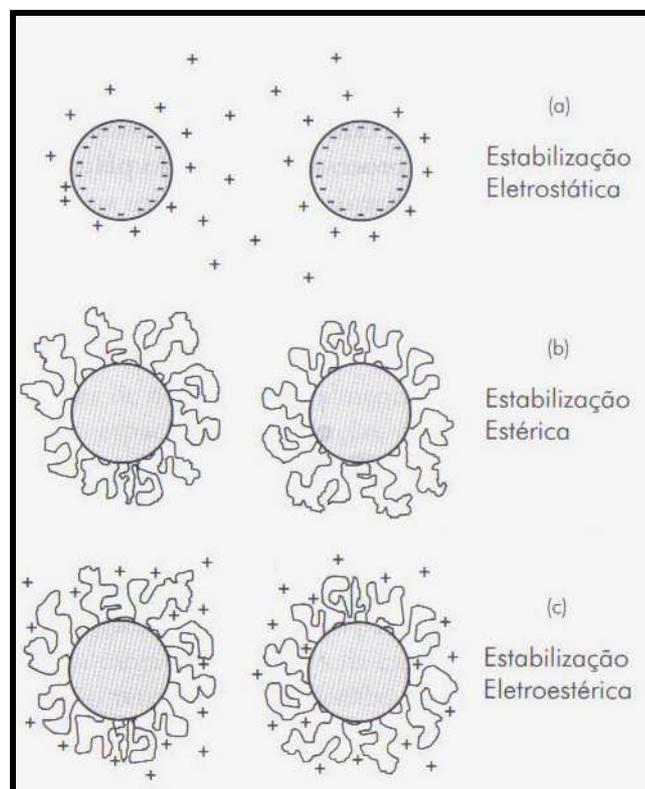


Figura 5.10 – Dispersão e empacotamento de partículas. (PANDOLFELLI et al, 2000).

1. Estabilização Eletrostática: surgimento de cargas elétricas em virtude da interação com o meio polar (água);

Nas superfícies de partículas sólidas cristalinas os planos cristalográficos de átomos estão normalmente expostos com grande número de ligações atômicas incompletas, também chamadas ligações insaturadas. Devido à presença de tais insaturações, partículas de óxidos quando em contato com água são submetidas a hidroxilação ou hidratação superficial, desenvolvendo cargas elétricas superficiais, originando o mecanismo de dispersão eletrostática. Este mecanismo é resultante da reação de grupos (OH-) superficiais com íons hidroxônio (H_3OH) e com íons hidroxilas (OH-).

O processo depende do pH do meio e para valores básicos de pH predomina a reação da superfície da partícula com íons OH-, resultando numa carga elétrica negativa na superfície da partícula. Já para valores ácidos de pH, a partícula adquire uma carga elétrica positiva.

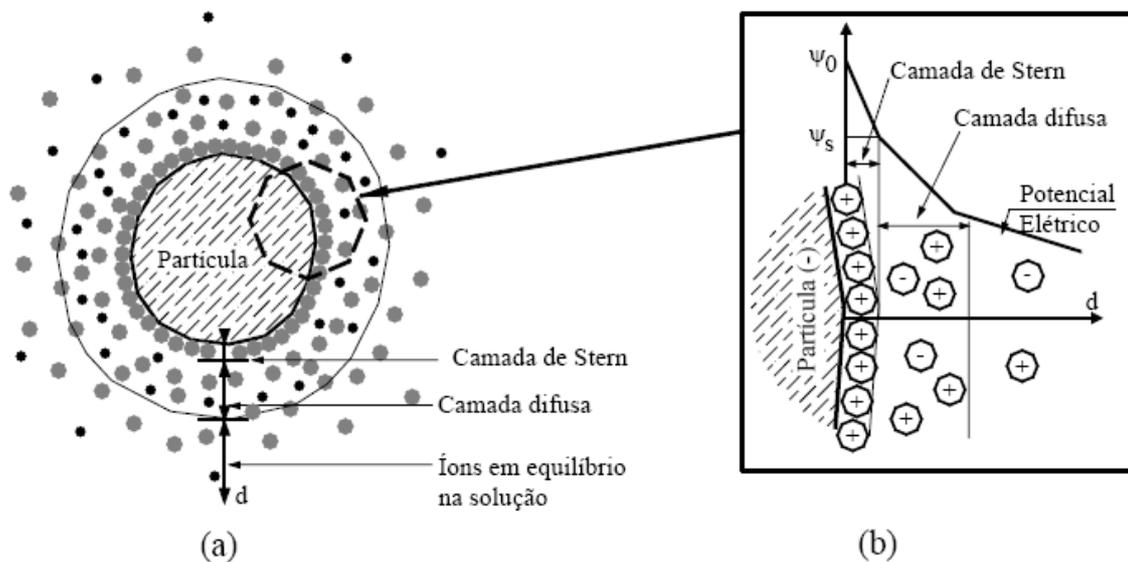


Figura 5.11 - (a) - Arranjo espacial dos íons constituintes da dupla camada elétrica de partículas; (b) – Queda do potencial elétrico de superfície em função da distância no interior das camadas de Stern e difusa que circundam a partícula. (PANDOLFELLI et al, 2000).

2. Estabilização Estérica: adsorção superficial das moléculas dos dispersantes de cadeias de átomos longas, impedindo a formação do conglomerado por impedimento mecânico;

A estabilização estérica ocorre através da adsorção às superfícies das partículas sólidas de moléculas poliméricas neutras compostas por cadeias suficientemente longas para dificultar, por impedimento físico, que as partículas se aproximem da região de forte atuação das forças de Van der Waals. Os polímeros utilizados neste tipo de mecanismo apresentam porções da cadeia molecular que se adsorvem as superfícies das partículas, ligando-se a alguns sítios com os quais possuem alta afinidade, e outras porções que se projetam para a solução, sendo solvatadas pelo líquido.

À medida que a afinidade entre as cadeias do polímero e a superfície das partículas aumenta, a quantidade de polímero adsorvida torna-se maior. Para que este tipo de estabilização seja eficiente, a ligação entre o polímero e a superfície da partícula deve ser forte a fim de evitar a ocorrência de dessorção durante movimentação da partícula.

No caso de partículas com superfícies apolares, o polímero deve recobrir toda a superfície da partícula e a camada adsorvida deve possuir espessura maior do que a distância na qual as forças de Van der Waals ainda são significativas no processo de aglomeração (PANDOLFELLI et al, 2000).

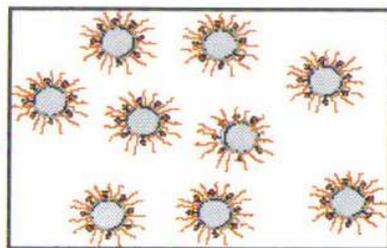


Figura 4. Efeito estérico poliacrilato.

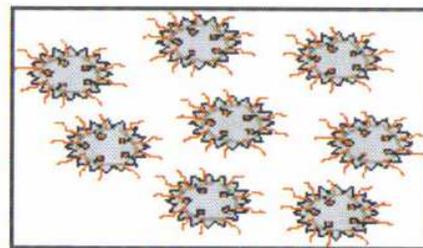


Figura 5. Efeito estérico x flocculação

Figura 5.12 - Efeito estérico sobre as partículas de cimento. (ISAIA, 2005)

3. Estabilização Eletrostática: adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas, no qual íons provenientes da dissociação destes grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico.

Neste mecanismo de estabilização, ocorre adsorção de cadeias poliméricas portadoras de grupos ionizáveis às superfícies das partículas, como por exemplo, moléculas de poliácridatos e polimetacrilatos (denominados genericamente de polieletrólitos). Estes grupos dissociados em fase líquida, liberam íons que somam

ao efeito estérico uma barreira eletrostática. Desse modo, produzem uma camada que impede a aglomeração das partículas pelo aumento da distância de contato, e também, estabilizam a suspensão pela interação elétrica de repulsão entre cadeias carregadas. De acordo com as propriedades de cada cadeia polimérica e do tipo de ionização, estas podem adquirir cargas elétricas negativas (moléculas aniônicas) ou positivas (moléculas catiônicas). (PANDOLFELLI et al, 2000).

No mecanismo eletroestérico, a carga superficial da partícula também passa a ser influenciada pela carga elétrica da molécula ou polieletrólito adsorvido e a componente estérica pode variar significativamente, dependendo da extensão da cadeia desse adsorvente. (PANDOLFELLI et al, 2000).

No ato inicial de contato de uma partícula fina e uma molécula eletricamente carregada é a mudança na sua distribuição superficial de cargas. Após a adsorção, a carga superficial passa a ser determinada pela soma entre a carga originada pela reação da superfície da partícula com o meio líquido e a carga elétrica associada às cadeias poliméricas adsorvidas. ((PANDOLFELLI et al, 2000).

A presença de outros adsorventes determinantes de potencial elétrico, além dos íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-) da água, altera a dependência da carga superficial das partículas em função do pH do meio aquoso.

Para o pH no qual apresentava a neutralidade, passa a existir uma carga elétrica superficial oriunda apenas da molécula ionizada (Figura 5.13-a).

Se a molécula ionizada apresentar carga elétrica negativa, a condição de neutralização da partícula só será alcançada baixando o pH do meio para valores ácidos (Figura 5.13-b), onde as reações de superfície com íons hidroxônio (H_3O^+) originam cargas elétricas positivas que neutralizam a carga das moléculas adsorvidas na superfície da partícula (FORMAGINI, 2005 apud PANDOLFELLI et al, 2000).

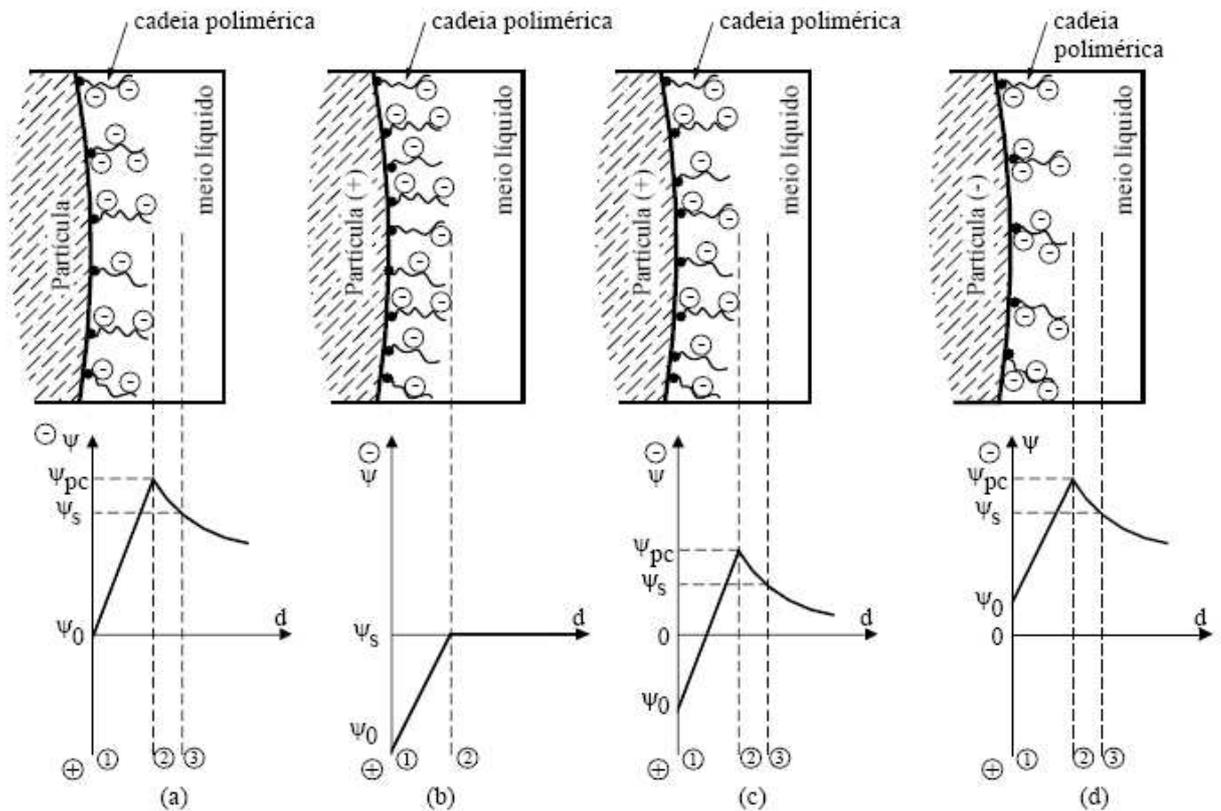


Figura 5.13 - Efeito da adsorção de moléculas ionizadas: estabilização eletroestérica: (1) plano de superfície; (2) plano de carga; (3) plano de Stern (Ψ_0 – potencial de superfície; Ψ_{pc} – potencial do plano de carga; Ψ_s – potencial de Stern. (PANDOLFELLI et al, 2000).

O ponto isoelétrico do sistema é denominado como o valor do pH para o qual a neutralidade entre partículas e cadeias poliméricas adsorvidas é alcançada, ou seja, o número de cargas dos sítios negativos das cadeias poliméricas iguala-se ao número de cargas positivas da partícula. Portanto, a adsorção de cadeias poliméricas portadoras de sítios positivos ou negativos às superfícies das partículas altera o ponto isoelétrico para pH ácido ou básico.

Para valores de pH básico a afinidade de adsorção da cadeia polimérica é inferior do que para valores ácidos de pH. Cadeias poliméricas portadoras de moléculas com sítios negativos apresentam alta afinidade com partículas que apresentam carga elétrica positiva (pH inferior ao ponto isoelétrico). As cadeias poliméricas adsorvem-se à superfície da partícula invertendo o potencial elétrico (Figura 5.13-c). Para valores de pH superiores ao do ponto isoelétrico, ambos os efeitos apresentam carga elétrica de mesmo sinal reduzindo a afinidade e dificultando o processo de adsorção (Figura 5.13-d).

Neste mecanismo, a adsorção da cadeia polimérica com moléculas ionizadas modifica as condições originais da superfície da partícula, alterando o potencial elétrico responsável pela formação das camadas de Stern e da difusa (dupla camada elétrica). Com isso, os íons presentes na solução deixam de ser influenciados pelo potencial elétrico da superfície e passam a serem dominados pelo potencial resultante da cadeia polimérica adsorvida. O plano de carga que no mecanismo eletrostático coincidia com a superfície da partícula (plano 1 da Figura 5.13) é então deslocado a uma distância equivalente a camada de moléculas adsorvidas (plano 2 da Figura 5.13). Esse deslocamento do plano provoca alteração significativa na energia potencial do sistema. Com isso, a resultante entre as forças de atração e repulsão é influenciada de forma significativa pela energia repulsiva entre as partículas (FORMAGINI, 2005 apud PANDOLFELLI et al, 2000).

5.6 MECANISMO DE AÇÃO DOS SUPERPLASTIFICANTES

A dispersão das partículas do aglomerante se dá pela a ação dos superplastificantes através de dois processos de interação: Interações químicas e Interações Físicas, e como tal, apresentando várias propriedades e mecanismo de atuação.

5.6.1 Interações Físicas

No processo de interação física, as moléculas dos superplastificantes são adsorvidas pela as partículas do aglomerante por força da natureza aniônica do dispersante, ou seja, forças de repulsão esférica ou eletrostática. Em virtude disto, os dispersantes minimizam o efeito natural de floculação do aglomerante, e conseqüentemente, a quantidade de água necessária para fabricação de concretos e argamassas.

Outro fator importante é que um aumento da massa molecular nos dispersantes químicos haverá reflexos diretamente no aumento da adsorção sob as partículas de cimento Portland.

Este aumento gera melhora na dispersão das partículas entre si e no envolve dos agregados de forma mais completa, e conseqüentemente, numa microestrutura da pasta de cimento mais homogênea, que se traduz em maiores resistências e estruturas mais duráveis.

Como conseqüência da atuação do dispersante químico superplastificante, na dispersão por adsorção física nas partículas do aglomerante hidráulico, ocorre um aumento da superfície específica do aglomerante em contato com a água, para a hidratação, justificando então, o ganho de resistência mecânica e química.

Entre as propriedades e mecanismo de atuação da atuação do dispersante químico superplastificante em concretos e argamassas, pode-se citar três principais meios:

1. Redução da Tensão Superficial da água.

As responsáveis por este mecanismo de ação dos superplastificantes são as substâncias tensoativas; as moléculas destas substâncias são orgânicas e possuem uma extremidade hidrófoba e outra hidrófila, normalmente aniônica-(OH)⁻ (ALMEIDA, 1990).

A molécula tensoativa pode ser representada como:

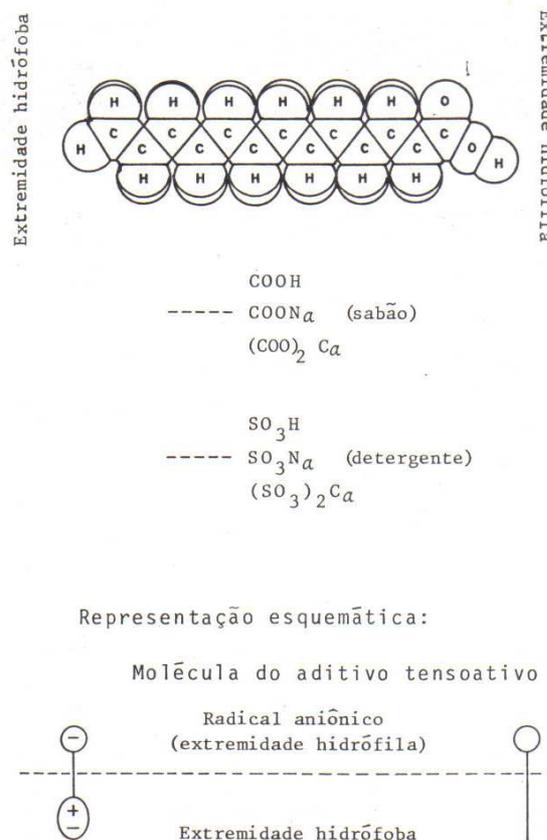


Figura 5.14 - Molécula de um dispersante tensoativo. (ALMEIDA, 1984)

A parte hidrófuga geralmente é de cadeia longa de carbonos, possuindo de 12 a 18 átomos de carbono. Quanto maior for a cadeia de átomos, maior será a incorporação de ar no concreto ou argamassa. A parte hidrófila é ionizável e formada por grupos do tipo carboxilato e sulfonato (ALMEIDA, 1984)

Os produtos tensoativos se distinguem um dos outros, pela sua característica e os mais usados são os dispersantes químicos – superplastificantes aniônicos. Geralmente são bem ativos e eficientes em conglomerados de pH neutro e alcalino e de custos inferiores aos catiônicos e não-iônicos. Dispersantes químicos aniônicos e catiônicos são compostos de moléculas com extremidades altamente carregadas, neutralizando as cargas elétricas das partículas de cimento Portland. Já os dispersantes químicos não iônicos, estas moléculas agem como dipolos colados nas partículas de cimento Portland.

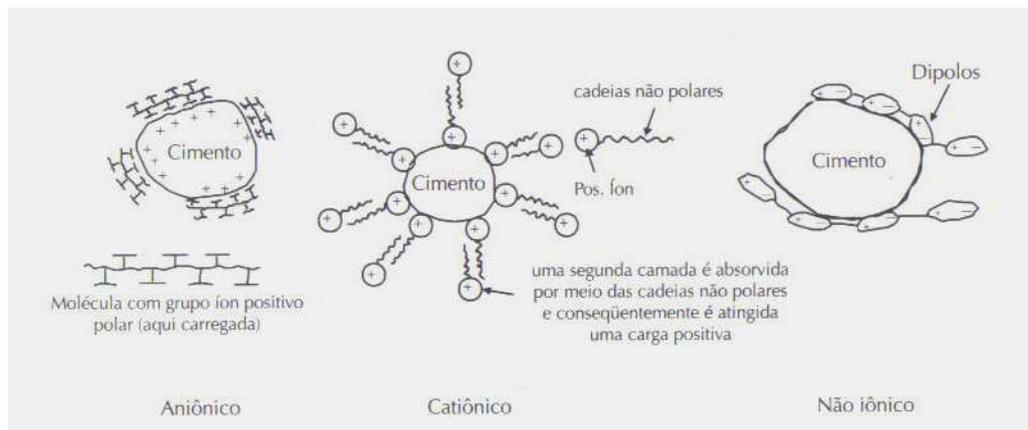


Figura 5.15 - Diferentes tipos de agentes dispersivos.(AITCIN , 2000)

As moléculas destes produtos tensoativos se estabelecem na superfície da água, ficando a extremidade hidrófoba ligada a ela e a extremidade hidrófoba dela afastada. Em virtude disto, há a redução da tensão superficial da água que gera a diminuição da coesão ou diminuição do atrito interno sobre a superfície das partículas dos aglomerantes, e como tal, aumentando o poder de penetração destas moléculas.

2. Efeito Lubrificante.

As moléculas dos dispersantes químicos superplastificantes ficam orientadas sempre na superfície da partícula do aglomerante hidráulico, com a parte de cadeia de átomos de carbono mais longa, normal àquela superfície.

Sob esta camada adsorvida e orientada, surge uma nova camada de moléculas em frente a elas e separadas por uma distância que depende os íons. Estes íons são de sinais contrários aos da primeira camada e que ocasiona uma maior diminuição do coeficiente de atrito interno dinâmico existente entre as partículas finas e entre a fase líquida e os materiais sólidos em suspensão. Esta adsorção em várias camadas é responsável pelo efeito lubrificante.

As superfícies carregadas induzem forças repulsivas à longa distância entre as partículas de cimento. É bem aceito que os superplastificantes de naftaleno e melanina trabalham essencialmente desta maneira. (UCHIKAWA, 1997).

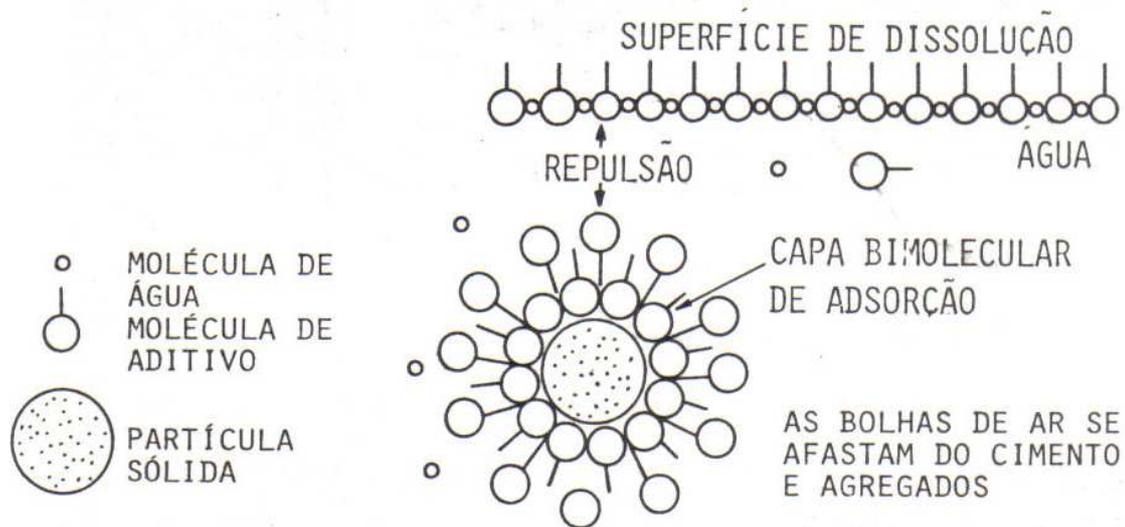


Figura 5.16 - Mecanismo de adsorção num efeito lubrificante da pasta. (ALMEIDA, 1984).

3. Efeito Dispensor;

No momento que as partículas de cimento Portland adsorvem a molécula do superplastificante, elas tendem a se orientar em camadas da superfície das partículas do cimento, e como tal, o efeito lubrificante ocorre. Além disto, a partícula adquire um potencial elétrico negativo ou positivo (conforme substância adsorvida), criando-se uma repulsão eletrostática entre as partículas. (ALMEIDA, 1984).

Este potencial orienta os dipolos que constituem as moléculas de água à volta das partículas, formando-se, portanto uma camada de moléculas de água, que impede a aproximação entre as partículas de cimento Portland, ou seja, o radical aniônico faz com que as partículas finas se afastem (cargas iguais se repelem). Daí

se dá à dispersão do cimento e dos outros finos de tamanho comparável. (ALMEIDA, 1990).

A Figura 5.17 representa de maneira simplificada o efeito de cada dispersante sobre uma partícula de cimento Portland.

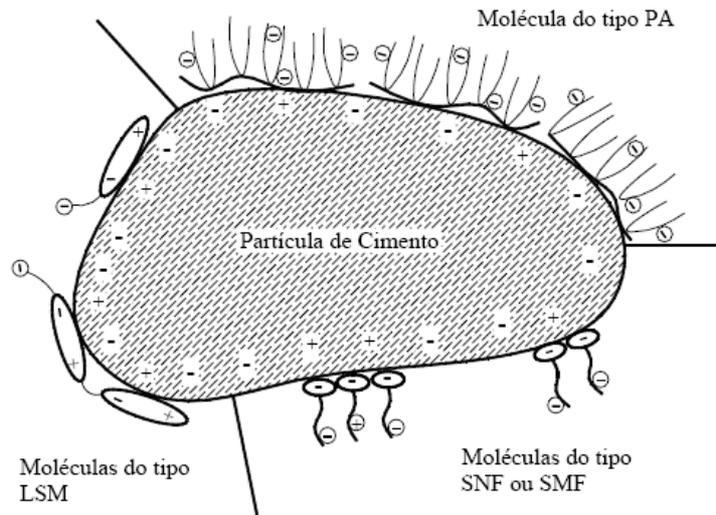


Figura 5.17 - Adsorção das moléculas dos dispersantes sobre uma partícula de cimento Portland. (FORMAGINI, 2005).

5.6.2 Interações Químicas

Para o processo de interação química, as moléculas dos superplastificantes são adsorvidas quimicamente pela as partículas do aglomerante: Interações químicas com os sítios mais reativos das partículas do aglomerante na formação de íons Ca^{++} e moléculas dos superplastificantes. Esta diminuição de Ca^{++} retarda a pega e, conseqüentemente, retém a fluidez da pasta, uma vez que a solução leva mais tempo para alcançar a supersaturação de Ca^{++} , que é essencial para o início do estágio de aceleração da hidratação.(FORMAGINI, 2005).

Também é possível obter interações químicas com a morfologia dos hidratos formados durante o processo inicial de hidratação. (RAMACHANDRAN).

6 INFLUÊNCIA DO GESSO NO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND COM USO DE SUPERPLASTIFICANTES

6.1 INTERAÇÃO DO GESSO COM SUPERPLASTIFICANTE DURANTE O PROCESSO INICIAL DE HIDRATAÇÃO.

Os superplastificantes pertencem a uma classe de redutores de água quimicamente diferentes dos redutores de água normais, e por esta razão, são capazes de alcançar reduções de até 30% de água da mistura. Os dispersantes químicos que fazem parte a esta classe possuem diversas denominações, como: superplastificantes, superfluidificantes, redutores de água de alto desempenho ou redutores de água de alto alcance.

Não há explicação bem definida ou padronizada para relatar a ação dos superplastificantes sobre as partículas de cimento Portland durante a mistura e o processo inicial de hidratação da pasta. Entretanto, há estudos no qual concluem que as interações são de natureza química e física do cimento Portland e os superplastificantes.

Além disto, há influência das interações simultâneas entre um cimento e os sulfatos presentes e os sulfato com o superplastificante, como é esquematicamente representada na Figura 6.1.(AITCIN, 2000).

