

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL**

Samanta Carolina Schwambach Scheeren

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE ADITIVOS
SUPERPLASTIFICANTES NO COMPORTAMENTO DE
PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM DIFERENTES
ESTRUTURAS POLIMÓRFICAS DO C₃A**

Porto Alegre
Dezembro de 2017

Samanta Carolina Schwambach Scheeren

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES
NO COMPORTAMENTO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND
COM DIFERENTES ESTRUTURAS POLIMÓRFICAS DO C₃A**

Trabalho de Diplomação apresentado ao Departamento de
Engenharia Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal
do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do
título de Engenheira Civil

Orientadora: Dra. Ana Paula Kirchheim
Coorientador: Dr. Erich David Rodríguez Martínez

Porto Alegre
Dezembro 2017

SAMANTA CAROLINA SCHWAMBACH SCHEEREN

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES
NO COMPORTAMENTO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND
COM DIFERENTES RELAÇÕES ENTRE ESTRUTURAS
POLIMÓRFICAS DO C₃A**

Porto Alegre, dezembro de 2017

Prof. Ana Paula Kirchheim
Doutora pela UFRGS
Orientadora

Prof. Erich David Rodríguez Martínez
Doutor pela Universitat Politècnica de
València (UPV), Espanha
Coorientador

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Daniel T. Pagnussat (UFRGS)
Doutor pela Universidade Federal do Rio
Grande do Sul

Prof^ª. Paula de Lima Salum (UniRitter)
Mestre pela Universidade Federal de Santa
Catarina

À minha mãe, Isabel Cristina.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Isabel Cristina, por ser a minha força, sempre.

Ao meu pai, Pedro Luiz, pelo amparo e dedicação no aperfeiçoamento necessário.

Ao meu irmão, Marcos, por me fazer rir e me irritar mas sempre me salvar nas questões computacionais.

À minha orientadora, professora Ana Paula Kirchheim, pelo carinho e por me abrir as portas de maneira tão motivada e dedicada, possibilitando meu crescimento acadêmico no convívio com a excelente profissional que é, me encorajando neste desafio.

Ao meu coorientador, professor Erich David Rodríguez, pela atenção e suporte incansável na busca pelo aprimoramento e por ser esse profissional exemplo de empenho e comprometimento.

À Paula Salum, por sua dedicação e atenção no auxílio ao desenvolvimento deste trabalho.

À todos os colegas e professores do NORIE, em especial ao Felipe Costa e à Vanessa Scherer, pela colaboração e companheirismo no decorrer da elaboração deste trabalho.

Aos colegas da Engenharia Civil, com quem dividi os sentimentos, alegrias e angústias sobre o curso e os desafios ao longo dos últimos anos.

À meus cães, por me tirarem dos momentos de angústia com seu amor incondicional.

Por fim, agradeço à todos que, de alguma maneira, contribuíram, com seu apoio e carinho, compreendendo os momentos de ausência e torcendo por meu crescimento profissional.

There and back again.

J. R. R. Tolkien

RESUMO

O cimento Portland (CP) é um material de elevada taxa de utilização que tem como consequência o contínuo crescimento da emissão de gases do efeito estufa gerado em sua produção, representando valores alarmantes. Buscando soluções para diminuição desse consumo, alguns aditivos se apresentam como recurso disponível diante das inovações da engenharia. Com isso, todo melhor entendimento da cinética de hidratação do CP e sua interação com os aditivos, assim como seu desempenho, se apresentam como motivação para diminuir o consumo por metro cúbico de concreto e, portanto, contribuir com a redução do impacto ambiental. O clínquer de CP é um material composto por diferentes fases, em que a alita (C_3S) e o aluminato tricálcico (C_3A) são os responsáveis em determinar as propriedades iniciais no concreto. Dessas fases, o C_3A é a mais reativa e sua estrutura cristalina pode apresentar polimorfismos, de acordo com o processo de clínquerização, que podem levar a um comportamento diferente no processo de hidratação do CP. A estrutura cristalina do C_3A puro é cúbica; no entanto o C_3A contendo certas quantidades de álcalis (principalmente, Na^+ ou K^+) promove a cristalização de estrutura do tipo ortorrômbica. Esse polimorfismo determina como o C_3A reage com a água e sua interação num ambiente com sulfatos. No CP, os superplastificantes são preferencialmente adsorvidos nas partículas de cimento reduzindo, principalmente, a cinética de dissolução do C_3A . Acerca disso, o presente trabalho realizou estudos de calorimetria, resistência à compressão e fluidez, analisando a aplicação de dois superplastificantes comercialmente disponíveis no mercado, base policarboxilato, com função de abertura (elevada fluidez) e manutenção (prolongado tempo de ação). Diferentes teores dos aditivos foram utilizados em clínqueres com quantidades distintas de C_3A cúbico e ortorrômbico, com proporção de gipsita fixada em 4,3% e a/c 0,4. A partir de dados gerados em calorimetria isotérmica, identificou-se um deslocamento do pico de hidratação, com aumento no tempo de dormência, bem como um aumento na liberação de calor. Isso implica que as interações entre os aditivos e o cimento acontecem nas primeiras horas de hidratação e modificam as taxas de dissolução, nucleação e crescimento das fases, tendo um efeito na resistência. Os sistemas com clínquer com maiores teores de C_3A ortorrômbico se mostraram mais reativos, corroborando com estudos anteriores. Em relação ao espalhamento e à perda de abatimento dos sistemas, os resultados indicaram aumento na fluidez com incorporação de aditivo, conforme esperado.