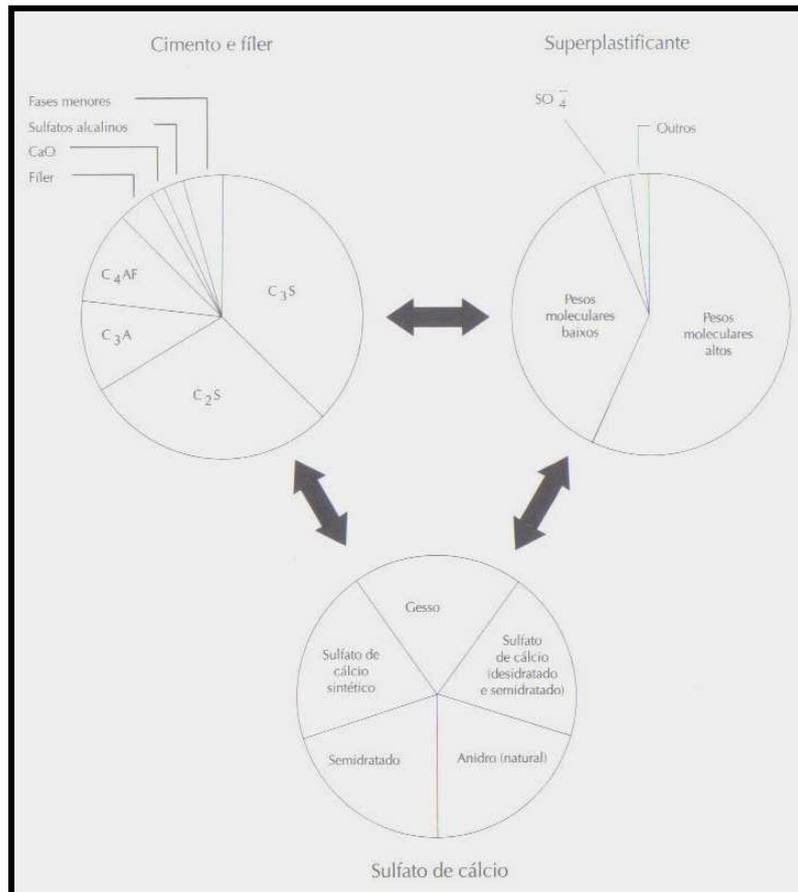


Figura 6.1 - Complexidade das interações entre cimento Portland, sulfato de cálcio e aditivos. (AITCIN, 2000)

Há também estudos (VERNET, 1995) que mostram que as moléculas dos superplastificantes interferem com os sulfatos em dissolução e o valor da relação SO_4^{2-} / AlO_2 , que pode levar ao favorecimento da falsa pega e perda do abatimento. (ALMEIDA, 1984).

Segundo Vernet (1995), num trabalho recente, mostrou que na análise da microestrutura em argamassas para diferentes formas de sulfato de cálcio na presença de superplastificantes, os aditivos de base naftaleno interagem fortemente com os hemihidratos, ocasionando um aceleração da pega da argamassa pelo o retardo da precipitação do gesso na formação do gel (Etringita).

A composição química do cimento Portland é fator essencial no comportamento reológico da pasta de cimento Portland, assim como sua finura, pois a dosagem do superplastificante aumenta com a área da superfície específica do cimento. Além disto, a base química dos superplastificante, o teor de sólidos, relação água/cimento, o processo de mistura e ao tempo adição do aditivo químico são

parâmetros que influenciam no comportamento físico, mecânico e químico dos concretos e argamassas.

Segundo Onofrey e Gray (1998), as moléculas dos superplastificantes são adsorvidas pela fase intersticial do cimento, C_3A e C_4AF , porém podem ser adsorvidas pelo C_3S . Isto foi claramente demonstrado pela observação direta de um superplastificante marcado com enxofre radioativo, assim como, modificações no teor e no processo de formação da etringita a partir do C_3A na presença de um superplastificante. Um exemplo de observação indireta é quando, há aumento excessivo na dosagem de superplastificante, a pega do concreto é então, retardada em até 1,0 dia.

Entretanto, a compreensão do efeito do superplastificante na primeira hora de contato com a partícula de cimento é muito importante para conclusões sobre fluidez e plasticidade.

6.2 EFEITO DOS SUPERPLASTIFICANTES SOBRE A PASTA DE CIMENTO PORTLAND

A ação do superplastificante num concreto é detectada nos efeitos sobre a pasta de cimento Portland. Para compreender o papel do superplastificante no concreto no estado fresco é essencial entender o efeito dos superplastificantes na reologia, na adsorção, na hidratação, microestrutura e características do potencial zeta na hidratação da pasta de cimento Portland.

6.2.1 Reologia da Pasta de Cimento Portland

A quantidade e o tipo de cimento presente ajudam a determinar as propriedades do concreto fresco. As propriedades reológicas dependem da relação água/cimento, tipo de cimento, superfície específica do cimento, processo de mistura, tempo de mistura e temperatura da hidratação.

A análise da viscosidade do concreto ou argamassa pelo o ensaio de viscometria é um exemplo de ensaio para determinar propriedades reológicas. Este ensaio é usado para medir stress do produto (“Yield stress”) e a viscosidade (Coesão).

A adição de superplastificantes pode influenciar significativamente no comportamento reológico da pasta de cimento. Estes superplastificantes diminuem o

valor do atrito, viscosidade plástica e tixotropia. Banfill (1982) verificou que pastas de cimento Portland contendo superplastificantes de base naftaleno diminuem o valor do coeficiente de atrito interno até um valor próximo de zero.

Numa relação água/cimento constante, a viscosidade da pasta de cimento diminui muito com a adição de superplastificante. Na Figura 6.2 é possível observar que a viscosidade diminui com adição de superplastificantes de base naftaleno e a plasticidade se mantém constante ao longo de um período de tempo. Já o mesmo no traço REF sem aditivo. Também se pode observar que o aumento do teor dos superplastificante adicionado, a viscosidade diminuiu também. (FORMAGINI, 2005).

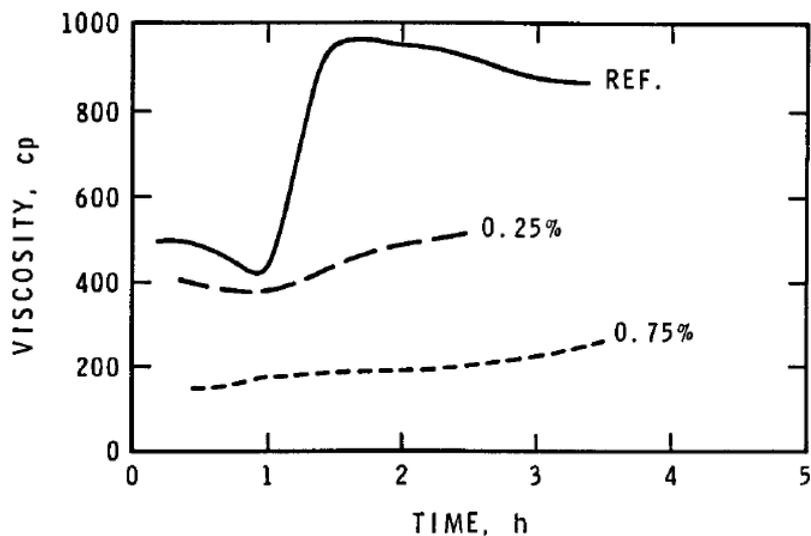


Figura 6.2 - Efeito de um SNF na viscosidade da pasta de cimento Portland.(RAMACHANDRAN)

Outro fator importante de forte influência na análise da viscosidade da pasta de cimento é a finura do cimento. Existe uma pequena tendência ao aumento da viscosidade com o aumento da do valor da finura.

O peso molecular dos superplastificantes é também importante na influência sobre reologia da pasta de cimento. O aumento do peso molecular de superplastificantes a base de naftaleno aumenta a fluidez da pasta até um valor máximo e, partir deste ponto, qualquer aumento do peso molecular, aumenta o valor da viscosidade.

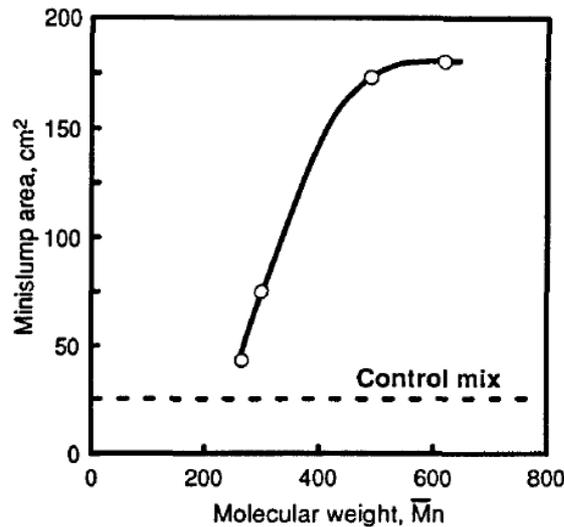


Figura 6.3 - Influência do peso molecular dos superplastificantes sobre uma pasta de cimento no ensaio de Miniabatimento. .(RAMACHANDRAN)

Os parâmetros reológicos de uma pasta de cimento são fundamentais na análise do comportamento de um concreto fresco, entretanto precisam ser analisados com cuidados, pois na correlação dos dados, o concreto fresco pode ter características modificadas pela a proporção dos materiais entre si. (RAMACHANDRAN).

6.2.2 Adsorção

Um estudo do tipo e quantidade de adsorção das moléculas dos superplastificantes nos produtos de hidratação fornece informações para análise da reologia da pasta e propriedades do tempo de pega da pasta de cimento Portland.

A mediação da adsorção é através do monitoramento da quantidade de superplastificante, do tipo de superplastificante, da quantidade de água e da quantidade não-adsorvida pelo o conjunto. Os superplastificante podem ficar livres ou serem adsorvidos sobre a partícula de cimento em períodos diferentes do processo de hidratação da pasta.

Na Figura 6.4 mostra características de adsorção das moléculas de dispersantes a base de melanina nos compostos C_3A e C_3S em meio aquoso. A adsorção das moléculas do superplastificante no composto C_3A é de uma quantidade significativa mesmo em poucos segundos.

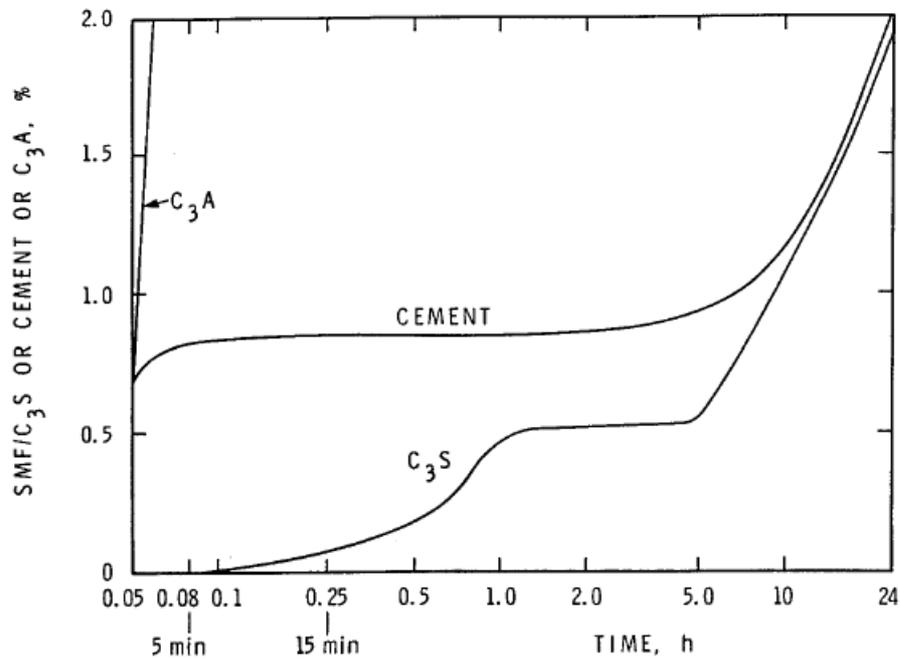


Figura 6.4 - Adsorção de moléculas de SMF nos compostos do cimento durante a hidratação. (RAMACHANDRAN).

O aluminato na forma hexagonal é conhecido pela adsorção irreversível de quantidades grandes de moléculas de superplastificante a base de naftaleno. A demora na transformação da hexagonal forma em forma cúbica no sistema $C_3A - H_2O - SMF$, pode ser explicado pela formação de estruturas complexas entre o SMF e o C_3A na hidratação.

Há também a possibilidade de considerar que as moléculas do SMF interferem na fase C-S-H. Um estudo da hidratação do C_3S indica uma grande quantidade de moléculas adsorvidas. A quantidade de SMF varia de acordo com o grau de exposição das moléculas na solução. Grande maioria da adsorção está no período inicial de até 4,0 ou 5,0 horas, porém a adsorção continua para períodos superiores a este devido à hidratação do composto C_3S . O mecanismo de adsorção é parecido ao mencionado na hidratação do C_3A .

6.3 MICROESTRUTURA E HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND NA PRESENÇA DOS SUPERPLASTIFICANTES

A hidratação do cimento Portland, assim como, os compostos químicos do Cimento são influenciados pela ação dos superplastificantes.

O efeito do superplastificante na hidratação do C_3A e C_3A + sulfato de cálcio é contraditório devido à variação do tipo de material utilizado. A ação do superplastificante, já dito anteriormente, vai depender da relação água/cimento, da quantidade de superplastificante, peso molecular, tipo de superplastificante, proporção da relação $C_3A/ CaSO_4$, tipo de sulfato de cálcio e temperatura ambiente.

6.3.1 Período de Pré-Indução (0 a 15 minutos)

Nos instantes iniciais da hidratação da pasta de cimento, sem a presença de dispersante, ocorre uma rápida dissolução dos álcalis e silicatos presentes em sua composição, liberando íons K^+ , Na^+ e $SO - 24$ na fase líquida. Do mesmo modo, o sulfato de cálcio é dissolvido na fase líquida liberando íons Ca^{++} e íons adicionais $SO - 24$ até que a saturação seja alcançada. Ao mesmo tempo, o C_3A reage com os íons Ca^{++} e $SO - 24$ presentes na fase líquida produzindo uma camada de cristais de etringita primária, que aumentam de tamanho envolvendo totalmente o C_3A .

A adição de dispersante dos tipos SNF, SMF ou PA nos instantes iniciais faz com que suas moléculas se adsorvam as superfícies das partículas de cimento, preferencialmente com o C_3A , formando uma camada difusa constituída de moléculas e íons da solução que recobre a partícula. Com isso, ocorre o retardamento da dissolução dos íons K^+ , Na^+ , Ca^{++} e $SO - 24$ na fase líquida e, conseqüentemente, da reação com o C_3A . Deste modo, a concentração de Ca^{++} presente na fase líquida permanece baixa, diminuindo a velocidade de formação de cristais de etringita primária (FORMAGINI , 2005).

6.3.2 Período de Dormência (15 minutos a 3 horas)

Após o estágio inicial, há um período de inatividade química denominado estágio de dormência, que é controlado pela concentração de Ca^{++} , OH^- e $SO - 24$ presentes na solução. Com a presença do dispersante, a concentração de Ca^{++} permanece baixa, e alguns autores atribuem esse efeito à formação de ligações complexas entre as moléculas de dispersante e os íons Ca^{++} . Outros estudos atribuem o efeito à formação de uma membrana composta por moléculas de dispersante que são adsorvidas em torno da partícula de cimento, restringindo assim o contato entre a água e a partícula e também a difusão dos íons Ca^{++} . (NEVILLE).

Com isso, ocorre uma diminuição na taxa de reação química e, conseqüentemente, na elevação do calor de hidratação do cimento. Ao passar do tempo, uma diferente concentração de íons se forma em ambos os lados da membrana, produzindo uma diferença na pressão osmótica, levando-a a ruptura. Neste instante, dá-se início a um novo estágio de atividade química, denominada período de aceleração. (NEVILLE)

Alguns trabalhos relatam a formação de cristais de etringita primária mais finos na presença de moléculas de dispersante. No estudo apresentado por Huyhn, este fenômeno é atribuído à formação de uma camada que envolve as partículas de cimento, dificultando o acesso à fase líquida e a difusão de íons Ca^{++} . Em outro estudo elaborado por Prince et al., atribui-se o fato à capacidade que o dispersante apresenta de reter íons Ca^{++} na fase líquida, reduzindo a taxa de cristalização da etringita primária que é a responsável pela pega do cimento.

6.3.3 Período de Aceleração (3 horas a 8 horas)

Este período se inicia após a ruptura da camada protetora formada pelas moléculas de dispersante adsorvidas ao redor das partículas. O período é marcado pela formação intensa de cristais de etringita primária, do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e de cristais de cálcio hidratado (CH).

O processo de formação destes cristais consome água do sistema, diminuindo a trabalhabilidade e ocasionando a pega da pasta de cimento.

6.3.4 Período de Pós-Aceleração (8 horas a 24 horas)

Após a temperatura de hidratação atingir um valor máximo, ocorre um período caracterizado por uma diminuição na atividade química. O endurecimento da pasta se inicia ao longo deste estágio de desaceleração, ocasionando a transformação da etringita primária em monossulfato. Após este período, o endurecimento continua até que seja atingida a hidratação final da pasta.

Foi observado por Roncero, a formação de grandes cristais de portlandita e etringita primária sempre que se incorporava um dispersante à pasta de cimento. Estas formações foram atribuídas à composição do meio líquido, indicado por um menor grau de supersaturação (concentração de Ca^{++}) que, em caso contrário, favoreceria a nucleação frente ao crescimento destes cristais, como ocorre em

pastas de cimento sem a adição de dispersantes. Este efeito está relacionado aos fenômenos químicos de dissociação dos íons e também aos fenômenos físicos de adsorção e formação da membrana osmótica, que dificulta a dissolução do Ca^{++} e do OH^- na solução.

6.4 O PAPEL DO SULFATO DE CÁLCIO – GESSO

A adição do sulfato de cálcio ao clínquer Portland na fabricação de um cimento Portland tem como objetivo regular o tempo de pega.

Resumidamente, na presença do sulfato de cálcio no cimento Portland, o composto C_3A é transformado num gel – etringita ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Esta camada inicial bloqueia a hidratação do C_3A , e, portanto, até o período dormente, é possível, o transporte e lançamento do concreto na obra sem perda de abatimento. (AITCIN, 2000).

Entretanto, a formação da etringita não é simples assim todas às vezes durante o processo de hidratação de uma pasta de cimento Portland, devido ao fato de que, a composição química do cimento Portland ser sempre diferente, e, por conseguinte, conter diferentes formas de sulfato em dissolução que podem interferir com o sulfato de cálcio adicionando ao clínquer no controle da hidratação do C_3A . (AITCIN, 2000). Esses sulfatos cristalizam no interior da fase intersticial ou são encontrados no C_3S e C_2S .

Como mencionado do Capítulo 3, existem diversas formas de sulfato de cálcio que podem ser adicionados ao clínquer Portland.

O grau de solubilidade de todos os sulfatos nunca é igual e são significativamente modificados na presença de um superplastificante, sendo assim, o processo de hidratação do C_3A do cimento com o sulfato de cálcio são alterados, como o caso da verificação pela análise da viscosidade da pasta de cimento.

Porém o efeito do superplastificante na primeira hora de contato com as partículas de cimento Portland é essencial para a compreensão do efeito na plasticidade do concreto ou argamassa.

Boragafio e Macias verificaram que a viscosidade da pasta é alterada com o uso de diferentes formas de sulfato de cálcio adicionadas ao cimento Portland. Para isto, comparou o uso de três tipos de cimento (baixo teor de C_3A – 2,5%, alto

percentual de alkali e área específica entorno de $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$). Os sulfatos estão na forma de hemihidrato, anidrido e dihidrato.

Na Figura 7.3, mostra a influência de um superplastificante na viscosidade aparente para estas três formas de sulfato de cálcio. É possível observar que o valor da viscosidade é variável nas três formas de sulfato com diferentes teores de superplastificante e a razão por esta variação é devido as diferentes maneiras de dissolução do sulfato na presença de água.

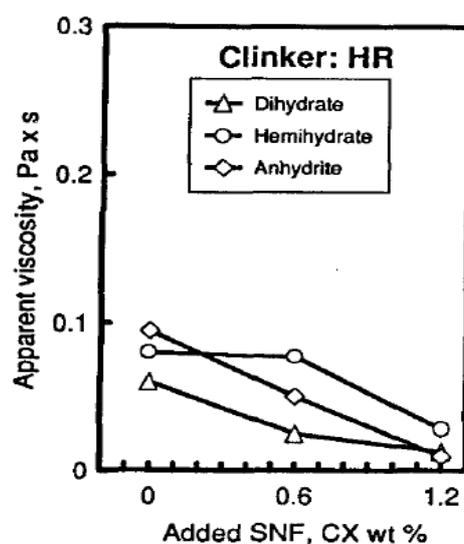


Figura 6.5 – Efeito do tipo de sulfato na viscosidade aparente de pasta de cimento contendo superplastificante a base de naftaleno. (RAMACHANDRAN)

Em outro estudo, Nawa (1991) examinou o efeito da quantidade de sulfato sob uma análise da viscosidade da pasta e constatou que a viscosidade aparente é diminuída com este aumento de teor. Sobre esta verificação conclui-se que pouca quantidade de superplastificante foi adsorvida pelas as moléculas de C_3A e C_4AF numa interação química, já que a fase intersticial está em combinação o sulfato presente na formação de etringita e a dispersão da fase dos silicatos é enfatizada e, por esta razão, a fluidez da pasta é aumentada.

Pelo o fato citado nos parágrafos anteriores, esta complexa interação pode resultar na ocorrência de efeitos secundários no concreto, como: retardo da pega ou pega instantânea e ocorrência de falsa pega.

7 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

7.1 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo são apresentados e caracterizados os materiais destinados à realização dos ensaios propostos que visam orientar no entendimento da compatibilidade físico-química entre o cimento Portland e dispersantes químicos redutores de água de alto desempenho – os superplastificantes.

A seleção dos materiais (superplastificantes, agregados, cimento Portland e água) é realizada sobre opções disponíveis no mercado pelos fornecedores dos materiais. Portanto, neste caso, optou-se por trabalhar com materiais já indicados na literatura técnica.

Para o caso específico do cimento Portland e de acordo com o objetivo no presente trabalho, houve uma seleção e caracterização mais específica e adaptada para a pesquisa.

Já para o caso dos dispersantes químicos, optou-se por trabalhar com aditivos que são comercializados no mercado, mesmo sabendo da possível ocorrência na análise dos resultados, efeitos secundários (efeitos secundários que neste trabalho, não são estudados) que possam influenciar na análise conclusiva.

Em outras palavras, os dispersantes químicos comercializados no mercado de concreto não são produtos de base química totalmente pura (concentrada). Sendo assim, há no decorrer de seus processos de fabricação, a adição de outros componentes químicos que podem ou não gerar efeitos secundários indesejáveis no produto final, argamassas e concretos.

Portanto, houve uma seleção mais criteriosa focando no uso de dispersantes comercializados no mercado e nos seus respectivos produtos de base química predominante (matéria-prima). Portanto o uso de produtos quase puros ou com a

adição de quantidades de novos compostos aos aditivos controlados, para que a influência em qualquer parâmetro estudado neste programa experimental seja minimizada ou nula.

Já com os agregados, opta-se por usar a areia padrão do IPT devido a esta areia ser padrão nos ensaios normalizados pela ABNT.

Por razões éticas, não serão fornecidas as correspondências entre o tipo de aditivo e fabricante.

Cada material foi caracterizado conforme as seguintes propriedades desejadas descritas abaixo:

1. **materiais Cimentícios**: composição química; massa específica; pH, distribuição granulométrica; resistência à compressão nas idades;
2. **agregados**: granulometria.
3. **dispersantes químicos**: tipo, teor de sólidos; pH, massa específica.
4. **água**: qualidade aparente.

7.2 MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Houve inicialmente, preocupações com a seleção do tipo específico de cimento Portland, por ser um dos materiais a ser estudado no desenvolvimento da parte experimental. Então, a partir disso optou-se pela a escolha de um produto de marca representativa.

O cimento Portland de alta resistência inicial (ARI) é um cimento muito utilizado na preparação de concretos de alto desempenho e regularmente no uso conjunto de dispersantes químicos de alto desempenho ou superplastificantes. Sendo assim, escolheu-se trabalhar com o cimento Portland **CPV ARI PLUS**.

Em virtude do proposto no presente trabalho, a composição química do sulfato de cálcio foi alterada em duas formas distintas, para ajudar no entendimento da análise da influência de cada forma na presença dos superplastificantes na mistura. Em cada cimento modificado, manteve-se sua composição química típica de cada amostra inalterada, dentro dos limites do cimento Portland **CPV ARI PLUS**, em virtude de manter as composições como um parâmetro constante.

Ao longo do desenvolvimento da fase experimental da pesquisa, foram obtidos 10,0 kg para cada amostra de cimento perante o fabricante.

A moagem e a homogeneização dos sub-produtos para a obtenção do cimento Portland com as modificações propostas foram realizadas na própria indústria cimenteira fornecedora da matéria-prima para melhorar a dispersão das partículas sólidas no composto como um todo.

Há diferentes formas de sulfato de cálcio encontrados na natureza ou produzidos industrialmente, porém os mais usuais e os utilizados na pesquisa experimental, em adições ao cimento Portland são o **Gesso Mineral** e o **Gesso Purac**.

O cimento Portland **CPV ARI PLUS** comercializado no mercado nacional (cimento referência para a pesquisa) utiliza como regulador de pega, uma mistura (**Mix**) de **Gesso Mineral**, **Gesso Purac** e **Clínquer**, para posterior adição com as matérias primas restantes na fabricação deste cimento.

Na Tabela 7.1 é apresentado cada cimento com suas respectivas formulações químicas, assim como, a nomenclatura definida.

Tabela 7.1 - Nomenclatura para cada cimento Portland utilizado na pesquisa.

Cimento Portland CPV ARI	Sulfato de Cálcio	Fórmula	Nomenclatura
Cimento Portland CPV-ARI PLUS*	Mix	-	REF*
Cimento Portland CPV-ARI PLUS	Gesso Mineral	$\text{CaSO}_{4.1/2} \text{H}_2\text{O}$	MIN
Cimento Portland CPV-ARI PLUS	Gesso Purac	CaSO_4	PUR

Nota: * - Cimento Referência – Encontrado no mercado nacional.

A nomenclatura **REF** é referente ao uso do cimento Portland CPV ARI PLUS usado como referência para análise das variações nas propriedades das argamassas em comparativo com os dois outros cimentos modificados. Neste cimento, o regulador de pega é a uma mistura de dois tipos de sulfato de cálcio, o gesso mineral e o gesso purac, numa quantidade estabelecida para que o teor de SO_3 fique próximo da quantidade ideal de (2,60%) (Dados obtidos referentes ao Cimento CPV ARI PLUS – Holcim), ideal para estabelecimento do início de pega x resistência à compressão axial.

A nomenclatura **MIN** é referente a um cimento Portland com as quantidades de matéria-prima igual ao cimento referência e com uma composição química similar. Entretanto, utilizando como adição para controle da pega somente o gesso mineral, numa quantidade de 4% para que o teor de SO_3 fique próximo da quantidade estabelecida como ideal para o cimento referência.

A nomenclatura **PUR** é referente a um cimento Portland com as quantidades de matéria-prima igual ao cimento referência e com uma composição química similar. Entretanto, utilizando como adição para o controle da pega somente o gesso purac, numa quantidade de 3% para que o teor de SO_3 fique próximo da quantidade estabelecida como ideal para o cimento referência.

7.2.1 Composição Química

As composições químicas dos materiais cimentícios foram fornecidas pelo o próprio fabricante. As suas respectivas composições químicas dos aglomerantes são mostradas na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 - Holcim S/A – Composições químicas dos cimentos.

Constituintes Químicos	Cimento Portland		
	REF	MIN	PUR
Óxido de Ferro III (Fe_2O_3)	2,92	3,02	2,96
Óxido de Cálcio (CaO)	64,16	65,09	63,38
Óxido de Potássio (K_2O)	0,84	0,45	0,45
Óxido de Alumínio (Al_2O_3)	5,06	4,97	4,92
Óxido de Silício (SiO_2)	19,58	19,60	19,98
Óxido de Magnésio (MgO)	0,77	1,91	2,21
Óxido de Sódio (Na_2O)	0,14	0,15	0,18
Anidrido Sulfúrico (SO_3)	2,68	2,41	2,86
Anidrido Carbônico (CO_2)	1,05	0,99	1,17
Resíduo Insolúvel	0,42	0,90	0,80
Cal Livre (Cao)	1,07	1,12	1,22
Teor de perda ao fogo 1000°C	2,61	2,20	2,72
Blaine cm^2/g	4652	4594	4493

É prática comum, nas indústrias de cimento, estimar o teor dos compostos do clínquer Portland a partir da análise dos óxidos, usando-se uma série de equações

que foram originalmente desenvolvidas por R.H. Bogue. As equações de *Bogue* usadas para estimar a composição potencial ou teórica dos compostos minerais do clínquer Portland são as seguintes:

$$\text{Alita} \Rightarrow \%C_3S = 4,071C - 7,600S - 6,718A - 1,430F$$

$$\text{Belita} \Rightarrow \%C_2S = 8,602S - 5,068A + 1,078F - 3,071C$$

$$\text{Alumina} \Rightarrow \%C_3A = 2,650A - 1,692F$$

$$\text{Ferrita} \Rightarrow \%C_4AF = 3,043F \therefore$$

$$\Rightarrow C = \text{CaOTotal} \Leftrightarrow [\text{CaoLivre} + 0,7\text{SO}_3]$$

De acordo com as fórmulas de *Bogue*, podem-se estimar os valores compostos minerais do clínquer Portland. Os valores podem ser vistos na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 - Holcim S/A – Compostos minerais dos clínquers.

Compostos Minerais	Clínquer Portland		
	REF	MIN	PUR
Alita – C ₃ S	74,21	73,72	63,89
Belita – C ₂ S	0,15	0,58	9,09
Alumina - C ₃ A	8,47	8,07	8,04
Ferrita – C ₄ AF	8,89	9,20	9,01

7.2.2 Massa Específica

As determinações dos valores da massa específicas dos materiais cimentícios foram realizadas através do ensaio prescrito na norma **NM 23:2000** pelo uso do frasco de *Le Chatelier*.

Os valores são mostrados na Tabela 7.4:

Tabela 7.4 - Dados da massa específica e do pH dos cimentos.

Cimento Portland	Massa Específica	pH
REF	3,07 g/cm ³	12,51
MIN	3,21 g/cm ³	12,49
PUR	3,14 g/cm ³	12,42

7.2.3 pH

Determinou-se o pH dos materiais cimentícios através do ensaio prescrito pela a norma americana ASTM D 6739.

Para a determinação do pH, preparou-se uma solução com 5,0% de concentração de sólidos para todos os materiais cimentícios, em seguida fez-se à homogeneização manualmente.

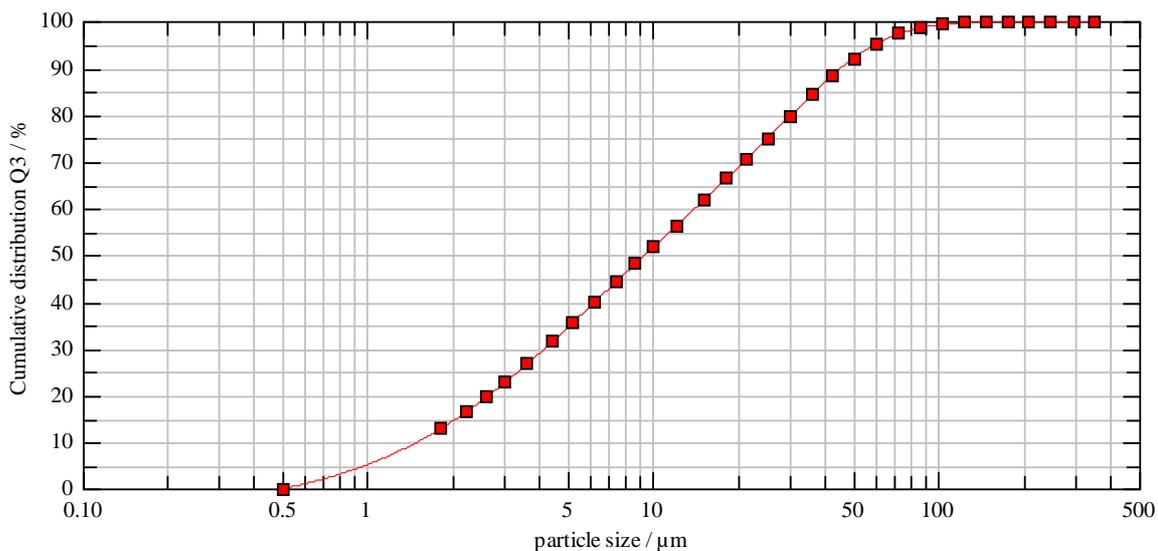
Logo em seguida, as amostras foram deixadas em repouso por 5 minutos, para então medir o pH, com a utilização do aparelho pH-metro digital com resolução igual a 0,01 a uma temperatura constante de 21°C. Os resultados podem ser vistos na Tabela 7.4.

7.2.4 Distribuição Granulométrica

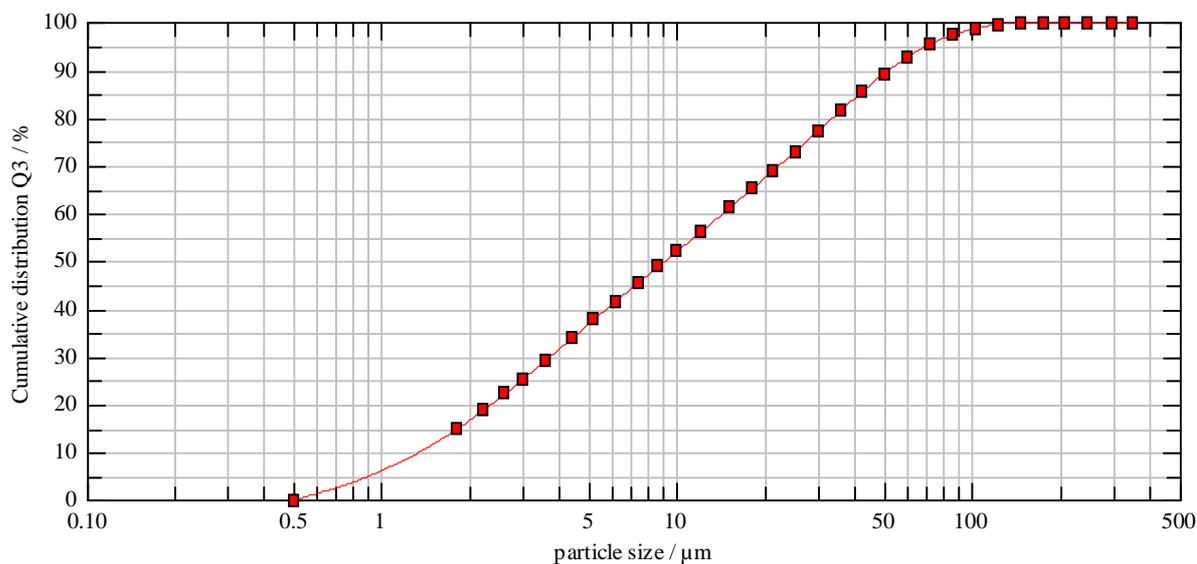
A determinação da distribuição granulométrica foi pelo ensaio de granulometria a laser, que funciona através da emissão de raios laser hélio-neon através da suspensão do material pulverulento em água destilada. Esse aparelho permite também a determinação do histograma e do diâmetro médio das partículas.

O ensaio se procedeu na própria indústria cimentícia fornecedora do cimento para a pesquisa.

A Figura 7.1 mostra a distribuição granulométrica acumulada dos cimentos estudados. Nelas, são observados que pelo menos 92% dos grãos de cimento são menores que 50 μ m, sendo 65% menores que 20 μ m.



(a)



(b)

Figura 7.1 - Distribuição granulométrica dos cimentos Portland; (a) Gesso Mineral, (b) Gesso Purac.

A distribuição granulométrica do cimento Portland CPV ARI PLUS – REF, não foi possível obter no prazo desejado, por problemas mecânicos com o equipamento.

7.2.5 Resistência a Compressão do Cimento Portland.

Conforme a **NBR 7215/96**; o método consiste na determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos de 50mm de diâmetro e 100 mm de altura através da preparação de argamassas compostas de uma parte de cimento, três de areia normalizada, em massa, com relação água/cimento igual a 0,48.

Os valores da evolução da resistência à compressão axial dos cimentos estudados são apresentados na Tabela 7.5, assim como a representação gráfica da evolução das resistências mecânicas no Gráfico 7.2.

Verifica-se que a resistência final obtida para o cimento **REF** é superior aos demais cimentos **PUR** e **MIN**, mostrando que para estas matérias-primas em questão, a utilização única de um tipo de sulfato de cálcio não desenvolve o desempenho esperado para um cimento CPV ARI PLUS no parâmetro relativo à resistência mecânica.

Tabela 7.5 - Valores da resistência à compressão axial das argamassas (s/ uso de dispersantes).

Resistência à Compressão Axial (MPa) x Idade– NBR 7215/96			
Tipo de Cimento	3,0 dias	7,0 dias	28 dias
Cimento CP V ARI PLUS (MIX) – Referência	33,73	36,63	48,68
Cimento Modificado CP V ARI – MIN	33,21	38,00	42,04
Cimento Modificado CP V ARI - PUR	30,94	30,65	38,62

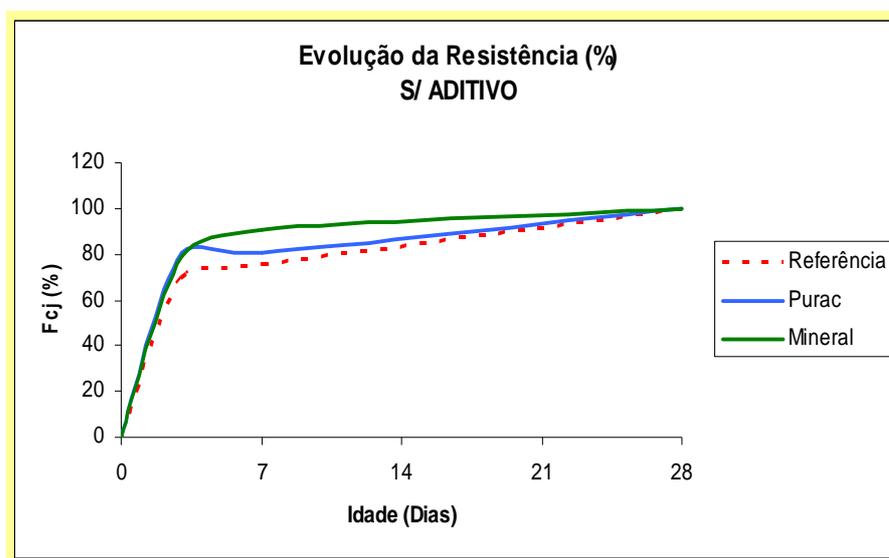


Figura 7.2 - Demonstração gráfica da evolução (%) da resistência mecânica das argamassas:

7.3 AGREGADO MIÚDO

Os agregados utilizados para realização dos ensaios foram a areia natural quartzosa, extraída do rio Tietê, na região do município de São Paulo, sendo produzida e fornecida pelo o Instituto de Pesquisas Tecnologias de São Paulo, como prescrito na norma **NBR 7214/82**.

7.3.1 Granulometria

A areia normal é separada conforme as frações granulométricas de acordo com a Tabela 7.6.

Tabela 7.6 - Frações Granulométricas da areia padrão – IPT/SP.

Material retido entre as peneiras de abertura nominal	Denominação
2,4 mm e 1,2 mm	Grossa
1,2 mm e 0,6 mm	Média Grossa
0,6 mm e 0,3 mm	Média Fina
0,3 mm e 0,15 mm	Fina

Por ser uma areia padrão, para estudos científicos, todos os outros parâmetros que sejam necessários para a correta caracterização da areia normal, já estão estipulados pela a própria **NBR 7214/82**.

Portanto, os dados para obtenção das outras características necessárias para a correta caracterização do material, são fornecidos na própria **NBR 7214/82** e, sendo assim, utilizados diretamente nas eventuais correções de dosagens.

7.4 SUPERPLASTIFICANTES

São estudados neste trabalho três tipos de dispersantes químicos redutores de água de alto desempenho: (01) tipo de naftaleno sulfonado, (01) tipo melanina sulfonada e (01) do tipo dos policarboxilatos.

Os dispersantes foram fornecidos por dois fabricantes diferentes. Não esquecendo de mencionar que, os produtos são comercializados no mercado nacional.

As propriedades dos dispersantes químicos foram fornecidas pelo próprio fabricante de cada dispersante e são apresentadas na Tabela 7.7.

Tabela 7.7 - Dados técnicos dos superplastificantes.

Tipo	pH	Viscosidade (s) Copo Ford	Índice de Refração	% sólidos	Densidade (g/cm ³)
Naftaleno	7,09	12	60	38	1,21
Melanina	9,18	10	50	36	1,22
Étere					
Policarboxílico	4,14	10	15	14	1,03

7.5 ÁGUA

Todas as águas potáveis ainda que não possuam cheiro ou sabor, podem ser utilizadas na preparação de argamassas ou concretos. Efetivamente a água influi nas propriedades reológicas das argamassas e concretos através das substâncias dissolvidas e/ou em suspensão.

Em virtude do mencionado, as águas utilizadas em todas as misturas eram potáveis, provenientes de rede normal de abastecimento de Niterói – Rio de Janeiro, e de acordo **NBR 7215/96**, considerou-se desnecessária a comprovação de suas características.

8 PROGRAMA EXPERIMENTAL

8.1 DEFINIÇÃO

Neste capítulo são caracterizadas fisicamente argamassas com o uso de redutores de água de alto desempenho que visam mostrar parâmetros necessários para orientação na compreensão da compatibilidade físico-química do cimento Portland CPV-ARI PLUS para formas diferentes de sulfato de cálcio com o uso de superplastificantes.

Também é apresentado neste capítulo, um estudo estatístico realizado para cada ensaio proposto, analisando a influência dos parâmetros pré-estabelecidos através da análise probabilística de cada amostra. Também será apresentada uma estimativa estatística da resistência à compressão axial (3, 7 e 28 dias) pelo comportamento destas argamassas estatisticamente em outros ensaios realizados.

Um método estatístico é um instrumento importante para todo laboratorista, já que pode aproveitar e interpretar para si mesmo, os resultados obtidos experimentalmente. Os exemplos estatísticos somente podem ser aplicados para teste. Para situações práticas seria necessário dispor de um número maior de resultados dentro de cada amostragem.

Um cálculo estatístico irá sempre acompanhado de uma certa incerteza. Resultado este devido à realização de amostras reduzidas e sobre o conjunto como um todo.

O percentual de erro vai sempre existir, sendo assim, a certeza nunca poderá ser garantida. Entretanto, todos os acontecimentos podem ser analisados estatisticamente.

A metodologia estatística aplicada nesta dissertação para todos ensaios e simulações é apresentada por PAPADAKIS, no livro “Control y Ensayo de

Cementos, Morteros e Hormigones” - Capítulo 10 – Nociones de Estadística.

As propriedades avaliadas foram obtidas através dos ensaios descritos a seguir:

No estado fresco: ensaio de **Cone de Kantro** (KANTRO, 1990), **determinação do índice de consistência – “Flow Table”** (NBR 7215/96) e **determinação do teor de ar incorporado pelo método gravimétrico e massa específica** (NBR 9833/87).

No estado endurecido, são avaliadas as seguintes propriedades de durabilidade, **resistência à compressão axial das argamassas** (NBR 7215/96), **avaliação do pH exato e absorção de água por capilaridade** (NBR 9779/95). Sendo assim, correlacionou-se os resultados obtidos com a verificação do comportamento das interações químicas.

Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Gama Filho, campus Piedade e no Laboratório de Controle de Qualidade da LAFARGE Concretos, Caju.

Todos os corpos-de-prova foram curados em câmara úmida presente no laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Gama Filho, campus Piedade.

Os traços 1, 2, 3 e 4 são referentes ao uso do cimento Portland CPV ARI PLUS - Holcim, usado como referência para análise das variações nas propriedades das argamassas em comparativo com os dois outros cimentos modificados.

Os traços 5, 6, 7 e 8 são referentes a um cimento Portland com o tipo e quantificação de matéria-prima igual ao cimento referência e com uma composição química similar, entretanto utilizando como adição para controle da pega somente o *gesso Purac*.

Os traços 9, 10, 11 e 12 são referentes a um cimento Portland com o tipo e quantificação de matéria-prima igual ao cimento referência e com uma composição química similar, entretanto utilizando como adição para controle da pega somente o *gesso Mineral*.

As características técnicas de cada traço desenvolvido podem ser visto na Tabela 8.1.

Tabela 8.1 - Dados dos Materiais de cada Traço Estudado.

Traço 01		Traço 02	
Cimento	CPV ARI PLUS-REFERÊNCIA	Cimento	CPV ARI PLUS-REFERÊNCIA
Gesso	MIX PURAC + MINERAL	Gesso	MIX PURAC + MINERAL
Areia Fina	PADRÃO IPT	Areia Fina	PADRÃO IPT
Areia Média Fina	PADRÃO IPT	Areia Média Fina	PADRÃO IPT
Areia Média Grossa	PADRÃO IPT	Areia Média Grossa	PADRÃO IPT
Areia Grossa	PADRÃO IPT	Areia Grossa	PADRÃO IPT
Aditivo 1%	S/ ADITIVO	Aditivo 1%	NAFTALENO
Traço 03		Traço 04	
Cimento	CPV ARI PLUS-REFERÊNCIA	Cimento	CPV ARI PLUS-REFERÊNCIA
Gesso	MIX PURAC + MINERAL	Gesso	MIX PURAC + MINERAL
Areia Fina	PADRÃO IPT	Areia Fina	PADRÃO IPT
Areia Média Fina	PADRÃO IPT	Areia Média Fina	PADRÃO IPT
Areia Média Grossa	PADRÃO IPT	Areia Média Grossa	PADRÃO IPT
Areia Grossa	PADRÃO IPT	Areia Grossa	PADRÃO IPT
Aditivo 1%	MELANINA	Aditivo 1%	POLICARBOXILATO
Traço 05		Traço 06	
Cimento	CPV ARI PLUS HOLCIM	Cimento	CPV ARI PLUS HOLCIM
Gesso	GESSO PURAC 3%	Gesso	GESSO PURAC 3%
Areia Fina	PADRÃO IPT	Areia Fina	PADRÃO IPT
Areia Média Fina	PADRÃO IPT	Areia Média Fina	PADRÃO IPT
Areia Média Grossa	PADRÃO IPT	Areia Média Grossa	PADRÃO IPT
Areia Grossa	PADRÃO IPT	Areia Grossa	PADRÃO IPT
Aditivo 1%	S/ ADITIVO	Aditivo 1%	NAFTALENO
Traço 07		Traço 08	
Cimento	CPV ARI PLUS HOLCIM	Cimento	CPV ARI PLUS HOLCIM
Gesso	GESSO PURAC 3%	Gesso	GESSO PURAC 3%
Areia Fina	PADRÃO IPT	Areia Fina	PADRÃO IPT
Areia Média Fina	PADRÃO IPT	Areia Média Fina	PADRÃO IPT
Areia Média Grossa	PADRÃO IPT	Areia Média Grossa	PADRÃO IPT
Areia Grossa	PADRÃO IPT	Areia Grossa	PADRÃO IPT
Aditivo 1%	MELANINA	Aditivo 1%	POLICARBOXILATO
Traço 09		Traço 10	
Cimento	CPV ARI PLUS HOLCIM	Cimento	CPV ARI PLUS HOLCIM
Gesso	GESSO MINERAL 4%	Gesso	GESSO MINERAL L 4%
Areia Fina	PADRÃO IPT	Areia Fina	PADRÃO IPT
Areia Média Fina	PADRÃO IPT	Areia Média Fina	PADRÃO IPT
Areia Média Grossa	PADRÃO IPT	Areia Média Grossa	PADRÃO IPT
Areia Grossa	PADRÃO IPT	Areia Grossa	PADRÃO IPT
Aditivo 1%	S/ ADITIVO	Aditivo 1%	NAFTALENO
Traço 11		Traço 12	
Cimento	CPV ARI PLUS HOLCIM	Cimento	CPV ARI PLUS HOLCIM
Gesso	GESSO MINERAL 4%	Gesso	GESSO MINERAL 4%
Areia Fina	PADRÃO IPT	Areia Fina	PADRÃO IPT
Areia Média Fina	PADRÃO IPT	Areia Média Fina	PADRÃO IPT
Areia Média Grossa	PADRÃO IPT	Areia Média Grossa	PADRÃO IPT
Areia Grossa	PADRÃO IPT	Areia Grossa	PADRÃO IPT
Aditivo 1%	MELANINA	Aditivo 1%	POLICARBOXILATO

8.2 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPREENSÃO AXIAL - ARGAMASSA PADRÃO

O ensaio seguirá as prescrições da Norma **NBR 7215/96** – Resistência à Compressão do cimento Portland com o uso de formas cilíndricas. Será um ensaio essencial na averiguação da evolução da resistência mecânica em relação à idade do cimento Portland para as diferentes formas de sulfato de cálcio com o uso de dispersantes químicos.

A Norma **NBR 7215/96** refere-se ao valor da relação água/cimento e é fixado em $R_{a/c} = 0,48$. Entretanto, devido à possibilidade de haver segregação em algumas argamassas com o uso de superplastificantes pelo aumento significativo de plasticidade das argamassas, a relação água / cimento foi alterada para $R_{a/c} = 0,40$ para os traços no qual foram adicionados os aditivos superplastificantes.

Somente foi mantida a $R_{a/c} = 0,48$ para os traços (1,5 e 9) desenvolvidos sem o uso dos aditivos superplastificantes, onde a consistência do traço se mantém normal.

I. Configuração e Ensaio Experimental

Conforme a **NBR 7215/96**; o método consiste basicamente na determinação da resistência à compressão axial de corpos de prova cilíndricos, neste caso de 50mm de diâmetro e 100 mm de altura, através da preparação de argamassas composta de uma parte de cimento, três de areia normalizada em massa e com relação água/cimento de 0,40 (valor para traços sem o uso de superplastificantes) e 0,48 (valor para traços com o uso de superplastificantes).

O ensaio de resistência à compressão axial foi realizado em uma máquina EMIC com capacidade de carga de 1000 kN (Figura 8.1), capaz de aplicar uma carga contínua de velocidade de carregamento de 0,005 mm/min, sem choques, a uma velocidade constante durante o ensaio.

Todos os corpos-de-prova foram preparados através do capeamento das faces inferiores e superiores com enxofre.



Figura 8.1 - Máquina de ensaio.

A argamassa é preparada em um misturador mecânico e compactada manualmente em corpos-de-prova cilíndricos, sendo em seguida conservados em câmara úmida até a data prevista para a realização do ensaio. O procedimento de mistura e ordem de colocação dos materiais no misturador foi realizado conforme a prescrição da norma **NBR 5738/94**.

As condições laboratoriais foram seguidas conforme prescritas na **NBR 7215/96**, temperatura – $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e umidade Relativa do ar aproximadamente em $\approx 50\%$.

Encontra-se na Tabela 8.2, o traço padrão utilizado na preparação das misturas, assim como o programa estabelecido para ser avaliado no ensaio proposto. O lançamento dos materiais nas cuba seguiu o prescrito na **NBR 7215/96** e os superplastificantes foram lançados 30 segundos após o início da mistura na argamassadeira.

Tabela 8.2 – Traço Padrão para ensaio de resistência a compressão.

Materiais Utilizados	Traços s/ uso de Superplastificantes Massa (g)	Traços c/ uso de Superplastificantes Massa (g)
Areia Padrão INT	468	468
Areia Padrão INT	468	468
Areia Padrão INT	468	468
Areia Padrão INT	468	468
Cimento Portland CPV-ARI -Holcim	624	624
Água	299,5	249,4
Dispersantes químicos	-	6,24 (1%)
Ra/c	0,48	0,40

O consumo dos dispersantes químico de alto desempenho ficou estabelecido em 1% em relação ao peso do cimento, não havendo alterações quantitativas.

Conforme esclarecido e definido no Capítulo 7 – Seleção e Caracterização dos Materiais, escolheu-se por estudar somente um único tipo de cimento – o **Cimento Portland – CPV ARI PLUS**, porém o composto químico presente em sua formulação, o sulfato de cálcio foi alterado para três tipos de forma distintas encontradas na natureza ou fabricados industrialmente, não alterando nenhum valor quantitativo dos compostos químicos, principalmente o teor de sulfato.

Conforme o esclarecido e definido também no Capítulo 7 – Seleção e Caracterização dos Materiais - Dispersantes Químicos, optou-se por trabalhar apenas com os:

1. Policarboxilatos;
2. Aditivos a base de Naftaleno sulfonado;
3. Aditivos a base de Melanina sulfonada;

Os rompimentos dos corpos-de-prova foram todos em formato de cone, seguindo o esperado para o rompimento.

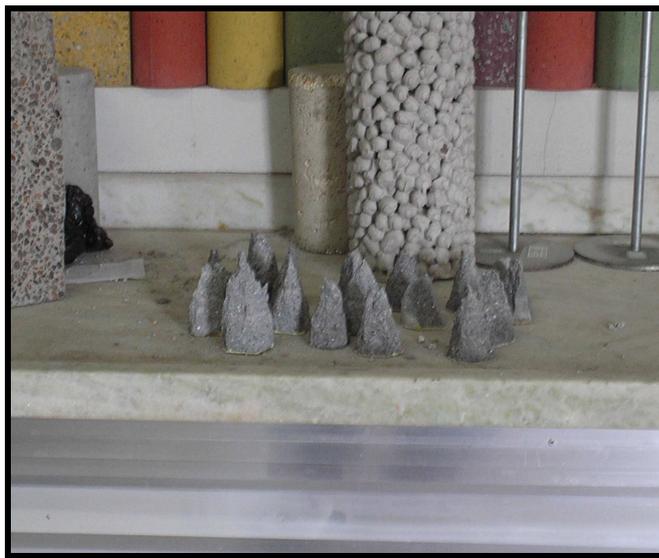


Figura 8.2 - Configuração do rompimento dos corpos-de-prova aos 28 dias.

II. Materiais e Equipamentos Utilizados

Os detalhes dos equipamentos utilizados nesse ensaio estão descritos na norma **NBR 7215/96**.

Os materiais utilizados foram:

1. cimento Portland CPV – ARI;
2. água destilada;
3. aditivos superplastificantes no consumo de 1%;
4. areia normal padrão IPT.

III. Apresentação e Análise dos Resultados

A evolução da resistência à compressão das argamassas foram medidas nas idades de 3, 7 e 28 dias e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 8.3, assim como a curva de evolução da resistência (%) versus tempo.

Tabela 8.3 – Resultados experimentais da resistência à compressão axial.

Traços	Numero de Amostras	3 dias	7 dias	28 dias
		F _{c3} (MPa)	F _{c7} (MPa)	F _{c28} (MPa)
1	3	33,73	36,63	48,68
2	3	47,51	47,92	55,99
3	3	30,38	44,81	52,00
4	3	52,06	45,35	66,80
5	3	30,94	30,65	38,22
6	3	40,50	43,05	48,95
7	3	30,72	42,07	46,81
8	3	41,20	51,96	55,23
9	3	33,21	38,00	42,04
10	3	41,74	44,23	49,69
11	3	38,35	42,94	50,92
12	3	51,43	53,44	63,29

A resistência à compressão axial das argamassas é dependente de uma série de fatores, tais como: tipo de superplastificante, tipo de sulfato de cálcio, dosagem do cimento, relação água/cimento, grau de adensamento, preparo das faces dos corpos-de-prova, processo de cura, condições de ensaio e etc.. Em virtude da única variação nestas argamassas serem o uso de superplastificantes e o tipo de sulfato de cálcio, foram considerados para os outros parâmetros que podem exercer alguma influência no resultado final obtido, que se acaso houver variações, estas variações serão similares a todos as amostras ensaiadas.

A seguir, são mostradas graficamente, a evolução da resistência à compressão axial x tempo para cada tipo de sulfato de cálcio.

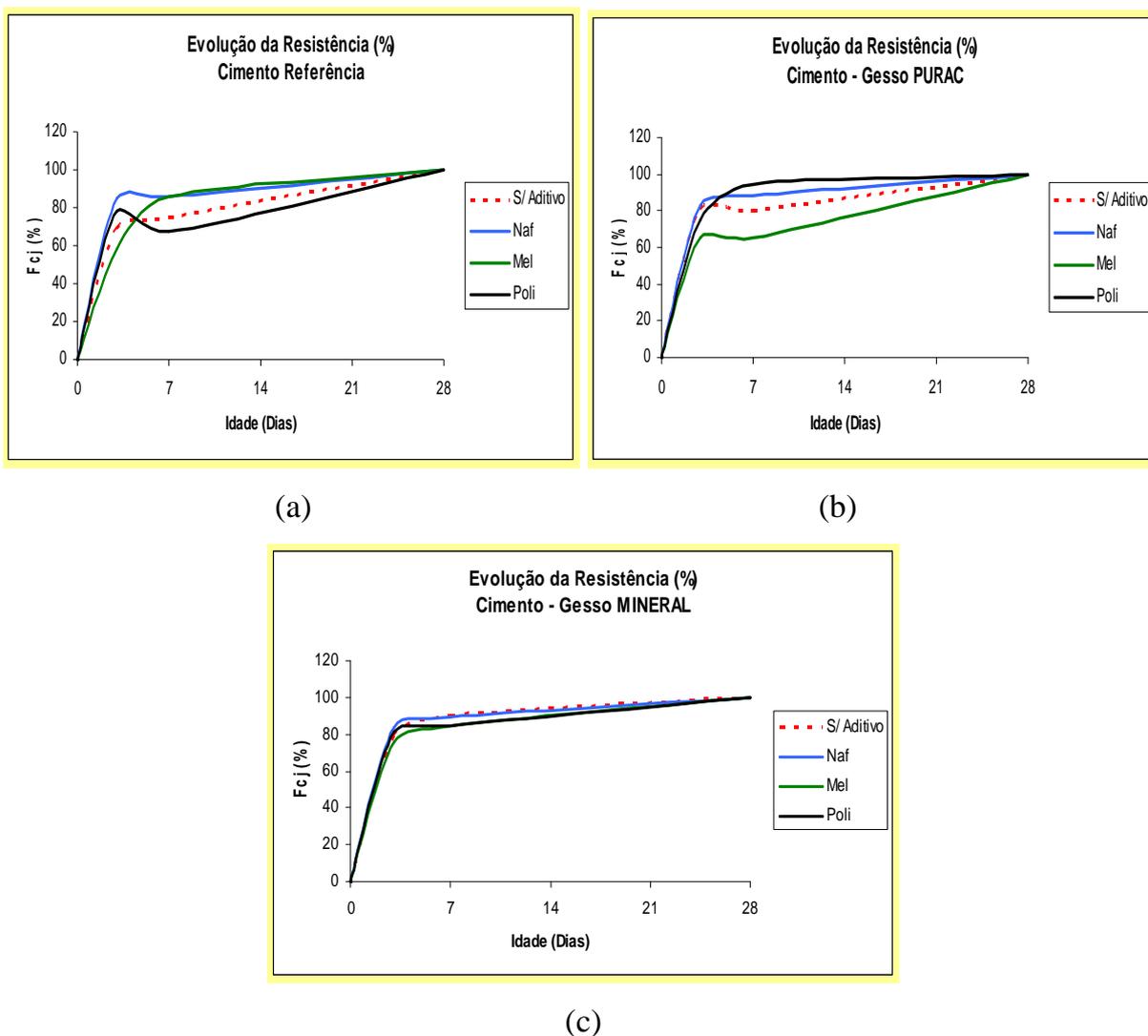
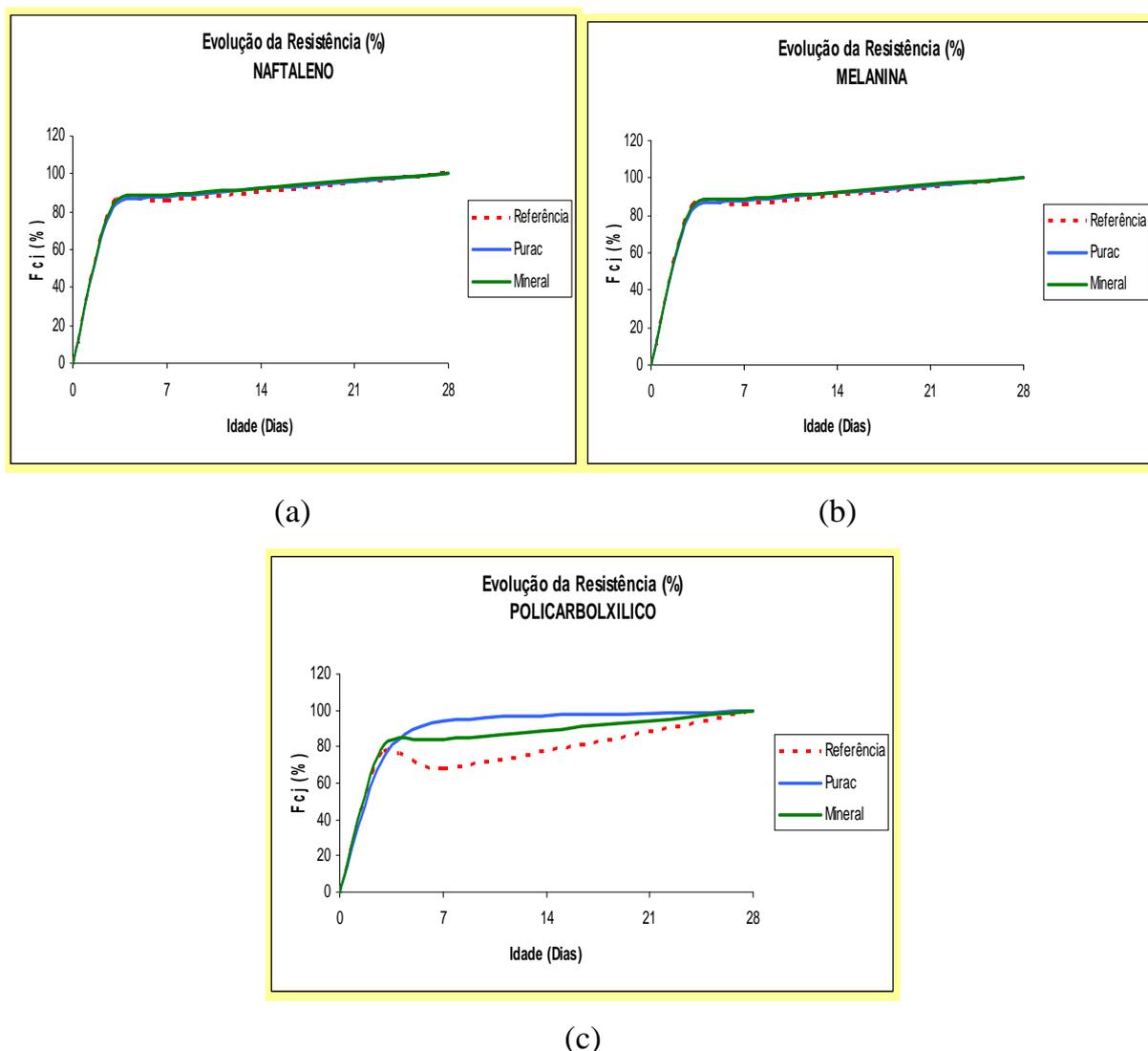


Figura 8.3 - Evolução da resistência mecânica de cada tipo de cimento Portland modificado com uso dos superplastificantes: (a) REF; (b) PURAC; (c) MINERAL.

A seguir, são mostradas graficamente, o comportamento da evolução da Resistência à Compressão Axial x Tempo para cada tipo de superplastificante.



Figuras 8.4 - Comparativo da evolução da resistência mecânica no uso do superplastificante para diferentes formas de sulfato de cálcio.

Na Figura 8.3 e 8.4, apresenta-se à evolução da resistência à compressão axial em função do tempo, para os traços produzidos sem e com o uso dos superplastificantes, considerando a idade de 28 dias igual a 100%.

O desempenho do cimento Referência nas argamassas sem o uso dos superplastificantes é superior em valor aos demais cimentos na idade de 28 dias, quando avaliado sob o ensaio de resistência à compressão axial.

Numa avaliação direta sobre o desempenho dos superplastificantes para o ensaio de resistência a compressão axial, conclui-se que o desempenho do superplastificantes de base melanina foi abaixo do esperado para as formas de sulfato de cálcio testadas, exceto com o gesso mineral. Com o cimento Referência, o

seu desempenho ficou similar ao traço realizado sem o uso de superplastificantes.

A partir da avaliação comparativa entre desempenhos de superplastificantes para formas diferentes de sulfato de cálcio, observa-se que:

- O desempenho do cimento Referência foi superior as demais formas de sulfato de cálcio para os traços sem o uso de superplastificantes, fato este, que pode ser explicado pelo o teor de sulfato de cálcio presente neste cimento. Este teor foi obtido através do ensaio teste de Sulfatagem ótima, enquanto que, para as outras formas de sulfato de cálcio, apenas manteve o teor de SO^{3-} similar o cimento Referência;
- O desempenho do cimento Referência se manteve superior as demais formas de sulfato de cálcio quando houve a adição de 1,0% de superplastificantes, acompanhando a conclusão obtida no item anterior para a idade de 28 dias;
- O aceleração na obtenção das resistências mecânicas iniciais (até 7 dias) foi notadamente superior para as formas de sulfato de cálcio Purac e Mineral;
- O desempenho abaixo do esperado do cimento Purac pode-se ser explicado pela a maior quantidade de C_2S em relação às outras formas de sulfato de cálcio;
- O cimento com gesso Mineral obteve desempenho próximo do cimento Referência, sendo assim, conclui-se que com a realização do ensaio de Sulfatagem ótima, é possível obter cimentos com resistências mecânicas superiores ao cimento Referência;
- Os superplastificantes de base naftaleno e policarboxílico demonstraram gerar pouca interação com as formas de sulfato de cálcio e C_3A , testadas nas idades de 3 e 7 dias. Ocasionalmente um alcance de 75% a 95% das resistências mecânicas finais (28 dias) nas idades iniciais. Estes efeitos ficaram mais evidentes com o gesso Purac;
- Os superplastificantes policarboxílicos demonstraram se mais eficientes no ganho de resistência à compressão axial, tanto inicial como final (28 dias), fato este explicado, pela sua maior capacidade dispersiva de suas moléculas;
- Os superplastificantes de base melanina demonstraram não ser tão eficaz na obtenção das resistências mecânicas iniciais, exceto com gesso mineral, e na capacidade dispersiva de suas moléculas.

A partir da análise estatística, a realização da ferramenta de análise “Anova”, fornece diferentes tipos de análise de variância, permitindo estatisticamente verificar se há influência do tipo de sulfato de cálcio para cada tipo de superplastificante nos resultados obtidos experimentalmente.

Conforme o resultado da análise mostrado na Tabela 8.4, 8.4 e 8.6, observou-se que para a hipótese $F_1 \neq F_{\text{crítico}}$, neste caso, $F_1 > F_{\text{crítico}}$, para “Linhas” e “Colunas”, confirma-se estatisticamente que tanto o tipo de sulfato de cálcio como o tipo de superplastificante possuem influência direta nos resultados obtidos em laboratório para a resistência à compressão axial das argamassas, num risco de 5%.

- **CIMENTO REFERÊNCIA**

Anova: Fator Duplo sem Repetição

Tabela 8.4 - Análise estatística sobre a resistência a compressão -REF.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	SQ	<i>gl</i>	MQ	F	valor-P	F crítico
Linhas	439,62554	3	146,5418	5,915982	0,031747	4,757055
Colunas	506,29682	2	253,1484	10,21975	0,011687	5,143249
Erro	148,62301	6	24,7705			
Total	1094,5454	11				

- **CIMENTO GESSO PURAC**

Anova: Fator Duplo sem Repetição

Tabela 8.5 - Análise estatística sobre a resistência a compressão - PUR.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	SQ	<i>gl</i>	MQ	F	valor-P	F crítico
Linhas	422,1989	3	140,733	15,15694	0,00331	4,757055
Colunas	263,0124	2	131,5062	14,16322	0,00534	5,143249
Erro	55,7103	6	9,28505			
Total	740,9217	11				

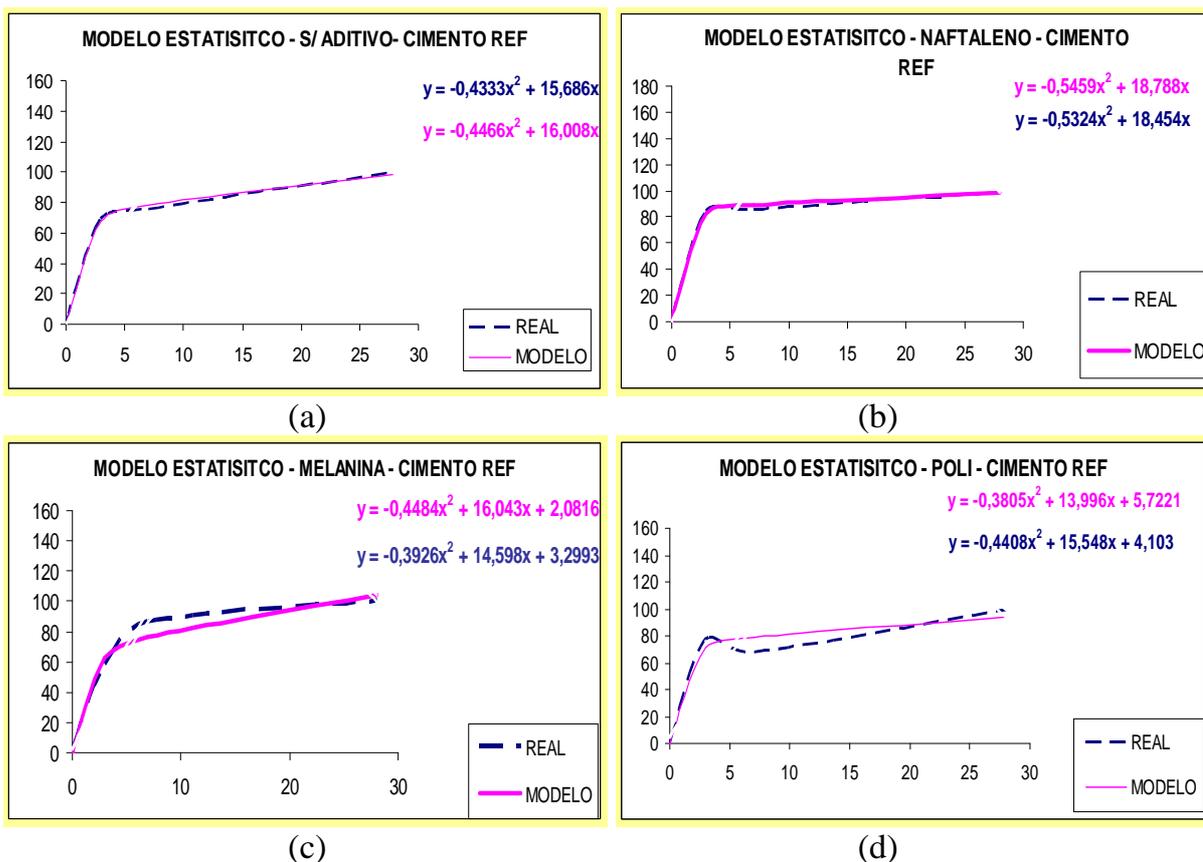
- **CIMENTO GESSO MINERAL**

Anova: Fator Duplo sem Repetição

Tabela 8.6 - Análise estatística sobre a resistência a compressão - MIN.

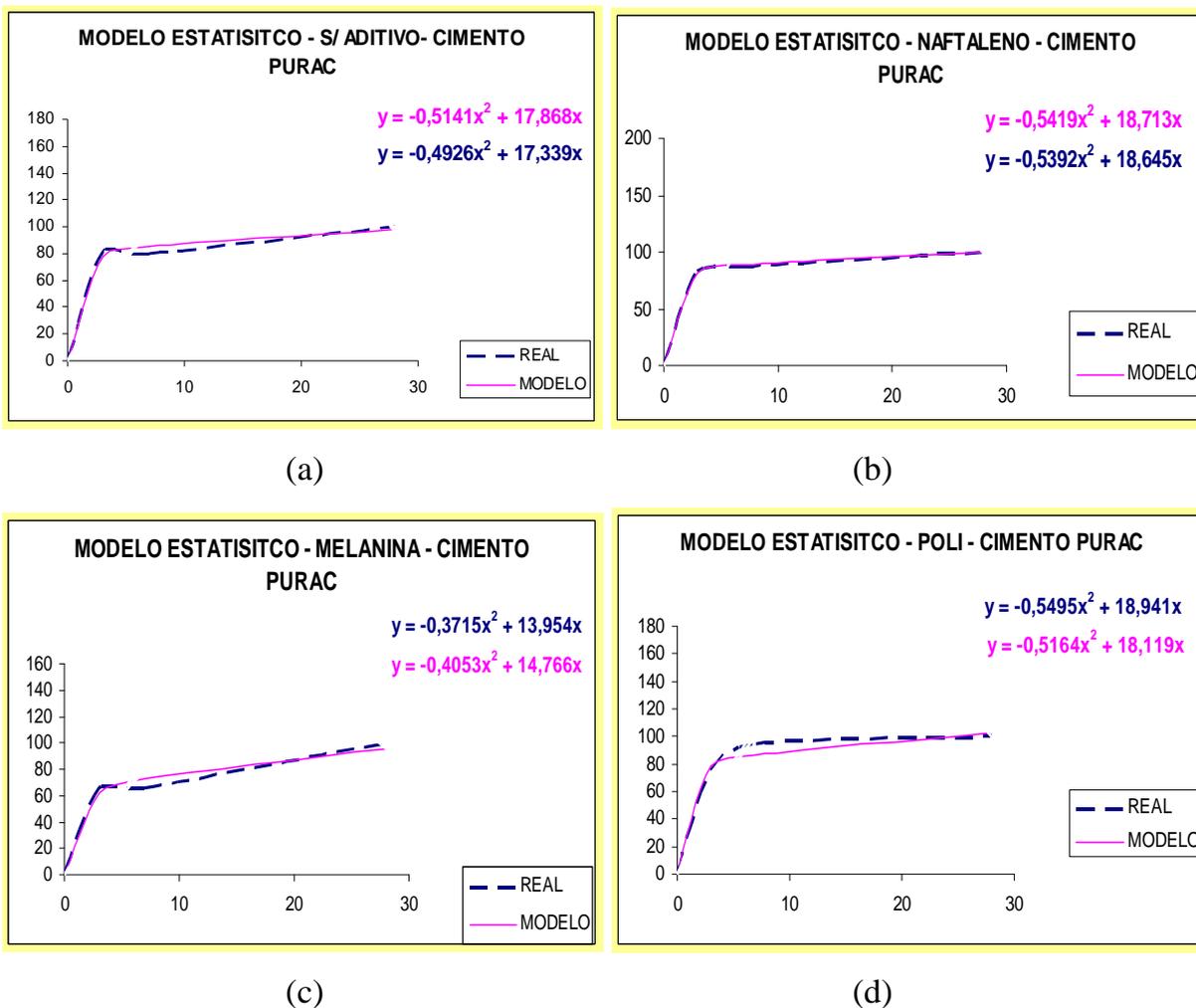
ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	519,994	3	173,3313	75,38064	3,74E-05	4,757055
Colunas	219,8613	2	109,9306	47,8081	0,000206	5,143249
Erro	13,79649	6	2,299414			
Total	753,6517	11				

Através da ferramenta de análise de regressão, executou-se uma análise de regressão linear usando o método de “quadrados mínimos” para realização de uma comparação do comportamento na evolução do desempenho no cimento **Referência** para cada tipo de superplastificante em relação a um comportamento do mesmo aditivo sobre um modelo estatístico teste “ideal”, para então, analisar como o desempenho do superplastificante pode ser afetado por fatores como: idade e tipo de sulfato de cálcio. Com base nos resultados prevê-se o desempenho de cada superplastificante para argamassas ainda não ensaiadas.



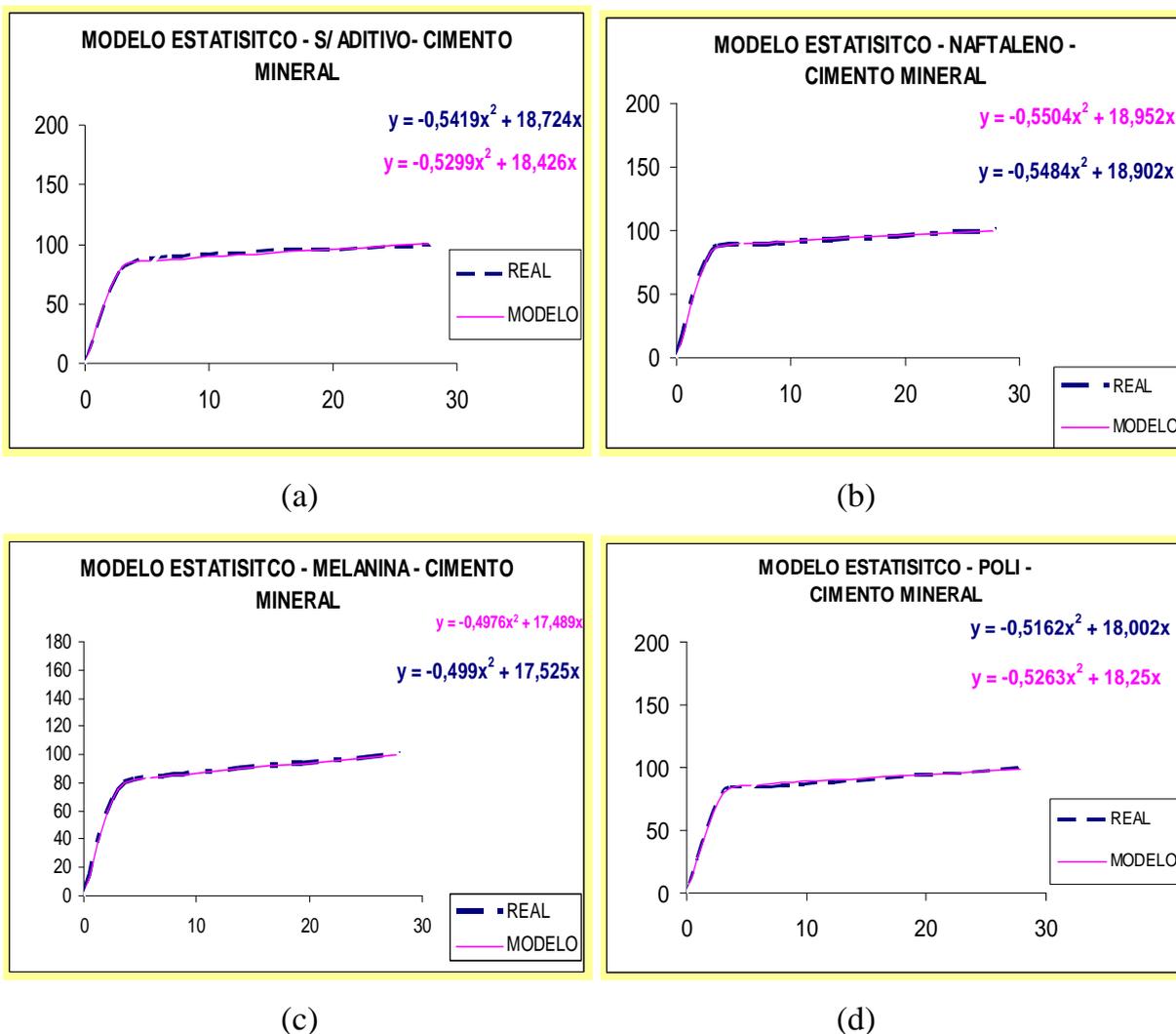
Figuras 8.5 - Comparativo entre o comportamento real e estatístico da evolução da resistência mecânica no cimento referência.

Analisando-se a evolução da resistência (%) em função do tempo para cada superplastificante, verificou-se que os modelos estatísticos apresentados para os superplastificantes melanina sulfonada e o policarboxílico apresentaram alterações significativas em relação ao “modelo”, levando a concluir que o comportamento foi alterado por algum fator (não perceptível) e que precisa ser corrigido. Há também que considerar que o número de amostras é insuficiente, porém pode ser utilizado como um modelo em futuras análises num projeto de mistura.



Figuras 8.6 - Comparativo entre o comportamento real e estatístico da evolução da resistência mecânica no cimento gesso Purac.

Analisando-se a evolução da resistência (%) em função do tempo para cada superplastificante, verificou-se que os modelos estatísticos apresentados para os superplastificantes melanina sulfonada, o policarboxílico e o traço sem aditivo apresentaram alterações significativas em relação ao “modelo”, levando a concluir que o comportamento foi alterado por algum fator (não perceptível) e que precisa ser corrigido. Há também que considerar que o número de amostras é insuficiente, porém pode ser utilizado como um modelo em futuras análises num projeto de mistura.



Figuras 8.7 - Comparativo da evolução da resistência mecânica no cimento gesso Mineral para cada tipo de superplastificante.

Analisando-se a evolução da resistência (%) em função do tempo para cada superplastificante, verificou-se que os modelos estatísticos apresentados para os superplastificantes melanina sulfonada, o policarboxílico e o traço sem aditivo apresentaram alterações significativas em relação ao “modelo”, levando a concluir que o comportamento foi alterado por algum fator (não perceptível) e que precisa ser corrigido. Há também que considerar que o número de amostras é insuficiente, porém pode ser utilizado como um modelo em futuras análises num projeto de mistura.

8.3 DETERMINAÇÃO DO PH EXATO

Com o intuito de averiguar se há clara influência do uso de dispersantes químicos no pH da mistura, determina-se de um modo muito prático o valor do pH da argamassa pelo método digital de medição na idade de 60 dias (idade considera devido à hidratação do cimento estar em fase bem adiantada) com o intuito de analisar se o uso dos dispersantes químicos altera significativamente esse valor da mistura, favorecendo assim a desalcalinização da argamassa.

I. Configuração e Ensaio Experimental

Em um único exemplar de cada lote de amostras ensaiadas para verificação da resistência à compressão axial, procedeu-se então à coleta da argamassa pulverizada para a medição do pH (Figura 8.8).

Para tal, se procede à coleta da argamassa mecanicamente através de uma furadeira, obtendo assim o pó ou material pulverulento a uma profundidade representativa, no centro do corpo de prova nesse caso específico. Em seguida a sua diluição em água destilada para posterior imersão da lâmina de teste e aferição do ensaio no ph-metro digital.

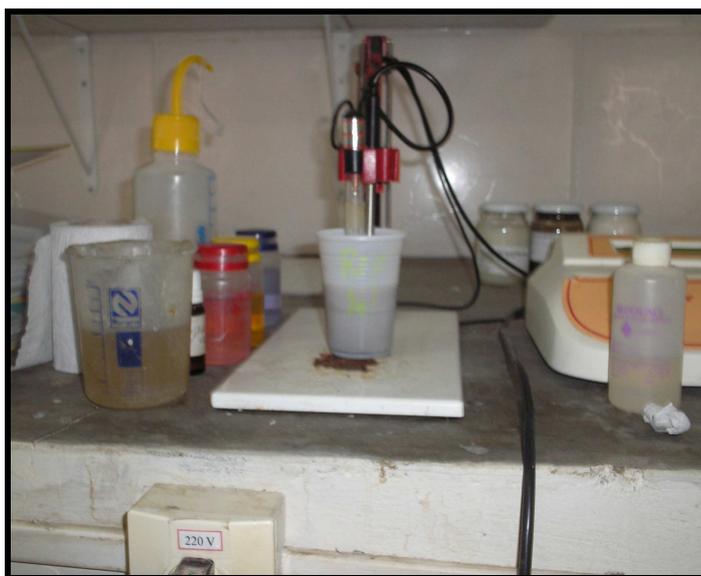


Figura 8.8 - Medição do pH das argamassas.

II. Materiais e Equipamentos Utilizados – Limitações e Solução Química

- Amostras em pó das argamassas padrão com idade de 90 dias;
- pH metro digital

III. Apresentação e Análise dos Resultados

A partir da avaliação comparativa entre desempenhos dos superplastificantes para diferentes formas de sulfato de cálcio, observa-se que:

- Os valores do pH demonstram que não há influência significativa dos aditivos e do tipo de sulfato de cálcio nestes valores, não comprometendo a alcalinidade da argamassa.
- Os valores de pH se mantiveram alcalinos, sendo de forma geral, maiores que 12 para as argamassas testadas, indicando boas condições para a contenção dos processos corrosivos, sob este aspecto.

Tabela 8.7 - Valores do pH de cada amostra.

	Padrão s/ aditivo	NAF	MEL	POLI
REF	12,51	12,28	12,29	12,32
PUR	12,49	12,34	12,26	12,08
MIN	12,42	12,23	12,12	12,13

A partir de uma análise estatística, a realização da ferramenta de análise “ANOVA”, fornece diferentes tipos de análise de variância, permitindo estatisticamente verificar se há influência do tipo de superplastificante e do tipo de sulfato de cálcio nos resultados obtidos experimentalmente.

Para o valor do pH das amostras obtidas das argamassas, conforme os resultados da análise mostrados na Tabela 8.8 observa-se que para hipótese $F_1 \neq F_{\text{critico}}$, neste caso, $F_1 > F_{\text{critico}}$ para análise sobre as “Linhas” e “Colunas” (sulfato de cálcio e superplastificante), conclui-se estatisticamente que, o tipo de sulfato de cálcio e o tipo de superplastificante possui influência direta nos resultados obtidos

em laboratório.

A diferença entre os resultados obtidos é tecnicamente pequena. Neste sentido, mostrando-se o risco de 20%, a análise estatística confirma o aspecto técnico de variabilidade desprezível entre os resultados no ensaio de pH.

Tabela 8.8 - Análise estatística sobre o pH das argamassas.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	0,152825	3	0,050941667	11,01441	0,007466	2,112589215
Colunas	0,031317	2	0,015658333	3,385586	0,103696	2,12993001
Erro	0,02775	6	0,004625			
Total	0,211892	11				

8.4 DETERMINAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE – NBR 9779/95

“Conforme a **NBR 9779/95**; o método consiste na determinação da absorção de água, através da ascensão capilar em argamassas e concretos endurecidos”.

A razão da realização desse ensaio normalizado é devido à possibilidade de identificar claramente se esse ensaio tem significativa influência, sobre os parâmetros e constantes pré-estabelecidos, na melhoria da durabilidade das argamassas em questão. Verificando se a diminuição da capilaridade das argamassas terá correlações com o tipo de superplastificante ou só pela diminuição da relação água/cimento.

São utilizados corpos-de-prova cilíndricos de dimensão 50 x 100 mm moldados conforme a **NBR 7215/96** e para análise correta dos resultados, sendo que para cada ensaio, as amostras foram compostas por três corpos-de-prova.

A Norma **NBR 7215/96** refere-se ao valor da relação água/cimento e é fixado em $R_{a/c} = 0,48$. Entretanto, devido à possibilidade de haver segregação em algumas argamassas com o uso de superplastificantes pelo aumento significativo de plasticidade das argamassas, a relação água / cimento foi alterada para $R_{a/c} = 0,40$ para os traços no qual foram adicionados os aditivos superplastificantes.

A norma **NBR 9779/95**, descreve o processo normal para determinar a absorção de água, entretanto será descrito abaixo de maneira sucinta e clara, o procedimento de ensaio.

I. Configuração e Ensaio Experimental

Primeiramente, os corpos-de-prova foram moldados conforme a **NBR 7215/96** com dimensões cilíndricas de 5 x 10 cm e após a idade de 60 dias de cada mistura, as amostras são pesadas e em seguida secas em estufa a uma temperatura de $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até que a medição corrente das massas, num intervalo de 48 horas, mostrou uma redução de massa inferior de 0,5%, ou seja, que a diferença entre as duas pesagens consecutivas do mesmo corpo-de-prova não excedesse 0,5% em período de 24 horas.

A partir daí, os corpos de prova foram retirados da estufa e resfriados à temperatura ambiente.

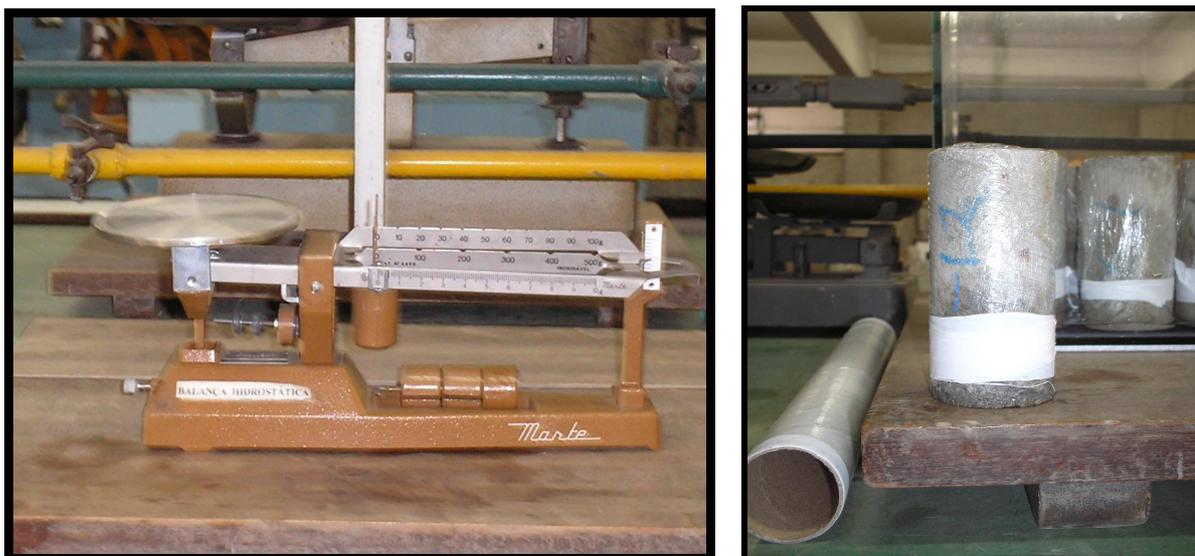
Após o resfriamento e secagem dos corpos de prova, novamente mediu-se os valores da massa seca das amostras (B).

Logo em seguida, os corpos-de-prova foram imersos parcialmente em água a uma temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ sobre os suportes, preenchendo com água o recipiente de ensaio, de modo que o nível d'água permaneça constante a (5 ± 1) mm acima de sua face inferior, evitando a molhagem de outras superfícies.

Os corpos-de-prova foram vedados lateralmente com papel filme e fixados por um adesivo, a fim de se garantir a não absorção de água pelas superfícies laterais dos corpos-de-prova.

Foram medidas as massas dos corpos-de-prova nos intervalos de 3h, 6h, 24h, 48h e 72h, a partir do instante de contato com a água.

Na retirada da água, os corpos-de-prova foram secos somente superficialmente e suas massas foram medidas (A) em balança hidrostática com resolução mínima de 0,025% da massa do corpo-de-prova.



(a)

(b)

Figura 8.9 - Registro fotográfico: (a) Balança hidrostática; (b) Sistema de vedação das superfícies dos corpos-de-prova.

II. Materiais e Equipamentos Utilizados

Os detalhes dos equipamentos utilizados nesse ensaio estão descritos na norma **NBR 9779/95**.

Os materiais utilizados foram:

1. cimento Portland modificado CPV –ARI;
2. areia padrão IPT/SP;
3. água destilada;
4. aditivo superplastificantes no consumo de 1%.

III. Apresentação e Análise dos Resultados

De acordo com a norma **NBR 9779/95**, a absorção de água por capilaridade (C) deve ser expressa em g/cm^2 e calculada dividindo o aumento de massa pela área da seção transversal da superfície do corpo-de-prova em contato com a água, de acordo com a seguinte equação:

$$C = \frac{A - B}{S} \Rightarrow \text{Equação 1.}$$

C = absorção de água por capilaridade, em g/cm^2 ;

A = massa do corpo-de-prova que permanece com uma das faces em contato com a água durante um período de tempo especificado, em g;

B = massa do corpo-de-prova seco, assim que este atingir a temperatura de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, em g;

S = área da seção transversal, em cm^2 .

Na Figura 8.7 é possível ver os corpos-de-prova imersos em água durante a realização do ensaio.



(a)



(b)

Figura 8.10 - Registro fotográfico: Corpos de prova imersos em água.

De acordo com a norma **NBR 9779/95** e como dado complementar, mediu-se com precisão a altura da ascensão capilar interna. A medida (cm) foi determinada como a média das duas leituras realizadas internamente perpendiculares à face inferior dos corpos-de-prova de 5×10 cm, em contato com a água, após o rompimento por compressão diametral, conforme a **NBR 7222/89**. O resultado final encontra-se no Apêndice sete.



Figura 8.11 - Distribuição interna da água num corpo-de-prova.

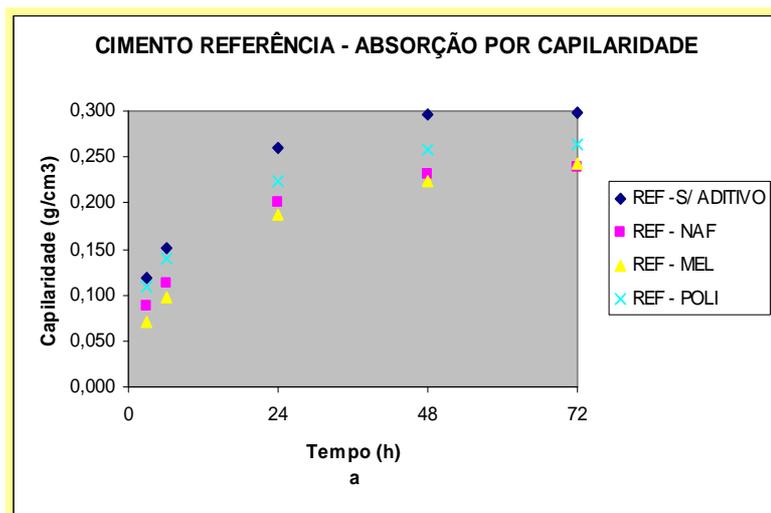
Poucas foram as referências bibliográficas encontradas a respeito da análise dos resultados obtidos para este ensaio. Entretanto, sabe-se que a absorção capilar depende da finura do cimento, relação água/cimento, idade, compacidade, condições de cura, etc..

Os resultados médios obtidos da absorção capilar de cada um dos 12 traços em estudo estão na Tabela 8.9, sendo importante lembrar que a idade das amostras foi de 60 dias para todos os traços.

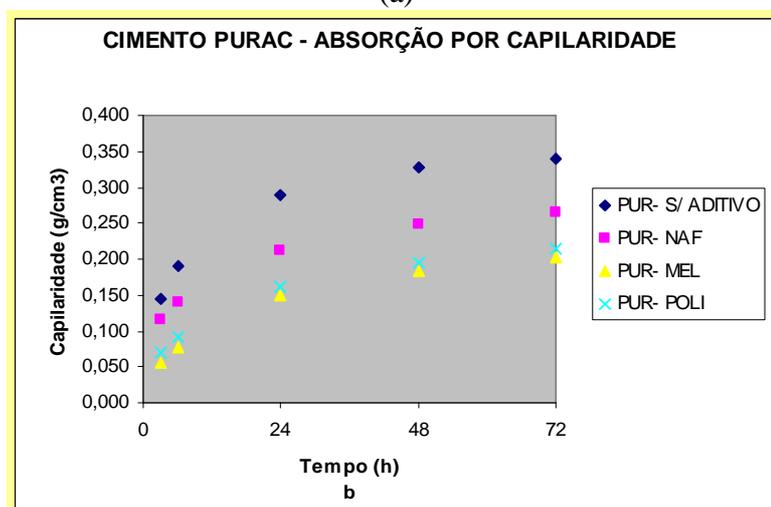
Tabela 8.9 - Absorção capilar das argamassas.

SÉRIE	-	Massa Seca (g)	3 h	6 h	24 h	48 h	72 h
E - 01	Média	-	0,119	0,151	0,260	0,296	0,298
E - 02	Média	-	0,088	0,113	0,200	0,232	0,240
E - 03	Média	-	0,070	0,098	0,187	0,224	0,241
E - 04	Média	-	0,108	0,139	0,224	0,257	0,265
E - 05	Média	-	0,144	0,190	0,289	0,328	0,339
E - 06	Média	-	0,116	0,139	0,212	0,248	0,266
E - 07	Média	-	0,056	0,076	0,149	0,183	0,203
E - 08	Média	-	0,071	0,092	0,161	0,195	0,214
E - 09	Média	-	0,115	0,147	0,260	0,315	0,329
E - 10	Média	-	0,089	0,111	0,186	0,225	0,246
E - 11	Média	-	0,030	0,039	0,118	0,165	0,191
E - 12	Média	-	0,080	0,100	0,191	0,242	0,261

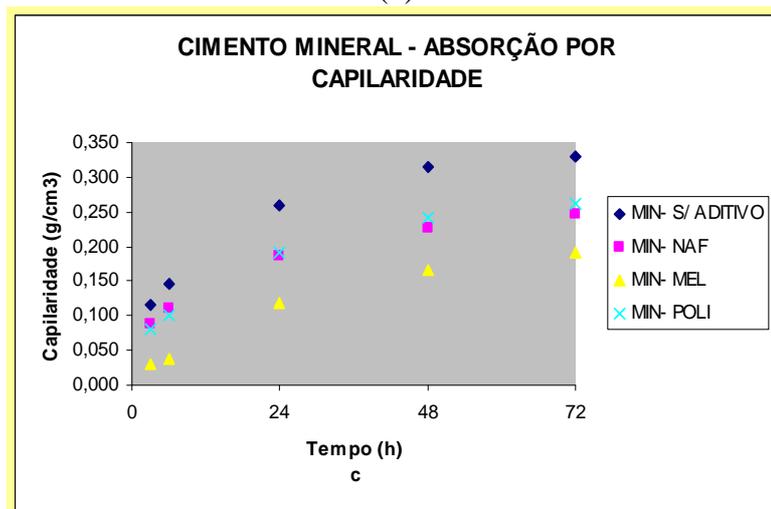
A variação das massas dos corpos-de-prova em função do tempo para os tipos de sulfato de cálcio expressa em percentual sobre o peso inicial está demonstrada na Figura 8.12.



(a)



(b)



(c)

Figura 8.12 - Desempenho dos dispersantes para cada tipo de sulfato de cálcio: (a) REF; (b) PUR; (c) MIN.

A partir da avaliação comparativa entre desempenhos de superplastificantes para formas diferentes de sulfato de cálcio para uma análise focada sobre cada cimento, observa-se que:

- Para as argamassas sem o uso dos superplastificantes apresentam que a evolução da absorção capilar é bem elevada em comparação às argamassas com uso do superplastificante.
- A absorção capilar medida ao final de 72 horas do traço com cimento Referência sem superplastificantes é inferior (na ordem de 10%) ao traço sem superplastificante do cimento Mineral e cimento Purac, respectivamente;
- A absorção capilar do cimento Purac superior ao demais cimentos, pode ser reflexo da maior quantidade C_2S . Composto químico com hidratação lenta, após 7 dias;
- Todos os traços com superplastificantes e $Ra/c=0,40$ obtiveram valores de absorção capilar inferiores aos traços sem o uso de aditivos, demonstrando assim, que tanto o superplastificante como a diminuição da Ra/c possuem influências direta na porosidade interna destas argamassas;
- A absorção capilar medida ao final de 72 horas do traço com cimento Purac com os superplastificantes é inferior (na ordem de 23%) aos traços com os superplastificante do cimento Mineral e cimento Referência, respectivamente. Fato muito importante, mas compreensível, já que as resistências mecânicas finais do cimento Purac tendem a serem maiores que os demais cimentos;
- A evolução da taxa de absorção de água por capilaridade para os traços sem o uso de superplastificantes se mostrou muito similar entre as três formas de sulfato de cálcio. Entretanto, o cimento Referência apresentou uma evolução menor da absorção capilar que o cimento gesso Mineral e gesso Purac.

A partir de uma análise estatística, a realização da ferramenta de análise “ANOVA”, fornece diferentes tipos de análise de variância, permitindo estatisticamente verificar se há influência do tipo de superplastificante e do tipo de sulfato de cálcio nos resultados obtidos experimentalmente.

Conforme o resultado da análise mostrado nas Tabelas 8.10, 8.11 e 8.12, observa-se que para hipótese $F1 \neq F_{critico}$, neste caso, $F1 > F_{critico}$, para “Linhas” e “Colunas”, confirma-se estatisticamente que, o tipo de sulfato de cálcio e o tipo de

superplastificante têm influência direta nos resultados obtidos em laboratório na determinação da absorção de água por capilaridade.

- **CIMENTO REFERÊNCIA**

ANOVA: Fator Duplo sem Repetição

Tabela 8.10 - Análise estatística do ensaio de absorção por capilaridade - REF.

ANOVA							
<i>Fonte da variação</i>	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	
Linhas	0,01098	3	0,003660122	65,60634	1,0298E-07	3,4903	
Colunas	0,09087	4	0,022717557	407,2039	1,06438E-	3,25916	
Erro	0,000669	12	5,57891E-05		12		
Total	0,10252	19					

- **CIMENTO GESSO PURAC**

ANOVA: Fator Duplo sem Repetição

Tabela 8.11 - Análise estatística do ensaio de absorção por capilaridade -PUR.

ANOVA							
<i>Fonte da variação</i>	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	
Linhas	0,047789	3	0,01593	112,9714	4,62E-09	3,4903	
Colunas	0,078621	4	0,019655	139,3932	6,01E-10	3,25916	
Erro	0,001692	12	0,000141				
Total	0,128102	19					

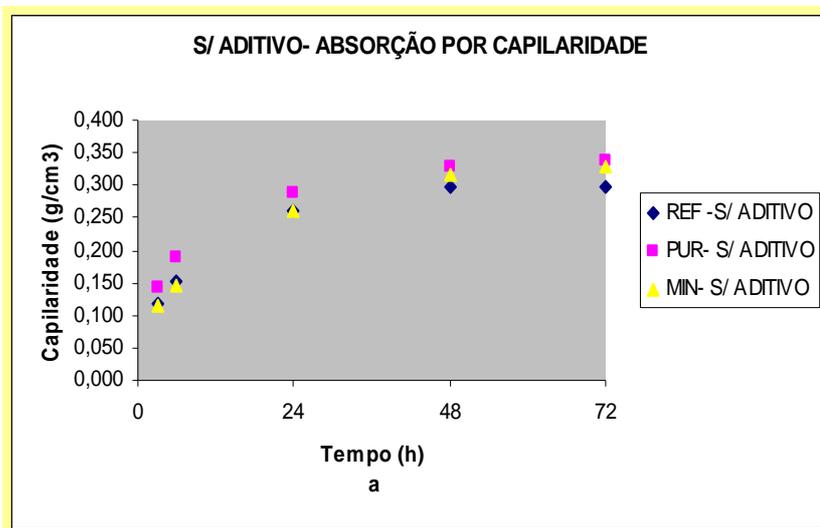
- **CIMENTO GESSO MINERAL**

ANOVA: Fator Duplo sem Repetição

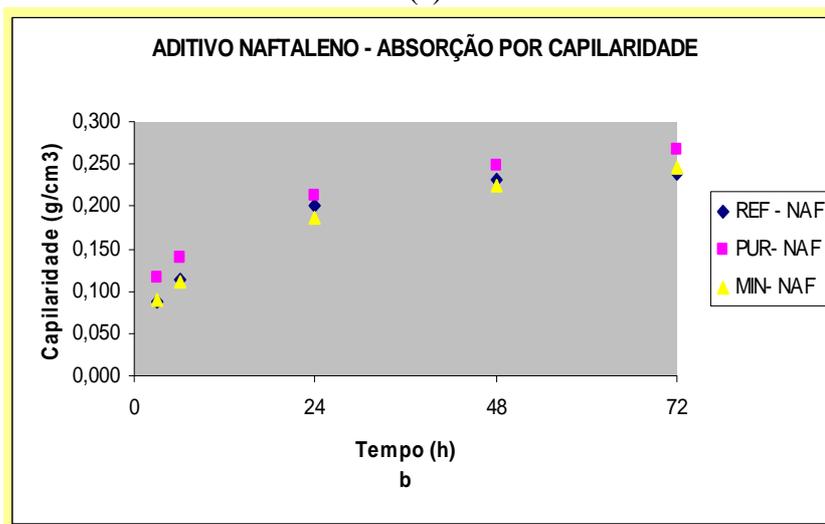
Tabela 8.12 - Análise estatística do ensaio de absorção por capilaridade - MIN.

ANOVA							
<i>Fonte da variação</i>	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	
Linhas	0,038992	3	0,012997	72,25096	5,97E-08	3,4903	
Colunas	0,103179	4	0,025795	143,3907	5,09E-10	3,25916	
Erro	0,002159	12	0,00018				
Total	0,144329	19					

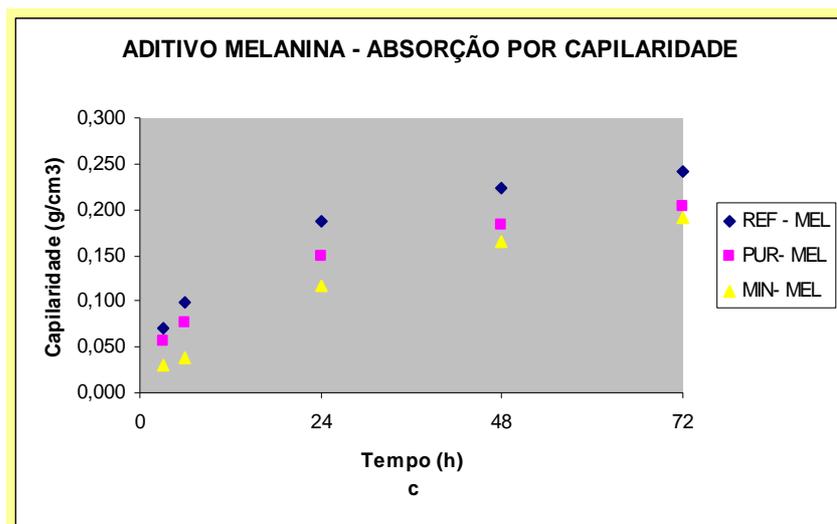
Invertendo a análise agora para um estudo sobre a influência dos superplastificantes, variação das massas dos corpos-de-prova em função do tempo para os tipos de sulfato de cálcio expressa em percentual sobre o peso inicial está demonstrada na Figura 8.13.



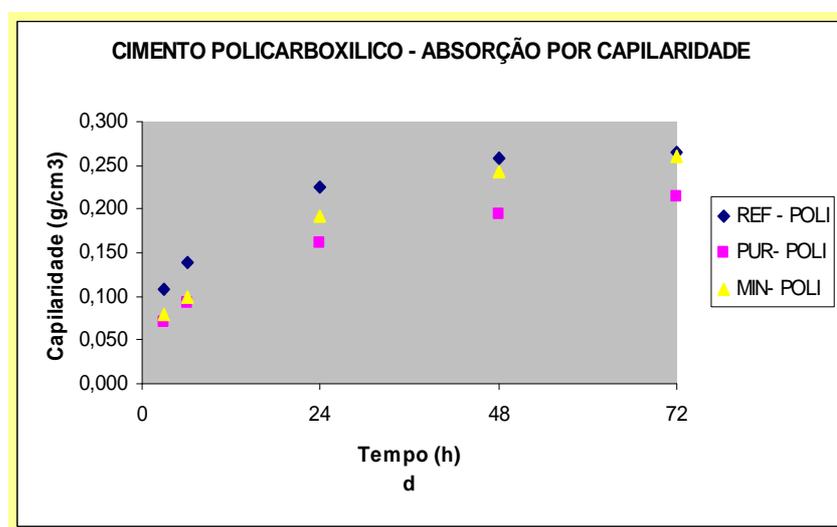
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 8.13 - Desempenho dos superplastificantes para cada tipo de sulfato de cálcio: (a) Sem aditivo: (b) Naftaleno: (b) Melanina: (d) Policarboxílico.

A partir da avaliação comparativa entre desempenhos de superplastificantes para formas diferentes de sulfato de cálcio, observa-se que:

- Para as argamassas com uso de superplastificantes de base melanina sulfonada, esta diferença chega a ser até 2 vezes maior que a absorção capilar dos traços sem aditivo. Esta comparação do desempenho vale para as três formas de sulfato de cálcio. O cimento **referência** foi o que apresentou a menor variação de massa durante o período de ensaio.
- A taxa de absorção capilar dos traços com o uso de superplastificantes não acompanharam as resistências mecânicas até os 28 dias dos seus

respectivos traços, sendo assim, a taxa de absorção capilar não diminui com o aumento das resistências mecânicas. Fato este compreensível, devido ao as amostras terem sido ensaiadas com 75 dias após moldagem dos CP's;

- Os superplastificantes de base melanina obtiveram a menor taxa de absorção capilar em relação aos demais superplastificantes para todos os cimentos;
- Os superplastificantes de base policarboxílica obtiveram a maior taxa de absorção capilar em relação aos demais superplastificantes para todos os cimentos;
- A variação da taxa de absorção capilar se mostrou mais visível entre todos os superplastificantes para os cimentos Purac e Mineral;
- Todos os traços ensaiados, sem e com superplastificantes, demonstraram que a taxa de absorção capilar têm um crescimento muito alto, na ordem de 75% a 85% do valor final nas 24 horas iniciais do ensaio de absorção de água por capilaridade. Com 48 horas após o início do ensaio, a taxa de absorção capilar já alcançou em média, 96% do valor final com 72 horas;
- A evolução da taxa de absorção de água por capilaridade para os traços com o uso de superplastificantes de base policarboxílico mostrou uma menor variação da taxa de absorção capilar para o cimento gesso purac, seguido do cimento gesso mineral e cimento referência. Fato este contrário aos demais exemplos e podendo ser explicado, por diversos fatores, tais como: tamanho dos poros, ar aprisionado e incorporado, moldagem dos CP's e etc..

Conforme o resultado da análise mostrado nas Tabelas 8.13, 8.14, 8.15 e 8.16, observa-se que para hipótese $F1 \neq F_{crítico}$, neste caso, $F1 > F_{crítico}$, para "Linhas" e "Colunas", confirma-se estatisticamente que, o tipo de superplastificante e o tipo de sulfato de cálcio têm influência direta nos resultados obtidos em laboratório na determinação da absorção de água por capilaridade. Mesma conclusão obtida na simulação anterior realizada, porém a seqüência de análise sobre os dados.

- **Traços Sem o uso de Superplastificantes**

ANOVA: Fator Duplo sem Repetição

Tabela 8.13 - Análise estatística da capilaridade – S/ Aditivo.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Linhas	0,002922	2	0,001460967	17,9637	0,001100064	4,458968
Colunas	0,095809	4	0,023952331	294,5121	1,02937E-08	3,837854
Erro	0,000651	8	8,13289E-05			
Total	0,099382	14				

- **Superplastificante Naftaleno Sulfonado**

ANOVA: Fator Duplo sem Repetição

Tabela 8.14 - Análise estatística da capilaridade - NAF.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Linhas	0,001847	2	0,000924	44,25606	4,72E-05	4,458968
Colunas	0,056175	4	0,014044	672,878	3,85E-10	3,837854
Erro	0,000167	8	2,09E-05			
Total	0,05819	14				

- **Superplastificante Melanina Sulfonado**

ANOVA: Fator Duplo sem Repetição

Tabela 8.15 - Análise estatística da capilaridade-MEL.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	SQ	Gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Linhas	0,007762	2	0,003881	62,77912	1,29E-05	4,458968
Colunas	0,060955	4	0,015239	246,4948	2,08E-08	3,837854
Erro	0,000495	8	6,18E-05			
Total	0,069212	14				

- **Superplastificante Policarboxílico**

ANOVA: Fator Duplo sem Repetição

Tabela 8.16 - Análise estatística da capilaridade - POLI.

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Linhas	0,006791	2	0,003396	29,38487	0,000206	4,458968
Colunas	0,062014	4	0,015503	134,1647	2,3E-07	3,837854
Erro	0,000924	8	0,000116			
Total	0,069729	14				

8.5 ENSAIO DE KANTRO OU MINIABATIMENTO – “MINI-SLUMP”

O método consiste na execução de um ensaio de abatimento com uma pequena quantidade de pasta de cimento para avaliar alterações de fluidez das pastas em relação ao tempo, ou seja, perda de abatimento em função do tempo de hidratação da pasta, utilizando um cone de abatimento conforme apresentado na Figura 8.14.

Esse método não é normalizado por nenhuma entidade certificadora, porém é um método válido devido aos significativos resultados obtidos nos ensaios, ajudando na escolha e manuseio dos aditivos químicos.

Em virtude da não normalização técnica desse ensaio, segue abaixo um breve relato do procedimento de ensaio.

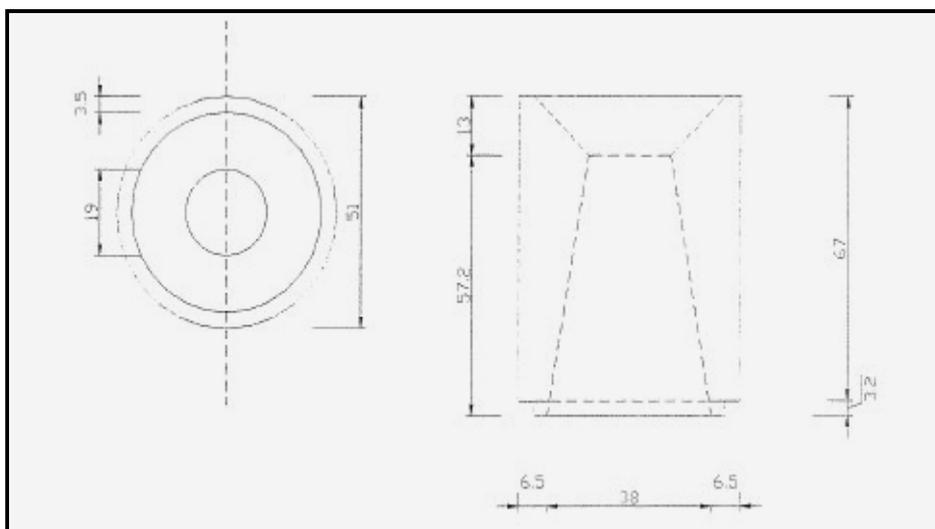


Figura 8.14 - Modelo esquemático do cone de “Kantro”.

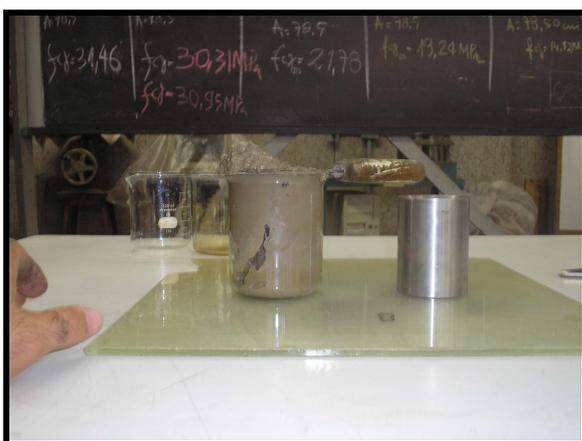
I. Configuração e Ensaio Experimental

Realizou-se a pesagem do aglomerante que será analisado em questão (300 gramas por amostra), bem como a dosagem da água (120 gramas por amostra). A relação água/cimento foi de 0,40, assim como o valor percentual da dosagem dos dispersantes químicos (1% em relação a massa de cimento – 1,0 ml/100 gramas de aglomerante).

As medidas do espalhamento são medidas nos tempos de: 10, 30, 45 e 60, 90 e 120 minutos após o início da mistura.

Os procedimentos adotados foram os descritos abaixo:

- pesar a quantidade de aditivo a ser utilizada em função do teor pré-estabelecido para análise e diluir o dispersante na água;
- colocar todo o material no recipiente para mistura e deixar bater durante 2 minutos em velocidade baixa;
- parar por 3 minutos enquanto é feita a raspagem do material aderido às bordas do recipiente;
- misturar por 2 minutos em velocidade alta;
- após a mistura, depositar o material em um becker de 150ml, cobrindo-o com filme tipo PVC para evitar evaporação da água;



(a)



(b)

Figuras 8.15 - Registro fotográfico do processo do ensaio de “Kantro”.

Antes de cada ensaio/leitura o material deve ser misturado manualmente com espátula por 1 minuto, à razão de 01 volta por segundo. Posicionar o minicone ao centro de uma placa de vidro, com nível cuidadosamente verificado. O minicone é

então preenchido até a marca definida, sendo erguido após aplicação de 10 golpes na parte superior, para acomodação da mistura.



Figura 8.16 - Registro fotográfico do processo do ensaio de “Kantro”.

O diâmetro da pasta espalhada é medido em duas direções perpendiculares, e é tomada a média dos valores é tomada. Em seguida a pasta deve ser colocada de volta ao becker com auxílio da espátula, e coberto novamente com filme tipo PVC de forma a evitar a evaporação da água.



(a)



(b)

Figura 8.17 - Registro fotográfico do processo do ensaio de “Kantro”.

II. Materiais e Equipamentos Utilizados

1. mini cone conforme Figura 8.14;
2. placa de vidro (1,0 m x 1,0 m);
3. cronômetro
4. paquímetro;
5. espátula e Becker de 250ml;

6. misturador Mecânico;

Foram utilizados os seguintes materiais e seu respectivo consumo, no qual podem ser vistos na Tabela 8.17.

Tabela 8.17 - Consumo dos materiais para o ensaio de Kantro.

Materiais	Quantidades (gramas)
Cimento Portland Modificado	300
Água	120
Dispersantes químicos	1% - 3 ml

III. Apresentação e Análise dos Resultados

Para a realização do ensaio, determinou-se que a relação água/cimento é de 0,40 e as condições laboratoriais foram de: temperatura – $(24 \pm 4)^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa do ar aproximadamente em $\approx 50\%$.

A Figura 8.18 apresenta teoricamente os resultados esperados sobre o modelo gráfico para condições tipicamente compatíveis e incompatíveis, ou seja, um modelo de desempenho para comparação dos resultados.

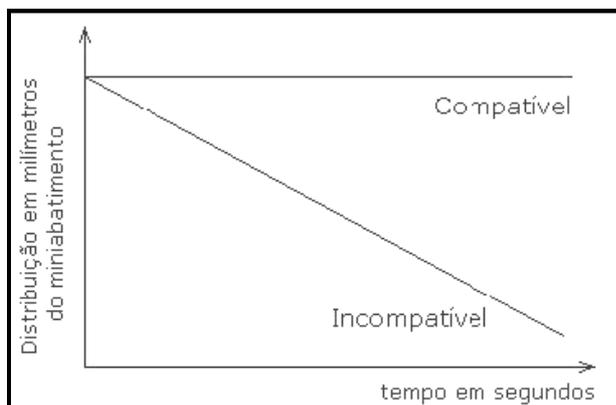


Figura 8.18 - Modelo teórico para análise da compatibilidade de um dispersante.

Na Tabela 8.18 são observados os valores dos espalhamentos médios obtidos no ensaio ao longo de um período de até 120 min.

Tabela 8.18 - Espalhamento médio (mm) em função do tempo (min).

Cone de Kantro	Médias dos Espalhamentos (mm)					
	10	30	45	60	90	120
1	48,55	46,60	46,78	45,28	41,55	41,18
2	133,48	123,85	121,63	101,48	93,75	92,50
3	113,85	111,83	103,00	95,50	87,80	87,80
4	127,35	127,13	118,88	112,03	101,60	88,45
5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	48,95	44,35	45,25	47,50	42,20	42,15
7	99,48	94,75	91,40	81,70	76,18	69,03
8	100,98	96,78	89,30	82,60	77,60	72,60
9	107,60	103,45	94,53	88,55	79,35	73,00
10	127,03	125,45	124,63	119,50	108,80	97,23
11	124,15	122,10	111,18	111,10	93,05	81,95
12	134,23	144,40	143,53	130,05	112,90	102,31

O critério para verificação da compatibilidade entre um dispersante químico e um dado cimento Portland pelo o método de “Kantro” é através da perda de plasticidade em função do tempo da hidratação da pasta.

Amostras ensaiadas que apresentarem alta taxa de perda de abatimento em função do tempo são consideradas amostras ineficientes ou incompatíveis para continuação do projeto de mistura. Há também como comparar, o desempenho entre bases químicas diferentes dos dispersantes químicos, neste caso específico, os superplastificantes, ao analisar a área de espalhamento da pasta em função do tempo de hidratação.

Não foi possível a realização do ensaio de “Kantro” no cimento - gesso **purac** sem o uso de superplastificante devido a pouca plasticidade conseguida da pasta, sendo então, desconsiderada esta amostra.

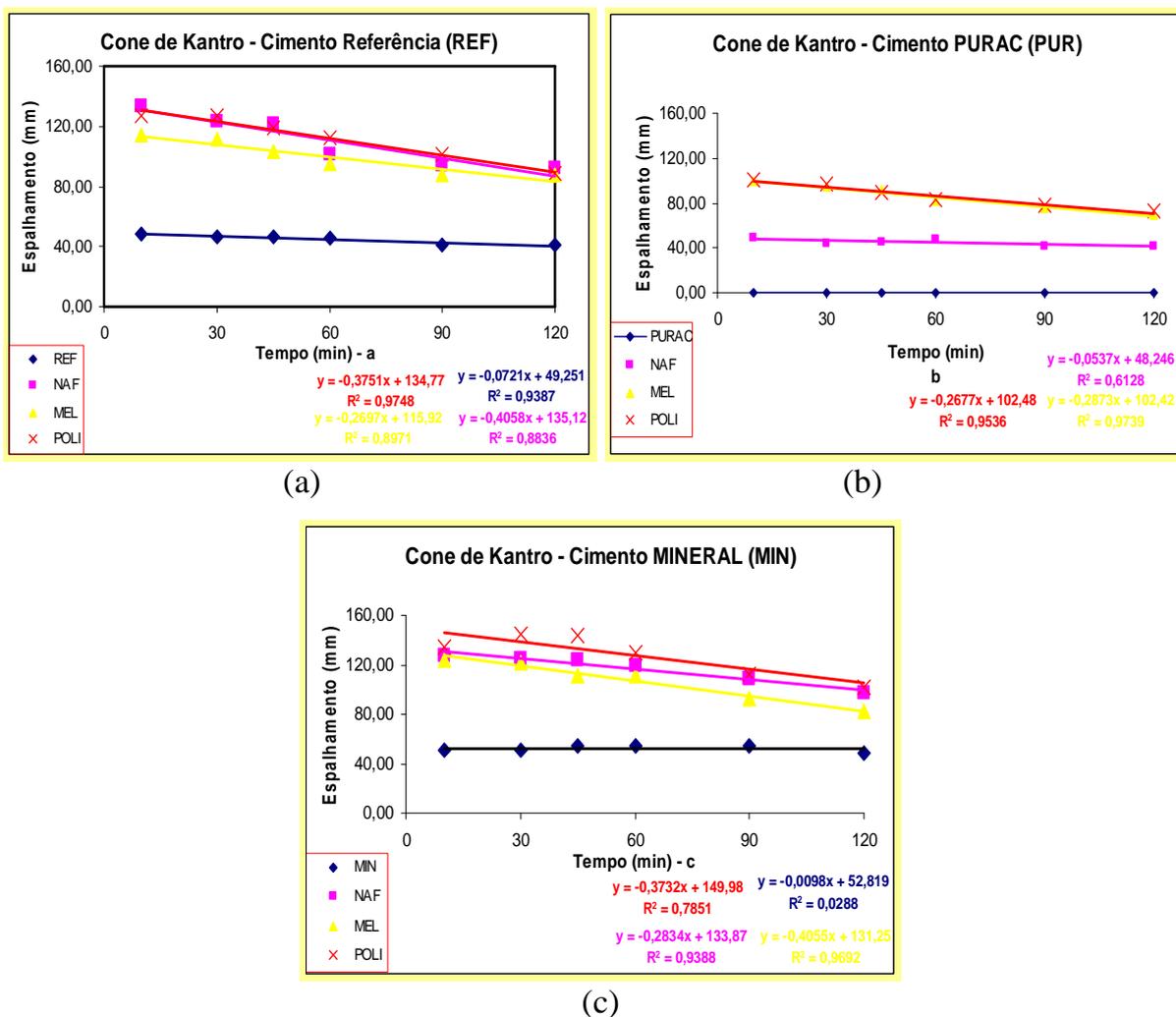


Figura 8.19 - Desempenho dos superplastificantes para cada sulfato de cálcio: (a) REF; (b) PUR; (c) MIN.

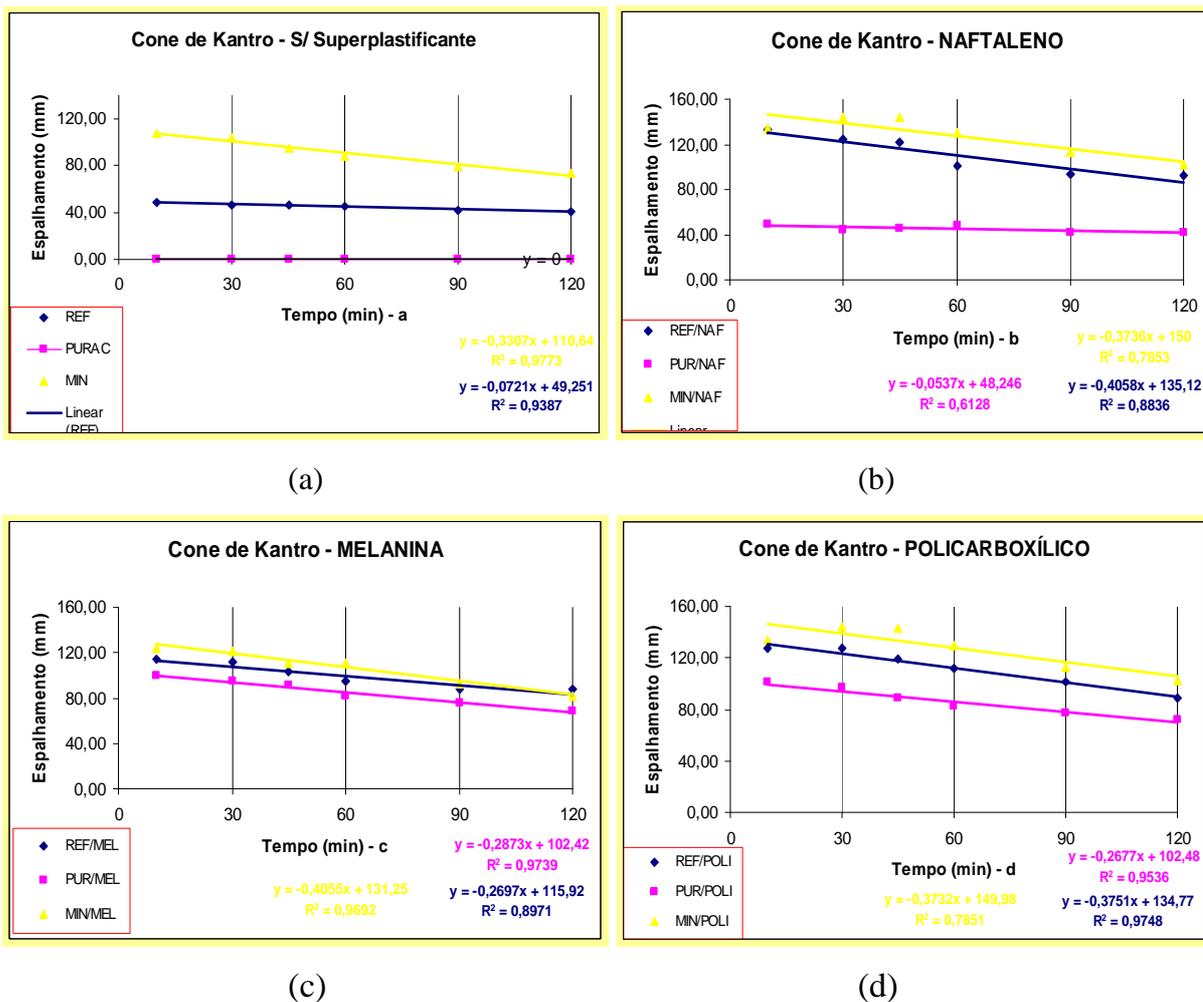


Figura 8.20 - Influência do sulfato de cálcio e do tipo de superplastificante na plasticidade.

Nas Figuras 8.19 e 8.20, são vistos os desempenhos de cada cimento Portland modificado com o uso dos superplastificantes. Analisando-se os resultados obtidos com o método de “Kantro”, foi possível observar que, o cimento Portland com gesso **mineral** obteve maior plasticidade, isto é, maior diâmetro de espalhamento, para uma ordem de até 50%, em função do tempo de hidratação, que o cimento **referência** e cimento com gesso **purac**, respectivamente sem o uso de superplastificante.

A partir da avaliação comparativa entre desempenhos de superplastificantes para formas diferentes de sulfato de cálcio, observa-se que:

- Primeiramente, este ensaio não há a presença de agregados. Fator muito importante na análise da viscosidade, consistência e plasticidade;
- O cimento Mineral demonstrou obter uma argamassa com plasticidade ao longo do tempo superior ao cimento Referência e o cimento Purac,

respectivamente;

- Os superplastificantes de base naftaleno obtiveram uma interação muito grande com as partículas do aglomerante hidráulico do cimento Referência e Mineral, porém houve uma forte interação do superplastificante com o gesso Purac, fato este pode ser explicado, pelo o consumo maior de aditivos devido a maior quantidade de C3A;
- Pela a quantidade superior de C3A no cimento Purac, quantidades menores de moléculas dos superplastificantes foram usadas na dispersão dos outros compostos químicos, reduzindo a plasticidade da pasta. Fato este que, no cimento Purac, plasticidade foi menor em relação aos demais cimento para todos os superplastificantes;
- Em nenhuma das amostras ensaiadas houve perda excessiva de plasticidade ao longo de duas horas de duração do ensaio. Há sim, uma perda natural, causada pelo o início da hidratação das partículas de cimento;
- Apenas para a amostra de cimento Purac sem o uso de superplastificante houve uma forte interação do sulfato de cálcio com C3A na formação da etringita, fato este perceptível, pela pouca plasticidade da pasta de cimento devido ao aceleração da pega da pasta;
- O superplastificante de base melanina tiveram desempenho insatisfatório quando adicionado ao cimento Purac;
- Os superplastificantes de base éter policarboxílico obtiveram maior média de diâmetro de espalhamento em função do tempo de hidratação das pastas ensaiadas que os demais superplastificantes, seguidos pela base naftaleno sulfonado e base melanina sulfonada, sendo observado este comportamento similar para os três tipos de sulfato de cálcio.

Nenhuma amostra obteve uma alta taxa de perda de abatimento em função do tempo. A perda do abatimento observada em função do tempo já era esperada. Entretanto as amostras ensaiadas com o cimento – **gesso purac** demonstraram ser ineficientes, pois os desempenhos observados nos resultados obtidos não foram expressivos.

A partir de uma análise estatística, a realização da ferramenta de análise “**ANOVA**”, fornece diferentes tipos de análise de variância, permitindo estatisticamente verificar se há influência do tipo de superplastificante e do tipo de

sulfato de cálcio nos resultados obtidos experimentalmente.

Conforme o resultado da análise mostrado na Tabela 8.19, observa-se que para hipótese $F_1 \neq F_{\text{critico}}$, neste caso, $F_1 > F_{\text{critico}}$, para “Linhas” e “Colunas”, confirma-se estatisticamente que, o tipo de superplastificante e o tipo de sulfato de cálcio têm influência direta nos resultados obtidos em laboratório para perda de abatimento em função do tempo de hidratação das pastas.

ANOVA: Fator Duplo sem Repetição

Tabela 8.19 - nálise estatística sobre o ensaio de cone de “Kantro”.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Linhas	92916	11	8446,909	192,3164	9,98E-40	1,967546
Colunas	6733,056	5	1346,611	30,65919	9,31E-15	2,382826
Erro	2415,707	55	43,92195			
Total	102064,8	71				

8.6 DETERMINAÇÃO DO AR INCORPORADO E DA MASSA ESPECÍFICA PELO MÉTODO GRAVIMÉTRICO

Este método é prescrito pela **NBR 9833/97**, a qual prescreve o método de determinação da massa específica e do teor de ar incorporado do concreto fresco, pelo processo gravimétrico.

O ar aprisionado no concreto é resultado de uma consolidação incompleta durante a etapa de lançamento, podendo variar de 0,6 a 2,5% sob condições normais (sem adição de agentes incorporadores de ar) e atingindo valores maiores para concretos fibrosos. Sua presença é indesejável e inevitável, uma vez que pode afetar as propriedades mecânicas do concreto no estado endurecido. Assim, a quantidade de ar incorporada à mistura deverá ser a menor possível para não comprometer a resistência à compressão e a durabilidade do concreto.

A razão pela realização deste ensaio é devida à possibilidade de influência nos valores obtidos nos ensaios sobre parâmetros pré-estabelecidos dentro do proposto do programa experimental, quando comparados a amostras sem o uso de dispersantes de alto desempenho.

Há pouca revisão bibliográfica sobre a influência do tipo de superplastificante na introdução de ar incorporado em concretos e argamassas, entretanto é sabido que:

- a presença de superplastificantes (dependendo da base química) tende a aumentar ligeiramente o teor de ar aprisionado em concretos. Este fato pode, refletir em perda de pequena expressividade na resistência à compressão dos concretos e argamassas;
- a presença de superplastificantes aumenta a dispersão das partículas de cimento floculadas e, sendo assim, diminui a permeabilidade dos concretos e argamassas. Conseqüentemente, o valor da massa específica tende a aumentar, ou seja, o concreto e argamassa tendem a ficar mais densos e com menos ar incorporado.

I. Configuração e Ensaio Experimental

Primeiramente, coleta-se a amostra a ser ensaiada conforme a **NBR 5750/92**. Coloca-se a amostra no recipiente ou numa forma metálica, sempre em camadas de alturas aproximadamente iguais. É necessária a aferição do recipiente através do seguinte procedimento prescrito na **NBR 9833/97**:

- a) Pesa-se o recipiente seco, assim como uma placa de vidro que também deve estar seca. Estas pesagens devem ser efetuadas com aproximação de $\pm 0,2\%$ das massas a determinar;
- b) enche-se o recipiente com água à temperatura de $22 \pm 10^\circ\text{C}$ e cobri-lo com a placa de vidro plana de modo que não fiquem bolhas de ar;
- c) enxuga-se cuidadosamente as superfícies externas do recipiente e determina-se a massa do conjunto;
- d) esvazia-se o recipiente e seca-o em estufa;
- e) a capacidade do recipiente, expressa em dm^3 , é dada pelo quociente da diferença das massas determinadas, expressas em quilogramas (kg), pelo valor da massa específica da água, considerado igual a $1,0 \text{ kg/dm}^3$, na faixa de variação de temperatura de $22 \pm 10^\circ\text{C}$.

II. Materiais e Equipamentos Utilizados

Os detalhes dos equipamentos utilizados nesse ensaio estão descritos na norma **NBR 9833/97**.

Os materiais utilizados são:

1. balança hidrostática com precisão de leitura de $\pm 0,5\%$ das massas a determinar;
2. haste de adensamento de seção circular;
3. régua metálica;
4. recipientes para medida. Forma cilíndrica metálica 5 x 10 cm.

III. Apresentação dos Resultados

Para o cálculo da massa específica (Y_{cf}) da amostra de argamassa, expressa em kg/dm^3 (com aproximação de $0,001 \text{ kg/dm}^3$), é necessário dividir a massa da argamassa ou concreto no recipiente pelo seu volume. O resultado deve ser a média de pelo menos duas determinações.

Para cálculo do teor de ar incorporado ou ar aprisionado ao concreto fresco ou argamassa fresca, expresso em porcentagem (%), com aproximação de 0,1%, através da seguinte expressão:

$$\text{Teor de Ar Incorporado (\%)} = \left(1 - \frac{Y_{cf}}{Y_{ca}} \right) \times 100 \quad \therefore \text{Equação 2}$$

Onde:

Y_{ca} = massa específica do concreto fresco, expressa em kg/dm^3 , com aproximação de $0,001 \text{ kg/dm}^3$, sem considerar o volume de ar aprisionado ou incorporado, calculada pela expressão:

$$Y_{ca} = Y_{ca} = \frac{M_c + M_m + M_g + M_a}{\frac{M_c}{Y_c} + \frac{M_m}{Y_m} + \frac{M_g}{Y_g} + M_a} \quad \therefore \text{Equação 3}$$

M_c = massa de cimento, em gramas;

M_m = massa de agregado miúdo seco, em gramas;

M_g = massa de agregado graúdo seco, em gramas;

M_a = massa de água, em gramas;

γ_c = massa específica do cimento (g/cm^3), determinada conforme a NBR 6774;

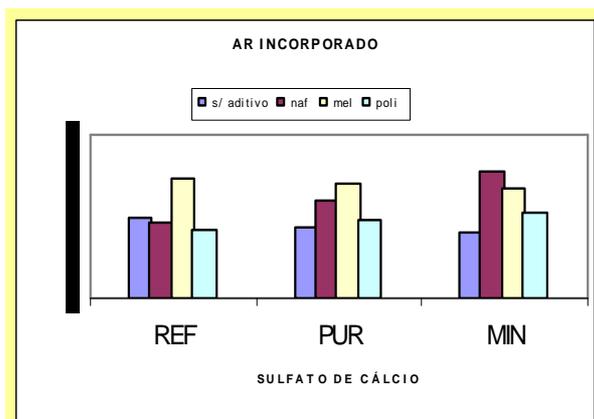
γ_m = massa específica do agregado miúdo (g/cm^3), determinada conforme ASTM-C-128;

γ_g = massa específica do agregado graúdo (g/cm^3), determinada conforme ASTM-C-127;

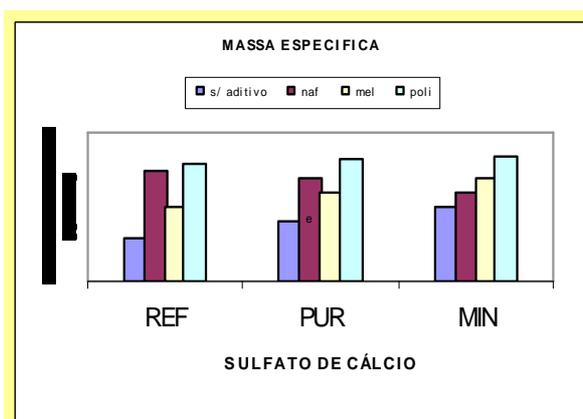
Os resultados obtidos, em percentuais de volume, estão na Tabela 8.20.

Tabela 8.20 - Valores da massa específica e teor de ar incorporado.

Traços	Massa Específica				Ar Incorporado (%)	
	1	2	3	Média	Yca (g/cm^3)	Ar Incorporado (%)
	Ycf (g/cm^3)					
1	2,249	2,219	2,175	2,214	2,271	2,47%
2	2,256	2,258	2,295	2,270	2,324	2,33%
3	2,230	2,264	2,224	2,240	2,324	3,63%
4	2,265	2,298	2,261	2,275	2,324	2,11%
5	2,238	2,243	2,206	2,229	2,279	2,19%
6	2,253	2,279	2,257	2,263	2,333	2,98%
7	2,237	2,221	2,296	2,251	2,333	3,49%
8	2,240	2,309	2,284	2,278	2,333	2,36%
9	2,233	2,230	2,258	2,240	2,287	2,04%
10	2,253	2,276	2,223	2,251	2,341	3,87%
11	2,281	2,234	2,275	2,264	2,341	3,33%
12	2,253	2,307	2,281	2,280	2,341	2,61%



(a)



(b)

Figuras 8.21 - Comportamento do ar Incorporado e massa específica para as diferentes formas de sulfato de cálcio com o uso do superplastificantes.

Primeiramente, os traços 1, 5 e 9 (traços sem o uso de superplastificantes) foram realizados com $Ra/c= 0,48$, já os demais traços, foram realizados com $Ra/c= 0,40$, seguindo a mesma linha de raciocínio exposta no início deste capítulo.

A partir da avaliação comparativa entre desempenhos de superplastificantes para formas diferentes de sulfato de cálcio, observa-se que:

- Os traços sem o uso de superplastificantes obtiveram menores porcentagens de incorporação de ar em relação aos traços com uso de superplastificantes. Portanto, é mostrado que os superplastificantes geram um aumento na incorporação de ar das argamassas;
- O cimento Mineral obteve menor incorporação de ar frente aos cimentos Purac e Referência, respectivamente;
- Quando maior a densidade menor será a incorporação de ar das argamassas. Esta afirmação é válida para os traços sem a adição de superplastificantes. Já com a adição dos superplastificantes esta afirmação não é válida, já que, os superplastificantes podem ter compostos químicos em sua composição que incorporem ar a mistura;
- Os superplastificantes policarboxílico tendem a não incorporar ar, ou quando sim, de maneira não significativa para as formas de sulfato de cálcio estabelecidas nesta pesquisa;
- Os superplastificantes de base melanina demonstraram que incorporam de maneira significativa, seja para qualquer forma de sulfato de cálcio ensaiada nesta pesquisa. O aumento de ar incorporado para estes superplastificantes foi mais notável para o cimento Referência, seguidos do Purac e Mineral, respectivamente;
- Os superplastificantes de base naftaleno incorporam muito ar quando foram ensaiados com o gesso Mineral.

A introdução dos superplastificantes acarretou, em todos as respectivas argamassas, um acréscimo de até 65% no teor de ar, para os casos dos superplastificantes de base química naftaleno sulfonado. Este acréscimo refletiu tanto na massa específica, num percentual similar, como na resistência à compressão axial das argamassas, de maneira não muito correlativa. Entretanto, as argamassas com superplastificantes foram as que apresentaram maior massa

específica e maior valor para a resistência a compressão axial.

A partir de uma análise estatística, a realização da ferramenta de análise “ANOVA”, fornece diferentes tipos de análise de variância, permitindo estatisticamente verificar se há influência do tipo de superplastificante e do tipo de sulfato de cálcio nos resultados obtidos experimentalmente.

Para a incorporação de ar obtidas nas argamassas, conforme os resultados da análise mostrados na Tabela 8.21, observa-se que para hipótese $F1 \neq F_{\text{critico}}$, neste caso, $F1 > F_{\text{critico}}$, para “Linhas” e “Colunas”, confirma-se estatisticamente que o tipo de superplastificante e o tipo de sulfato de cálcio têm influência direta nos resultados obtidos em laboratório para a perda de abatimento em função do tempo de hidratação das pastas.

Já para o valor de massa específica obtidas nas argamassas, conforme os resultados da análise mostrados na Tabela 8.22, observa-se que para a hipótese $F1 \neq F_{\text{critico}}$, neste caso, $F1 > F_{\text{critico}}$, para “Linhas” e “Colunas”, confirma-se estatisticamente que o tipo de superplastificante e o tipo de sulfato de cálcio têm influência direta nos resultados obtidos em laboratório para perda de abatimento em função do tempo de hidratação das pastas, num risco de 70%.

Porém é sabido que existe uma influência do superplastificante na massa específica das argamassas, de acordo com a literatura técnica do assunto.[1][3][7][8][9][31][32][33][36]

- **AR INCORPORADO (%)**

ANOVA: Fator Duplo sem Repetição

Tabela 8.21 - Análise estatística sobre o teor de ar incorporado.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Linhas	0,000313	3	0,000104	5,039214	0,04448	0,493189
Colunas	2,18E-05	2	1,09E-05	0,525682	0,616076	0,378743
Erro	0,000124	6	2,07E-05			
Total	0,000459	11				

- **MASSA ESPECÍFICA (g/cm³)**

ANOVA: Fator Duplo sem Repetição

Tabela 8.22 - Análise estatística sobre a massa específica.

ANOVA <i>Fonte da variação</i>	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Linhas	0,003085	3	0,001028	12,10545	0,005894	0,493189
Colunas	5,3E-05	2	2,65E-05	0,311979	0,743192	0,378743
Erro	0,00051	6	8,49E-05			
Total	0,003647	11				

8.7 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA NORMAL – “FLOW TABLE”

Este método é prescrito pela **NBR 7215/96 - Anexo B**, no qual prescreve a metodologia para determinação do índice de consistência normal.

A razão da escolha no uso deste ensaio é devido aos resultados expressarem um valor numérico de consistência da pasta. Além de que, há a possibilidade de averiguar características visuais de desagregação e plasticidade da pasta.

A consistência foi definida pelo ACI como “a relativa mobilidade ou facilidade de um concreto ou argamassa escoar”. Numa conclusão mais objetiva, Ritchie (1962) definiu que a consistência de um concreto ou argamassa depende de duas propriedades: a compacidade (trabalho necessário à completa compactação) e a mobilidade (ângulo de atrito interno, coesão e viscosidade). (BAUER).

Sabe-se que o índice de consistência normal depende de vários fatores, tais como a relação água/cimento, teor de argamassa, o tipo de agregados, granulometria, forma, teor de finos, presença de aditivos, etc.. Depende ainda, do procedimento de mistura, da temperatura, da umidade relativa do ar, etc..

Outro tópico importante, é que a trabalhabilidade de um concreto ou argamassa está diretamente relacionada à manutenção da estabilidade da estrutura, com a segregação controlada. A segregação excessiva, separação dos materiais constituintes da mistura, impede a obtenção de uma argamassa ou concreto com características de uniformidade razoáveis.

É importante lembrar que não foi possível obter na bibliografia um valor máximo para o índice de consistência normal, sendo assim, pela experiência do autor no assunto, definiu-se que valores médios acima de 215 cm de diâmetro

devem ser desconsiderados, pois se acredita que tenha afetado significativamente a mobilidade das argamassas ensaiadas, acarretando numa excessiva segregação das argamassas.

I. Configuração e Ensaio Experimental

As argamassas foram preparadas de acordo com a **NBR 7215/96** e a moldagem num molde rígido troncônico iniciou-se imediatamente após a preparação das argamassas em três camadas (aplicando 15, 10 e 5 golpes uniformemente distribuídos) de mesma altura com soquete de metal.

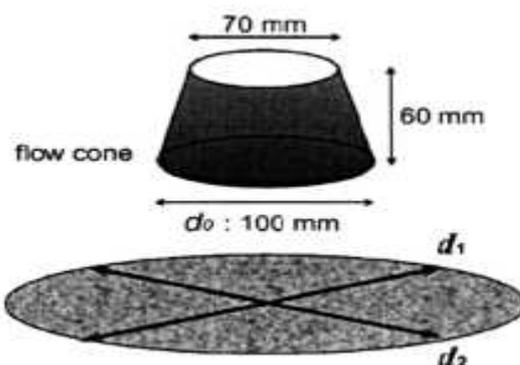


Figura 8.22 - Modelo Esquemático do Flow Table.



(a)



(b)

Figura 8.23 - Registro fotográfico do processo do ensaio para determinação do índice de consistência normal.

II. Materiais e Equipamentos Utilizados

Os equipamentos e as dimensões são definidos e demonstrados esquematicamente por norma.

A mesa de metal possui uma haste fixada em seu centro, a qual por uma guia conveniente, recebe um excêntrico movimento vertical ascendente de $(12,5 \pm 0,2)$ mm de curso, e desta altura cai.

Os materiais utilizados foram:

1. balança hidrostática com precisão de leitura de $\pm 0,5\%$ das massas a determinar;
2. haste de adensamento de seção circular;
3. régua Metálica;
4. recipientes para medida.
5. cronômetro
6. paquímetro
7. misturador mecânico;
8. soquete de Metal
9. molde rígido troncônico
10. mesa de metal horizontal lisa e plana.



(a)



(b)

Figura 8.24 - Registro fotográfico do processo do ensaio para determinação do índice de consistência normal da pasta.

III. Apresentação dos Resultados

Para determinação do índice de consistência normal da argamassa, faz necessária a medição da medida do diâmetro da base do tronco de cone, após o abatimento realizado por uma seqüência de 30 golpes num período de 30s.

A medida do diâmetro é expressa em milímetros (mm) é realizada através de um paquímetro.

O índice de consistência da argamassa é a média aritmética de dois diâmetros ortogonais. O ensaio deve ser repetido sempre que houver uma diferença de diâmetros ortogonais superior a 5,0 mm.

Tabela 8.23 - Resultados do Índice de consistência normal - I_c .

Traços	Índice de Consistência Normal - I_c		
	Medida 01	Medida 02	Média Arit. (mm)
1	169,80	168,35	169,08
2	137,75	137,60	137,68
3	152,45	149,60	151,03
4	148,10	146,60	147,35
5	154,15	153,55	153,85
6	137,15	136,90	137,03
7	140,40	137,50	138,95
8	141,00	138,00	139,50
9	170,60	166,90	168,75
10	157,90	155,70	156,80
11	151,10	149,90	150,50
12	163,30	162,80	163,05

Primeiramente, há de mencionar que os traços 1,5 e 9 foram realizados com relação água/cimento $R_{a/c}= 0,48$; os demais traços foram com $R_{a/c}= 0,40$, seguindo, a mesma linha de raciocínio do ensaio para determinação da resistência à compressão axial.

A partir da avaliação comparativa entre desempenhos de superplastificantes para formas diferentes de sulfato de cálcio, observa-se que:

- Os traços com $R_{a/c}= 0,48$, demonstraram ter consistência superior aos demais que tiveram uma redução da $R_{a/c}= 0,40$ mais a adição de 1,0% de superplastificante;

- Os traços com $Ra/c= 0,40$ ou com a adição de superplastificantes, demonstraram visualmente serem mais coesos;
- O cimento Mineral demonstrou obter uma argamassa com consistência inicial similar ao cimento Referência, seguido pelo o cimento Purac;
- Os superplastificantes de base policarboxílica aumentam notadamente a viscosidade das argamassas, exceto para com o sulfato de cálcio Purac;
- Através da análise sobre a influência dos superplastificantes na consistência sobre traços (traços com $Ra/c= 0,40$ e aditivo em 1,0%) com o cimento Portland referência, que o aditivo de base naftaleno obteve melhor desempenho no índice de consistência da argamassa, seguido do aditivo de base policarboxílico e aditivo de base melanina, respectivamente;
- Através da análise sobre a influência dos superplastificantes na consistência sobre traços (traços com $Ra/c= 0,40$ e aditivo em 1,0%) com o cimento Portland com gesso Mineral, que o aditivo de base policarboxílica obteve melhor desempenho no índice de consistência da argamassa, seguido do aditivo de base melanina e aditivo de base naftaleno, respectivamente;
- A consistência obtida pelo os superplastificantes de base naftaleno foram similares ou até superiores, aos superplastificantes de base policarboxílico, apesar de a plasticidade (verificado visualmente) ser mais notada nestes aditivos.

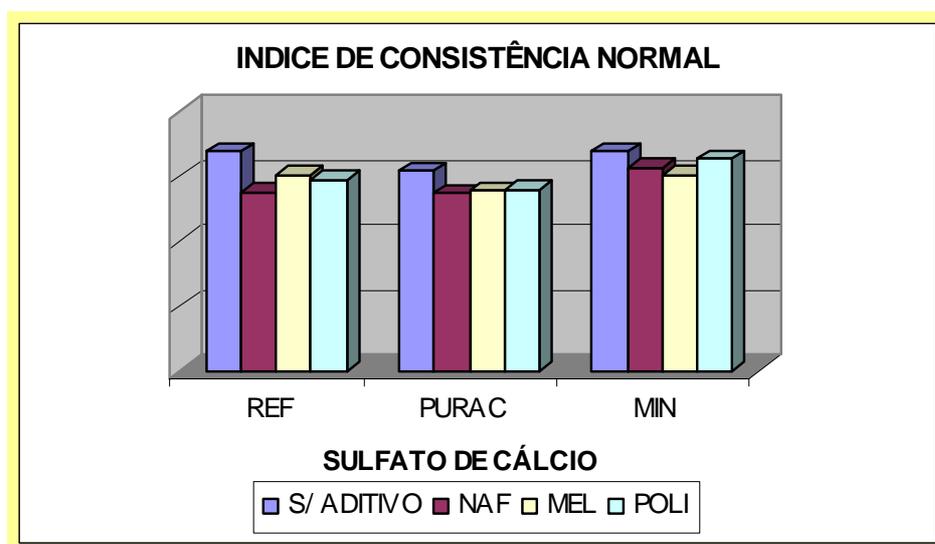


Figura 8.25 - Apresentação gráfica dos valores dos índices de consistência normal.

A partir de uma análise estatística, a realização da ferramenta de análise “ANOVA”, fornece diferentes tipos de análise de variância, permitindo estatisticamente verificar se há influência do tipo de superplastificante e do tipo de sulfato de cálcio nos resultados obtidos experimentalmente.

Conforme o resultado da análise mostrado na Tabela 8.24, observa-se que para hipótese $F_1 \neq F_{\text{crítico}}$, neste caso, $F_1 > F_{\text{crítico}}$, para “Linhas” e “Colunas”, conclui-se estatisticamente que, o tipo de superplastificante e o tipo de sulfato de cálcio têm influência direta nos resultados obtidos em laboratório para o índice de consistência normal.

ANOVA: Fator Duplo sem Repetição

Tabela 8.24 - Análise estatística sobre o índice de consistência normal.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	707,9635	3	235,987847	8,0567754	0,015866	4,757055
Colunas	608,7076	2	304,353802	10,3908326	0,011245	5,143249
Erro	175,7436	6	29,2906076			
Total	1492,415	11				

8.8 MODELO ESTATÍSTICO DO TESTE PARA ESTIMATIVA DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL

Com base nos valores obtidos da resistência à compressão axial das argamassas, utilizou-se a ferramenta de análise Regressão, executando uma análise de regressão linear pelo método de “quadrados mínimos” na correlação destes dados com os resultados obtidos do ensaio para determinação do Ar Incorporado e do Índice de Consistência Normal. Em seguida, usaram-se estes resultados da regressão para estimar ou prever o desempenho das argamassas ainda não ensaiadas no ensaio de resistência à compressão axial.

Ao analisar os valores obtidos na Tabela 8.25, verificou-se que em alguns traços houve significativas variações entre o valor real e o valor estimado. Entretanto, é importante dizer que, o número de amostragem é insuficiente e que numa análise estatística anterior já foi já identificado em vários traços alterações decorrentes de influências de parâmetros, e estes, podem ter afetado esta estimativa.

Tabela 8.25 - Estimativa estatística para valores de resistência a compressão axial.

ESTIMATIVA DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO AXIAL								
	Fc03	Fc07	Fc28	AR	FLOW	Fc03	Fc07	Fc28
1	33,73	36,63	48,68	0,035	169,075	38,38	40,86	50,50
5	30,94	30,65	38,22	0,044	153,850	33,98	39,37	45,09
9	33,21	38,00	42,04	0,037	168,750	37,76	40,45	49,74
2	47,51	47,92	55,99	0,023	137,675	43,45	47,77	56,51
6	40,50	43,05	48,95	0,030	137,025	40,47	45,73	52,89
10	41,74	44,23	49,69	0,053	156,800	30,08	36,31	40,37
3	30,38	44,81	52,00	0,038	151,025	36,72	41,60	48,41
7	30,72	42,07	46,81	0,027	138,950	41,87	46,51	54,60
11	38,35	42,94	50,92	0,033	150,500	39,14	43,36	51,33
4	52,06	45,35	66,80	0,023	147,350	43,96	47,10	57,18
8	41,20	51,96	55,23	0,031	139,500	40,13	45,23	52,49
12	51,43	53,44	63,29	0,019	163,050	45,82	46,75	59,51

Os valores obtidos dos resíduos padrão da análise de Regressão estão dentro do intervalo de (-2 a 2) da Figura 8.25, levando a considerar que a análise estatística esta correta.

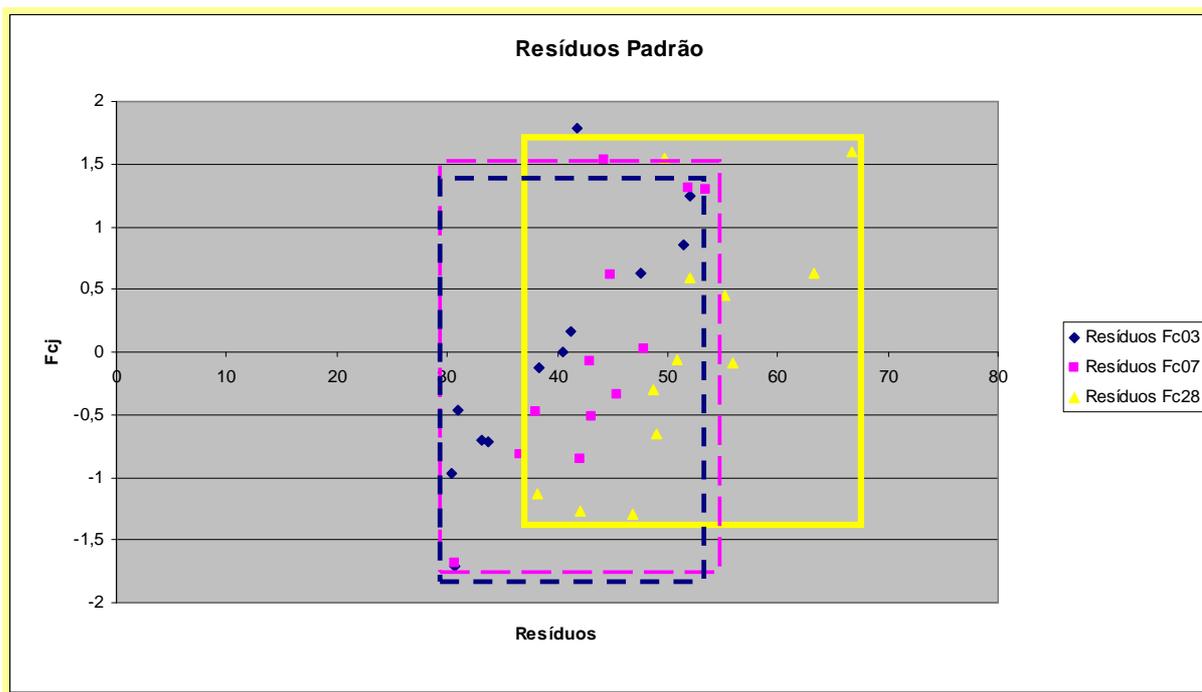


Figura 8.26 - Apresentação gráfica da variação dos resíduos para as idades de 03, 07 e 28 dias.

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta dissertação teve como objetivo analisar experimentalmente a compatibilidade física entre superplastificantes de base químicas diferentes e cimentos Portland como formas de sulfato de cálcio distintas.

Esta compatibilidade físico-química é alterada primeiramente pela reatividade do sulfato de cálcio usado como regulador de pega do cimento Portland na interação com o C_3A , influenciando diretamente o comportamento reológico e físico da mistura, e imediatamente após, pela a interação física e química das moléculas dos superplastificantes com o composto químico C_3A e os sulfatos presentes durante o processo de hidratação. Em seguida, durante o estado endurecido das argamassas ensaiadas.

Na presente dissertação foram realizados ensaios físicos experimentais que permitem a verificação da influência tanto da forma do sulfato de cálcio como do tipo de superplastificante, no comportamento das argamassas no estado fresco e endurecido.

O programa experimental foi focado na realização de ensaios com um tipo de cimento Portland CPV ARI PLUS, alterando somente o tipo de sulfato de cálcio e mantendo os quantitativos dos compostos químicos próximos do cimento usado como referência (cimento este comercializado o mercado nacional). Servindo-se como parâmetro para os resultados obtidos em relação às outras formas de sulfato de cálcio. Ensaios estes foram realizados sem o uso de superplastificantes.

Posteriormente foram incorporados ao programa experimental, os superplastificantes de base química mais usuais no mercado (três bases químicas diferentes de aditivos químicos). Superplastificantes estes com a menor adição possível de compostos químicos durante o processo de fabricação, para que haja a minimização de efeitos secundários indesejáveis e, assim, mascarando os

resultados dos ensaios propostos. Cada tipo de superplastificante foi testado com cada cimento e, portanto, analisados os comportamentos destas argamassas também durante o estado fresco e endurecido.

Através do programa experimental, pode-se concluir que na realização dos traços sem o uso dos superplastificantes dentro dos ensaios propostos, o cimento Portland utilizado na pesquisa como Referência foi o que obteve, num âmbito geral, desempenho mais satisfatório nos resultados obtidos perante aos demais cimentos com formas distintas e únicas de sulfato de cálcio. No cimento Portland Referência, o sulfato de cálcio usado como regulador de pega é uma mistura de dois tipos de sulfato de cálcio (gesso mineral e gesso purac). Sulfatos estes usados separadamente e em quantidades similares ao cimento referência nos dois outros cimentos Portland modificados usados como comparativos nesta pesquisa.

Com a incorporação dos superplastificantes nas misturas realizadas em cada tipo de cimento, pode-se concluir primeiramente que para os ensaios propostos no estados frescos e endurecidos, o superplastificante de base policarboxilatos obteve desempenho melhor que os superplastificantes de base naftaleno e melanina sulfonada, respectivamente. Entretanto, nos ensaios de absorção de água por capilaridade houve algumas inversões nos resultados nesta interação entre o tipo de sulfato de cálcio e os superplastificantes, fato este, não compreendido pelo autor.

Há também que mencionar que o desempenho do superplastificante de base naftaleno sulfonada foi muito satisfatório e próximo ao desempenho das argamassas ensaiadas com o aditivo policarboxílico e, sem pensarmos nos aspectos econômicos, o superplastificante seria o produto mais indicado dentro deste comportamento observado nos ensaios e dentro destes parâmetros estabelecidos nesta dissertação para a realização do estudo.

Entretanto, as principais conclusões extraídas deste trabalho foram:

1. o teor de C_2S do cimento Purac têm influência direta nos resultados obtidos nos ensaios propostos;
2. a intensidade da interação do tipo de sulfato de cálcio varia com bases químicas diferentes de superplastificantes;
3. o teor da fase intersticial do cimento têm influência direta na perda de plasticidade.

Os ensaios propostos, os resultados obtidos e os modelos estatísticos usados apresentaram serem importantes no estudo proposto desta dissertação, comprovando que podem ser utilizados posteriormente como base no alcance da melhor compreensão da compatibilidade entre o cimento Portland e um aditivo químico redutor de água.

Por último, é essencial que mais pesquisas experimentais sejam desenvolvidas para que se possam estabelecer correlações mais precisas e objetivas no entendimento desta tão complexa interação física e química dos superplastificantes e um dado cimento Portland.

REFERÊNCIAS

OBRAS CITADAS

AITCIN, Pierre-Claude, Concreto de Alto Desempenho. Editora PINI, tradução de Geraldo G. Serra. São Paulo, 2000;

ALMEIDA, Ivan Ramalho de. Programa de Economia de Cimento e Qualificação Técnico-Econômica de Aditivos para o Concreto. Dissertação de Mestrado – UFF. Rio de Janeiro, 1984;

ALMEIDA, Ivan Ramalho de. Betões de alta resistência e durabilidade. Tese de Doutorado - LENECA. Portugal, 1990;

Apostila de Treinamento de Produtos, LAFARGE BRASIL, Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro, *NBR 5739*, Cimento Portland - Determinação da Resistência à Compressão, ABNT, dezembro, 1996.

BAUER, L.A. Falcão. Materiais de Construção, Volume 1, 5ª edição revisada. LTC;

BAUMGART, C. – Aditivos para Concreto. São Paulo, Otto Baumgart, 1981, 18p.

CINCOTTO, M.A ; AGOPYAN, V ; FLORINDO, M.C . O gesso como material de construção – composição química (2ª parte). Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Divisão de Edificações, São Paulo, 1998. p.57-60;

COUTINHO, A. de Souza. Fabrico e propriedades do Betão, Volume I, LNEC, 1973;

COUTINHO, A. de Souza. Fabrico e propriedades do Betão, Volume II, LNEC, 1973;

DE SOUZA, Vicente Custódio Moreira; RIPPER, Tomaz. Patologia, recuperação e reforço de estruturas de concreto. São Paulo: Pini. 1995. 250 p.

EB-1763; Aditivos para concreto de cimento Portland, ABNT. Rio de Janeiro, 1992. 4p.

FILHO, Moacyr Carvalho. Apostilas de materiais de construção civil I: aglomerantes. Rio de Janeiro, 1999;

FORMAGINI, S., Dosagem Científica e Caracterização Mecânica de Concretos de Altíssimo Desempenho. Tese de Doutorado – COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2005.

ISAIA, Geraldo C., Concreto: Ensino, Pesquisa e Reabilitação. Volume 1 - Ibracon. São Paulo, 2005.

ISAIA, Geraldo C., Concreto: Ensino, Pesquisa e Reabilitação. Volume 2 - Ibracon. São Paulo, 2005.

KANTRO D.L., "Influence of Water -Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste – A Miniature Slump Test "; Cement, Concrete and Aggregates, CCAGDP, Vol. 2, No. 2, Winter 1980, pp. 95-102.

HEWLETT, P. C., Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Fourth Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 1998, 1053 pages.

METHA, P. K.; Monteiro, P.J.M., Concreto: estrutura, propriedades e materiais. São Paulo: PINI, 1994;

NEVILLE, Adam M. Properties of Concrete. Pitman Publishing Limited;

NBR 8953; Concreto para fins estruturais – classificação por grupos de resistência, ABNT. Rio de Janeiro, 1992. 2p.

NBR 9935; Agregados – terminologia, ABNT. Rio de Janeiro, 1987. 6p.

NBR 11578; Cimento Portland composto, ABNT. Rio de Janeiro, 1991. 5p.

NBR 11581; Cimento Portland – determinação dos tempos de pega, ABNT. Rio de Janeiro, 1991. 3p.

NBR 12654; Controle tecnológico de materiais componentes do concreto, ABNT. Rio de Janeiro, 1992. 6p.

NBR 12655; Concreto – Preparo, Controle e Recebimento, ABNT. Rio de Janeiro, 1996. 7p.

NBR 5738; Moldagem e cura de corpos de prova cilíndricos ou prismáticos de concreto, ABNT. Rio de Janeiro, 1994. 9p.

NBR NM 67; Concreto – amostragem de concreto fresco, ABNT. Rio de Janeiro, 1998. 5p.

NBR NM 23:2000, Cimento Portland e Outros Materiais em Pó - Determinação de Massa Específica, AMN. Março, 2000.

NBR 7214; Areia Normal para Ensaio de Cimento, ABNT. Rio de Janeiro, 1992. 7p.

NBR 5733; Cimento Portland de Alta Resistência Inicial, ABNT. Rio de Janeiro, 1991. 5p.

NBR 5733; Cimento Portland de Alta Resistência Inicial, ABNT. Rio de Janeiro, 1991. 5p.

NBR 9833; Concreto Fresco – Determinação da massa Específica e do teor de ar pelo Método Gravimétrico, ABNT. Rio de Janeiro, 1995. 2p.

NBR 9779; Argamassa e Concreto Endurecidos – Determinação da absorção por capilaridade, ABNT. Rio de Janeiro, 1991. 5p.

NBR 9779; Concreto – Ensaio de Compressão de Corpos-de-prova Cilíndricos, ABNT. Rio de Janeiro, 1994. 4p.

NBR 7222; Argamassa e Concreto – Determinação da resistência à tração por compressão Diametral de Corpos-de-prova Cilíndricos, ABNT. Rio de Janeiro, 1994. 3p.

NBR 9776; Agregados – Determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco Chapman, ABNT. Rio de Janeiro, 1994. 3p.

PANDOLFELLI, V.C., OLIVEIRA, I.R., STUDART, A.R. E PILEGGI, R.G, Dispersão e Empacotamento de Partículas. Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico, Fazendo Arte Editorial, São Paulo, 2000, 224 pages.

PETRUCCI, ELÁDIO G. R., Concreto de Cimento Portland. 14rd ed. Globo. São Paulo, 2005

RAMACHANDRAN, V. S., Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science, and Technology. Noyes Publications, New Jersey, USA.

RIXON, R. AND MAILVAGANAM, N., Chemical Admixture for Concrete. 3rd ed., E & FN Spon, London, 1999.

UCHIKAWA, H., HANEHARA, S. AND 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, Volume 27, Issue 1, January, 1997, pages 37-50.

OBRAS CONSULTADAS

ANDRADE, Walton Pacelli. Concretos, massa, estrutural, projetado e compactado com rolo, ensaios e propriedades. Editora PINI;

DIAZ, Vitervo O'Reilly. Método de Dosagem de Concreto de Elevado Desempenho, Editora PINI;

FILHO, Moacyr Carvalho. Apostilas de materiais de construção civil I: agregados. Rio de Janeiro, 1999;

FORMAGINI, S., Dosagem Científica e Caracterização Mecânica de Concretos de Altíssimo Desempenho. Tese de Doutorado – COPPE/URFJ. Rio de Janeiro, 2005.

Guia básico de utilização do Cimento Portland. São Paulo: Associação Brasileira de Cimento Portland, 2002;

HELENE, Paulo, TERZIAN, Paulo. Manual de dosagem e controle do concreto. 1.ed. São Paulo: Pini, abr. 1993. 349p;

MALHOTA, V. M. Durability of Concrete – Third International Conference, Nice, France 1994., ACI;

MANGABHAI, R.J. AND GLASSER, F.P., Calcium Aluminate Cements. 1rd ed., University Press, London, 2001.

Manual de Reabilitação de Estruturas de Concreto. Reparo, Reforço e Proteção. Red Reabilitar, editores. São Paulo, 2003.

METHA, P. K.; Monteiro, P.J.M., Concreto: estrutura, propriedades e materiais. São Paulo: PINI, 1994;

PAPADAKIS, Control y Ensayo de Cementos, Morteros y hormigones, Capítulo 10. pág. 322-381.

Sika SA, Manual Técnico. Edição 2007.

SILVA, A. S. M. da, Dosagem de Concreto Pelos Métodos de Empacotamento Compressível e Aïtcin-Faury Modificado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Março, 2004.

APĚNDICES

APÊNDICE 1

Modelos Estatísticos

Influência do tipo de sulfato de cálcio e do tipo de superplastificante nos resultados obtidos experimentalmente no ensaio de resistência à compressão axial.

CIMENTO REFERÊNCIA**Anova: fator duplo sem repetição**

<i>RESUMO</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
s/aditivo	3	119,04129	39,68043	62,87779
naf	3	151,42593	50,47531	22,84459
mel	3	127,19363	42,39788	121,2803
poli	3	164,2059	54,7353	120,4572
3 dias	4	163,68131	40,92033	110,1015
7 dias	4	174,70821	43,67705	23,94458
28 dias	4	223,47723	55,86931	62,03673

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	439,62554	3	146,5418	5,915982	0,031747	4,757055
Colunas	506,29682	2	253,1484	10,21975	0,011687	5,143249
Erro	148,62301	6	24,7705			
Total	1094,5454	11				

CIMENTO PURAC**Anova: fator duplo sem repetição**

<i>RESUMO</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
S/ Aditivo	3	99,8148	33,2716	18,37441
Naf	3	132,5055	44,16851	18,77412
Mel	3	119,6013	39,8671	68,308
Poli	3	148,3848	49,46159	53,90484
3 dias	4	143,3679	35,84197	33,53907
7 dias	4	167,7304	41,93261	76,32192
28 dias	4	189,2081	47,30203	49,4421

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	422,1989	3	140,733	15,15694	0,00331	4,757055
Colunas	263,0124	2	131,5062	14,16322	0,00534	5,143249
Erro	55,7103	6	9,28505			
Total	740,9217	11				

CIMENTO MINERAL

Anova: fator duplo sem repetição

<i>RESUMO</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
S/ Aditivo	3	113,2378	37,74593	19,54725
Naf	3	135,656	45,21867	16,55648
Mel	3	132,21	44,06999	40,45898
Poli	3	168,1607	56,05356	40,26615
3 dias	4	164,724	41,18099	59,00436
7 dias	4	178,6031	44,65078	41,5528
28 dias	4	205,9374	51,48434	77,373

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	519,994	3	173,3313	75,38064	3,74E-05	4,757055
Colunas	219,8613	2	109,9306	47,8081	0,000206	5,143249
Erro	13,79649	6	2,299414			
Total	753,6517	11				

APÊNDICE 2

Modelos Estatísticos

Modelo Estatístico comparativo de desempenhos entre cada cimento e superplastificante.

DIAS	CIMENTO REFERÊNCIA							
	MELANINA		NAFTALENO		POLI		S/ ADITIVO	
	REAL	MODELO	REAL	MODELO	REAL	MODELO	REAL	MODELO
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	58,42	62,96	84,86	83,03	77,93	70,91	69,29	67,71
7	86,17	76,35	85,60	88,65	67,88	79,03	75,23	78,08
28	100,00	104,68	100,00	98,68	100,00	94,39	100	98,60

MELANINA

RESUMO DOS RESULTADOS

Estatística de regressão

R múltiplo	0,924693948
R-Quadrado	0,855058898
R-quadrado ajustado	0,710117795
Erro padrão	0,064902221
Observações	3

ANOVA

	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	1	0,02484984	0,0248498	5,899354	0,248642
Resíduo	1	0,0042123	0,0042123		
Total	2	0,02906214			

	Coefficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% inferiores	95% superiores	Inferior 95,0%	Superior 95,0%
Interseção	1,6905052	0,09427777	17,931112	0,035467	0,492598	2,888413	0,492598	2,888413
Variável X 1	0,227621867	0,09371557	2,4288586	0,248642	-0,96314	1,418386	-0,96314	1,418386

NAFTALENO

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>			
R múltiplo	0,94331946	1,882367	76,27234
R-Quadrado	0,889851604		
R-quadrado ajustado	0,779703209		
Erro padrão	0,018833009		
Observações	3		

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,00286536	0,0028654	8,078662	0,21537
Resíduo	1	0,00035468	0,0003547		
Total	2	0,00322004			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	1,882367051	0,02735706	68,807356	0,009252	1,534764	2,22997	1,534764	2,22997
Variável X 1	0,077293258	0,02719393	2,8422986	0,21537	-0,26824	0,422823	-0,26824	0,422823

S /ADITIVO

RESUMO DOS RESULTADOS

1,750359 56,28062

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,985628657
R-Quadrado	0,97146385
R-quadrado ajustado	0,9429277
Erro padrão	0,019972862
Observações	3

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,01358038	0,0135804	34,04327	0,10806
Resíduo	1	0,00039892	0,0003989		
Total	2	0,01397929			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	1,750358852	0,02901283	60,330519	0,010551	1,381718	2,119	1,381718	2,119
Variável X 1	0,168270556	0,02883982	5,834661	0,10806	-0,19817	0,534714	-0,19817	0,534714

POLICARBOXILICO

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>		1,789591	61,60142
R múltiplo	0,735506312		
R-Quadrado	0,540969534		
R-quadrado ajustado	0,081939069		
Erro padrão	0,081704619		
Observações	3		

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,00786728	0,0078673	1,178505	0,473889
Resíduo	1	0,00667564	0,0066756		
Total	2	0,01454292			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	1,789590725	0,11868514	15,078474	0,042159	0,28156	3,297622	0,28156	3,297622
Variável X 1	0,128075025	0,11797739	1,0855895	0,473889	-1,37096	1,627114	-1,37096	1,627114

POLICARBOXILICO

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>		1,789591	61,60142
R múltiplo	0,735506312		
R-Quadrado	0,540969534		
R-quadrado ajustado	0,081939069		
Erro padrão	0,081704619		
Observações	3		

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,00786728	0,0078673	1,178505	0,473889
Resíduo	1	0,00667564	0,0066756		
Total	2	0,01454292			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	1,789590725	0,11868514	15,078474	0,042159	0,28156	3,297622	0,28156	3,297622
Variável X 1	0,128075025	0,11797739	1,0855895	0,473889	-1,37096	1,627114	-1,37096	1,627114

DIAS	CIMENTO PURAC							
	MELANINA		NAFTALENO		POLI		S/ ADITIVO	
	REAL	MODELO	REAL	MODELO	REAL	MODELO	REAL	MODELO
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	65,64	61,51	82,75	82,37	74,59	78,34	80,96	78,07
7	65,64	72,86	87,94	88,56	94,08	86,92	80,21	85,04
28	100,00	96,10	100,00	99,72	100,00	103,04	100,00	97,80

S/ ADITIVO

1,844371 69,88295

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,912040467
R-Quadrado	0,831817813
R-quadrado ajustado	0,663635626
Erro padrão	0,031414903
Observações	3

F < Fc - rejeitar a hipótese

ANOVA

	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	1	0,00488112	0,0048811	4,945933	0,269013
Resíduo	1	0,0009869	0,0009869		
Total	2	0,00586802			

	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	95% inferiores	95% superiores	Inferior 95,0%	Superior 95,0%
Interseção	1,844371234	0,04563367	40,416891	0,015748	1,264543	2,4242	1,264543	2,4242
Variável X 1	0,100881613	0,04536155	2,2239453	0,269013	-0,47549	0,677252	-0,47549	0,677252

NAFTALENO

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>			
R múltiplo	0,997916689	1,874993	74,98823
R-Quadrado	0,995837718		
R-quadrado ajustado	0,991675435		
Erro padrão	0,0038312		
Observações	3		

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,00351177	0,0035118	239,2528	0,041101
Resíduo	1	1,4678E-05	1,468E-05		
Total	2	0,00352645			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	1,874993121	0,00556525	336,91099	0,00189	1,80428	1,945706	1,80428	1,945706
Variável X 1	0,085568806	0,00553206	15,467799	0,041101	0,015278	0,15586	0,015278	0,15586

MELANINA

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>		1,6936918	49,396
R múltiplo	0,926735582		
R-Quadrado	0,858838839		
R-quadrado ajustado	0,717677677		
Erro padrão	0,056089818		
Observações	3		

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,019141	0,019141	6,084102	0,245205
Resíduo	1	0,00314607	0,0031461		
Total	2	0,02228706			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	1,693691821	0,08147676	20,787422	0,030602	0,658436	2,728948	0,658436	2,728948
Variável X 1	0,199771922	0,0809909	2,4665972	0,245205	-0,82931	1,228854	-0,82931	1,228854

POLICARBOXILICO

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,894593243
R-Quadrado	0,800297071
R-quadrado ajustado	0,600594141
Erro padrão	0,04244907
Observações	3

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,0072211	0,0072211	4,007438	0,294931
Resíduo	1	0,00180192	0,0018019		
Total	2	0,00902302			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	1,83545202	0,06166204	29,766319	0,021379	1,051965	2,618939	1,051965	2,618939
Variável X 1	0,122702601	0,06129434	2,0018586	0,294931	-0,65611	0,901518	-0,65611	0,901518

	CIMENTO MINERAL							
	MELANINA		NAFTALENO		POLI		S/ ADITIVO	
	REAL	MODELO	REAL	MODELO	REAL	MODELO	REAL	MODELO
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	75,32	75,48	83,99	83,70	81,27	79,94	78,99	80,45
7	84,32	84,02	89,01	89,47	84,44	86,69	90,38	87,74
28	100,00	100,13	100,00	99,79	100,00	99,00	100,00	101,12

S/ ADITIVO

RESUMO DOS RESULTADOS

1,8567029 71,89570477

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,975761338
R-Quadrado	0,952110188
R-quadrado ajustado	0,904220376
Erro padrão	0,015903283
Observações	3

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,00502826	0,00502826	19,881268	0,140452863
Resíduo	1	0,00025291	0,00025291		
Total	2	0,00528117			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	1,856702945	0,0231013	80,3722118	0,0079205	1,563174297	2,150232	1,563174	2,150232
Variável X 1	0,102390818	0,02296355	4,45884156	0,1404529	-0,189387463	0,394169	-0,18939	0,394169

NAFTALENO

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>				
R múltiplo	0,998623873		1,8852478	76,77994421
R-Quadrado	0,99724964			
R-quadrado ajustado	0,99449928			
Erro padrão	0,002861873			
Observações	3			

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,00296972	0,00296972	362,58877	0,033402131
Resíduo	1	8,1903E-06	8,1903E-06		
Total	2	0,00297791			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	1,885247792	0,00415719	453,490741	0,0014038	1,832425894	1,93807	1,832426	1,93807
Variável X 1	0,078688209	0,0041324	19,0417639	0,0334021	0,026181297	0,131195	0,026181	0,131195

MELANINA

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>				
R múltiplo	0,999761476		1,81747127	65,685766
R-Quadrado	0,999523009			
R-quadrado ajustado	0,999046018			
Erro padrão	0,00191433			
Observações	3			

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,0076792	0,0076792	2095,4762	0,013904958
Resíduo	1	3,6647E-06	3,6647E-06		
Total	2	0,00768287			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	1,817471268	0,00278078	653,583498	0,000974	1,782138273	1,852804	1,782138	1,852804
Variável X 1	0,126534895	0,0027642	45,7763717	0,013905	0,091412596	0,161657	0,091413	0,161657

POLICARBOXILICO

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>				
R múltiplo	0,977862249	1,85711584	71,96409	
R-Quadrado	0,956214578			
R-quadrado ajustado	0,912429157			
Erro padrão	0,014186321			
Observações	3			

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,00439507	0,00439507	21,838652	0,134204269
Resíduo	1	0,00020125	0,00020125		
Total	2	0,00459632			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	1,857115838	0,02060722	90,1196495	0,0070639	1,595277348	2,118954	1,595277	2,118954
Variável X 1	0,095727094	0,02048434	4,67318433	0,1342043	-0,164550002	0,356004	-0,16455	0,356004

APÊNDICE 3

Estimativa de Resistência a Compressão Axial.

Fc 03 dias

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,5600096
R-Quadrado	0,3136108
R-quadrado ajustado	0,1610798
Erro padrão	7,2036409
Observações	12

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	2	213,38659	106,6932928	2,05604684	0,183893804
Resíduo	9	467,03198	51,89244258		
Total	11	680,41857			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 40,0%</i>	<i>Superior 40,0%</i>
Interseção	52,184257	28,32098	1,842600708	0,09850349	-11,88229868	116,2508134	36,79237	67,57614
AR	-458,70834	236,32975	-1,94096737	0,08417855	-993,323783	75,90711112	-587,149	-330,268
FLOW	0,0143324	0,197079	0,07272431	0,94361608	-0,431491558	0,460156425	-0,09278	0,121441

RESULTADOS DE RESÍDUOS

<i>Observação</i>	<i>Previsto(a) Fc03</i>	<i>Resíduos</i>	<i>Resíduos padrão</i>
1	38,37902	-4,6467015	-0,713128527
2	33,978527	-3,0367552	-0,466050324
3	37,756305	-4,550951	-0,698433712
4	43,453861	4,0579825	0,622777914
5	40,474637	0,0300254	0,004607996
6	30,083121	11,65244	1,788298091
7	36,724067	-6,3454944	-0,973841995
8	41,870617	-11,146128	-1,710594408
9	39,135155	-0,7842206	-0,120354204
10	43,962072	8,0964982	1,242568258
11	40,132246	1,0647167	0,163401891
12	45,823526	5,6085876	0,860749019

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,578404326
R-Quadrado	0,334551564
R-quadrado ajustado	0,186674134
Erro padrão	5,707861313
Observações	12

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	2	147,4137	73,70687434	2,262357	0,159961268
Resíduo	9	293,2171	32,57968077		
Total	11	440,6309			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 40,0%</i>	<i>Superior 40,0%</i>
Interseção	68,52706729	22,44035	3,053743229	0,01371	17,7634298	119,2907	56,33119	80,72295
AR	-323,5712999	187,2577	-1,727946294	0,118065	-747,178037	100,0354	-425,342	-221,8
FLOW	-0,095948811	0,156157	-0,614437778	0,554139	-0,449200942	0,257303	-0,18082	-0,01108

RESULTADOS DE RESÍDUOS

<i>Observação</i>	<i>Previsto(a) Fc07</i>	<i>Resíduos</i>	<i>Resíduos padrão</i>
1	40,85699828	-4,23101	-0,819493421
2	39,36765132	-8,71311	-1,687620633
3	40,45220606	-2,45703	-0,475896565
4	47,76702165	0,157901	0,030583546
5	45,73442575	-2,68462	-0,519977819
6	36,30697181	7,922415	1,534473063
7	41,60396191	3,207375	0,621228598
8	46,51498188	-4,4467	-0,861271312
9	43,36041654	-0,42193	-0,081721654
10	47,09939295	-1,75343	-0,339617392
11	45,23040836	6,72739	1,303011665
12	46,74733203	6,692748	1,296301924

Fc 28 dias

RESUMO DOS RESULTADOS

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,662008
R-Quadrado	0,438254
R-quadrado ajustado	0,313422
Erro padrão	6,672813
Observações	12

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	2	312,6415934	156,3207967	3,510741	0,074632694
Resíduo	9	400,7379157	44,52643508		
Total	11	713,3795091			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 40,0%</i>	<i>Superior 40,0%</i>
Interseção	66,46701	26,23404019	2,533617078	0,032045	7,121445091	125,8126	52,20934	80,72469
AR	-556,854	218,9148909	-2,543701561	0,031519	-1052,074416	-61,6339	-675,83	-437,878
FLOW	0,022086	0,182556473	0,120982145	0,906363	-0,390885674	0,435058	-0,07713	0,121302

RESULTADOS DE RESÍDUOS

<i>Observação</i>	<i>Previsto(a) Fc28</i>	<i>Resíduos</i>	<i>Resíduos padrão</i>
			-
1	50,50045	1,817470206	-0,301115717
			-
2	45,08706	6,868573697	-1,137974912
			-
3	49,74298	7,705712661	-1,27667083
			-
4	56,51394	0,524775907	-0,086944079
			-
5	52,89423	3,943152605	-0,653295565
6	40,37202	9,319037114	1,543963988
7	48,4068	3,596918005	0,59593194
			-
8	54,59792	7,789386211	-1,290533738
			-
9	51,33131	0,410766079	-0,068055103
10	57,17624	9,625125831	1,594676304
11	52,49018	2,739818196	0,453928939
12	59,50956	3,778938221	0,626088774

APÊNDICE 4

INFLUÊNCIA DO TIPO DE ADITIVO E GESSO NA INCORPORAÇÃO DE AR DE ARGAMASSAS PADRÃO

	REF	PUR	MIN
s/ aditivo	2,47%	2,19%	2,04%
naf	2,33%	2,98%	3,87%
mel	3,63%	3,49%	3,33%
poli	2,11%	2,36%	2,61%

Anova: fator duplo sem repetição

RESUMO	Contagem	Soma	Média	Variância
s/ aditivo	3	0,06712	0,022373	4,78E-06
naf	3	0,091857	0,030619	5,96E-05
mel	3	0,104414	0,034805	2,31E-06
poli	3	0,070734	0,023578	6,24E-06
REF	4	0,105459	0,026365	4,6E-05
PUR	4	0,110179	0,027545	3,53E-05
MIN	4	0,118488	0,029622	6,43E-05

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Linhas	0,000313	3	0,000104	5,039214	0,04448	0,493189
Colunas	2,18E-05	2	1,09E-05	0,525682	0,616076	0,378743
Erro	0,000124	6	2,07E-05			
Total	0,000459	11				

INFLUÊNCIA DO TIPO DE ADITIVO E GESSO NA MASSA ESPECIFICA DE AR DE ARGAMASSAS PADRÃO

	REF	PUR	MIN
s/ aditivo	2,231	2,229	2,240
naf	2,270	2,263	2,251
mel	2,240	2,251	2,264
poli	2,275	2,278	2,280

Anova: fator duplo sem repetição

<i>RESUMO</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
s/ aditivo	3	6,700163	2,233388	3,73E-05
naf	3	6,783638	2,261213	9,2E-05
mel	3	6,754508	2,251503	0,000144
poli	3	6,833003	2,277668	7,58E-06
REF	4	9,014777	2,253694	0,000475
PUR	4	9,021535	2,255384	0,000426
MIN	4	9,035	2,25875	0,000297

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	0,003085	3	0,001028	12,10545	0,005894	0,493189
Colunas	5,3E-05	2	2,65E-05	0,311979	0,743192	0,378743
Erro	0,00051	6	8,49E-05			
Total	0,003647	11				

APÊNCIDE 5

Modelo Estatístico para análise sobre o ensaio de Cone de “kantro”

Anova: fator duplo sem repetição

<i>RESUMO</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
C1	6	269,925	44,9875	8,984187
C2	6	666,675	111,1125	302,7202
C3	6	599,775	99,9625	131,7149
C4	6	675,425	112,5708	234,4924
C5	6	0	0	0
C6	6	270,4	45,06667	7,654667
C7	6	512,525	85,42083	137,6914
C8	6	519,85	86,64167	122,0902
C9	6	546,475	91,07917	181,7351
C10	6	702,625	117,1042	138,9039
C11	6	643,525	107,2542	275,6181
C12	6	767,4125	127,9021	288,1478
E10	12	1165,625	97,13542	1796,279
E30	12	1140,675	95,05625	1841,541
E45	12	1090,075	90,83958	1681,867
E60	12	1015,275	84,60625	1386,337
E90	12	914,775	76,23125	1086,93
E120	12	848,1875	70,68229	873,5655

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	92916	11	8446,909	192,3164	9,97714E-40	1,967546
Colunas	6733,056	5	1346,611	30,65919	9,31063E-15	2,382826
Erro	2415,707	55	43,92195			
Total	102064,8	71				

APÊNDICE 6

Modelo Estatístico sobre o ensaio de Índice de Consistência Normal

Anova: fator duplo sem repetição

<i>RESUMO</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
S/ ADITIVO	3	491,675	163,891667	75,6527083
NAF	3	431,5	143,833333	126,206458
MEL	3	440,475	146,825	46,580625
POLI	3	449,9	149,966667	143,785833
REF	4	605,125	151,28125	172,422656
PURAC	4	569,325	142,33125	60,0955729
MIN	4	639,1	159,775	62,0508333

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	707,9635	3	235,987847	8,0567754	0,015866	4,757055
Colunas	608,7076	2	304,353802	10,3908326	0,011245	5,143249
Erro	175,7436	6	29,2906076			
Total	1492,415	11				

APÊNDICE 7

Modelo Estatístico sobre o ensaio de pH.

Anova: fator duplo sem repetição

<i>RESUMO</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
S/ ADITIVO	3	37,42	12,47333333	0,002233
NAF	3	36,85	12,28333333	0,003033
MEL	3	36,67	12,22333333	0,008233
POLI	3	36,53	12,17666667	0,016033
REF	4	49,4	12,35	0,011667
PUR	4	49,17	12,2925	0,029158
MIN	4	48,9	12,225	0,019367

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	0,152825	3	0,050941667	11,01441	0,007466	2,112589215
Colunas	0,031317	2	0,015658333	3,385586	0,103696	2,12993001
Erro	0,02775	6	0,004625			
Total	0,211892	11				

APÊNDICE 8

Modelo Estatístico para análise do ensaio de absorção capilar

CIMENTO REFERÊNCIA

	3	6	24	48	72
REF -S/ ADITIVO	0,119	0,151	0,260	0,296	0,298
REF - NAF	0,088	0,113	0,200	0,232	0,240
REF - MEL	0,070	0,098	0,187	0,224	0,243
REF - POLI	0,108	0,139	0,224	0,257	0,265

CIMENTO REFERÊNCIA

Anova: fator duplo sem repetição

<i>RESUMO</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>	
REF -S/ ADITIVO	5	1,12454	0,224907922	0,007101	
REF - NAF	5	0,872382	0,174476365	0,004887	
REF - MEL	5	0,821203	0,164240587	0,005859	
REF - POLI	5	0,99308	0,198615953	0,005037	
	3h	4	0,3848	0,096200116	0,000471
	6h	4	0,500819	0,125204822	0,000585
	24h	4	0,871972	0,217993123	0,001032
	48h	4	1,008806	0,252201402	0,001066
	72h	4	1,044806	0,261201571	0,00073

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	0,01098	3	0,003660122	65,60634	1,0298E-07	3,4903
Colunas	0,09087	4	0,022717557	407,2039	1,06438E-12	3,25916
Erro	0,000669	12	5,57891E-05			
Total	0,10252	19				

CIMENTO PURAC

	3	6	24	48	72
PUR- S/ ADITIVO	0,144	0,190	0,289	0,328	0,339
PUR- NAF	0,116	0,139	0,212	0,248	0,266
PUR- MEL	0,056	0,076	0,149	0,183	0,203
PUR- POLI	0,071	0,092	0,161	0,195	0,214

CIMENTO PURAC

Anova: fator duplo sem repetição

<i>RESUMO</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
PUR- S/ ADITIVO	5	1,289216	0,257843286	0,007508
PUR- NAF	5	0,981803	0,196360582	0,004403
PUR- MEL	5	0,667494	0,13349888	0,004193
PUR- POLI	5	0,732744	0,14654888	0,003974
3h	4	0,38657	0,096642491	0,001637
6h	4	0,497052	0,12426293	0,002626
24h	4	0,810983	0,202745737	0,004044
48h	4	0,954105	0,238526156	0,004335
72h	4	1,022549	0,25563722	0,003851

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	0,047789	3	0,015929667	112,9714	4,62036E-09	3,4903
Colunas	0,078621	4	0,019655292	139,3932	6,01141E-10	3,25916
Erro	0,001692	12	0,000141006			
Total	0,128102	19				

CIMENTO MINERAL

	3	6	24	48	72
MIN- S/ ADITIVO	0,115	0,147	0,260	0,315	0,329
MIN- NAF	0,089	0,111	0,186	0,225	0,246
MIN- MEL	0,030	0,039	0,118	0,165	0,191
MIN- POLI	0,080	0,100	0,191	0,242	0,261

CIMENTO MINERAL

Anova: fator duplo sem repetição

<i>RESUMO</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
MIN- S/ ADITIVO	5	1,167183	0,233437	0,009505
MIN- NAF	5	0,857268	0,171454	0,004796
MIN- MEL	5	0,543109	0,108622	0,00531
MIN- POLI	5	0,873052	0,17461	0,006723
3h	4	0,313472	0,078368	0,001279
6h	4	0,396456	0,099114	0,002029
24h	4	0,755006	0,188751	0,003365
48h	4	0,948156	0,237039	0,003814
72h	4	1,027522	0,256881	0,00323

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	0,038992	3	0,012997	72,25096	5,97E-08	3,4903
Colunas	0,103179	4	0,025795	143,3907	5,09E-10	3,25916
Erro	0,002159	12	0,00018			
Total	0,144329	19				

S/ ADITIVO

	3	6	24	48	72
REF -S/ ADITIVO	0,119	0,151	0,260	0,296	0,298
PUR- S/ ADITIVO	0,144	0,190	0,289	0,328	0,339
MIN- S/ ADITIVO	0,115	0,147	0,260	0,315	0,329

S/ ADITIVO

Anova: fator duplo sem repetição

<i>RESUMO</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF -S/ ADITIVO	5	1,12454	0,224907922	0,007101
PUR- S/ ADITIVO	5	1,289216	0,257843286	0,007508
MIN- S/ ADITIVO	5	1,167183	0,233436678	0,009505
	3	3 0,378187	0,126062453	0,00024
	6	3 0,487947	0,162649111	0,000561
	24	3 0,808864	0,269621479	0,000276
	48	3 0,939383	0,313127532	0,00025
	72	3 0,966558	0,322185901	0,000459

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	0,002922	2	0,001460967	17,9637	0,001100064	4,458968
Colunas	0,095809	4	0,023952331	294,5121	1,02937E-08	3,837854
Erro	0,000651	8	8,13289E-05			
Total	0,099382	14				

ADITIVO NAFTALENO

	3	6	24	48	72
REF - NAF	0,088	0,113	0,200	0,232	0,240
PUR- NAF	0,116	0,139	0,212	0,248	0,266
MIN- NAF	0,089	0,111	0,186	0,225	0,246

ADITIVO NAFTALENO

Anova: fator duplo sem repetição

<i>RESUMO</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF - NAF	5	0,872382	0,174476365	0,004887
PUR- NAF	5	0,981803	0,196360582	0,004403
MIN- NAF	5	0,857268	0,171453595	0,004796
3h	3	0,292365	0,097455008	0,000255
6h	3	0,362672	0,120890635	0,000248
24h	3	0,598872	0,199623894	0,000169
48h	3	0,705883	0,235294489	0,000141
72h	3	0,751661	0,250553544	0,000195

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	0,001847	2	0,000923678	44,25606	4,72099E-05	4,458968
Colunas	0,056175	4	0,014043794	672,878	3,84732E-10	3,837854
Erro	0,000167	8	2,08712E-05			
Total	0,05819	14				

ADITIVO MELANINA

	3	6	24	48	72
REF - MEL	0,070	0,098	0,187	0,224	0,243
PUR- MEL	0,056	0,076	0,149	0,183	0,203
MIN- MEL	0,030	0,039	0,118	0,165	0,191

ADITIVO MELANINA

Anova: fator duplo sem repetição

<i>RESUMO</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF - MEL	5	0,821203	0,164241	0,005859
PUR- MEL	5	0,667494	0,133499	0,004193
MIN- MEL	5	0,543109	0,108622	0,00531
3h	3	0,155989	0,051996	0,00042
6h	3	0,213185	0,071062	0,000891
24h	3	0,453527	0,151176	0,001209
48h	3	0,572311	0,19077	0,000885
72h	3	0,636794	0,212265	0,000722

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	0,007762	2	0,003881	62,77912	1,29E-05	4,458968
Colunas	0,060955	4	0,015239	246,4948	2,08E-08	3,837854
Erro	0,000495	8	6,18E-05			
Total	0,069212	14				

ADITIVO POLICARBOXILICO

	3	6	24	48	72
REF - POLI	0,108	0,139	0,224	0,257	0,265
PUR- POLI	0,071	0,092	0,161	0,195	0,214
MIN- POLI	0,080	0,100	0,191	0,242	0,261

ADITIVO POLICARBOXILICO

Anova: fator duplo sem repetição

<i>RESUMO</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF - POLI	5	0,99308	0,198616	0,005037
PUR- POLI	5	0,732744	0,146549	0,003974
MIN- POLI	5	0,873052	0,17461	0,006723
3h	3	0,258301	0,0861	0,000378
6h	3	0,330523	0,110174	0,000655
24h	3	0,576698	0,192233	0,000986
48h	3	0,693489	0,231163	0,00106
72h	3	0,739865	0,246622	0,000779

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Linhas	0,006791	2	0,003396	29,38487	0,000206	4,458968
Colunas	0,062014	4	0,015503	134,1647	2,3E-07	3,837854
Erro	0,000924	8	0,000116			
Total	0,069729	14				