Palavras-chave: C_3A cúbico. C_3A Ortorrômbico. Aditivo Superplastificante

ABSTRACT

Portland cement (CP) is a material with a high utilization rate and the pollution rate caused by its production represents alarming values. Looking for solutions to reduce this consumption, some admixtures are presented as an available resource in the face of engineering innovations. Thus, a better understanding of the CP kinetics of hydration and its interaction with the admixtures, as well as their performance, are presented as a motivation to reduce consumption per cubic meter of concrete and, therefore, contribute to the reduction of environmental impact. The CP clinker is a material composed of different phases, in which the alite (C_3S) and the tricalcium aluminate (C_3A) are responsible for determining the initial properties in the concrete. Of these phases, C_3A is the most reactive and its crystalline structure may present polymorphisms according to the clinker process, which may lead to a different behavior in the CP hydration process. The crystal structure of the pure C_3A is cubic; however, C_3A containing certain quantities of alkalis (mainly Na^+ or K^+) promotes crystallization of the orthorhombic structure. This polymorphism determines how C_3A reacts with water and its interaction in a sulfate environment. In the CP, the superplasticizers are preferentially adsorbed to the cement particles, mainly reducing the dissolution kinetics of C_3A . The present work carried out studies of calorimetry, compressive strength and fluidity, analyzing the application of two superplasticizers commercially available on the market, polycarboxylate base, with function of opening (high fluidity) and maintenance (long time of action). Different contents of the additives were used in clinkers with different amounts of cubic and orthorhombic C_3A , with a ratio of gypsum set at 4.3% and a / c 0.4. From data generated in isothermal calorimetry, a peak displacement of hydration was identified, with increase in induction time, as well as an increase in heat release. This implies that the interactions between the admixtures and the cement take place in the first hours of hydration and modify the rates of dissolution, nucleation and growth of the phases, having an effect on the resistance. Cluster systems with higher levels of orthorhombic C_3A were more reactive, corroborating previous studies. In relation to the scattering and the slump loss of systems, the results indicated an increase in fluidity with additive incorporation, as expected.

Key words: C_3A cubic. C_3A Orthorhombic. Superplasticizer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –Influência da relação aluminato/sulfato na fase aquosa sobre as características da pega de pastas de cimento Portland.....	18
Figura 2 –Representação esquemática da liberação de calor e ilustração dos diferentes estágios durante a hidratação de um cimento Portland ordinário.....	20
Figura 3 – Surfactante com vários grupos polares aniônicos na cadeia de hidrocarboneto adicionado ao sistema cimento-água.....	25
Figura 4 – Representação esquemática da formação de flóculos pelas partículas de cimento antes da adição de surfactante redutor de água, e a dispersão dos flóculos após a adição.....	26
Figura 5 –(a) Micrografia de partículas de cimento floculadas em uma suspensão cimento Portland-água sem a presença de aditivo; (b) micrografia do sistema após ter sido disperso na presença de um aditivo superplastificante.....	29
Figura 6 –Desenho esquemático da estrutura tipo pente de um PCE.....	32
Figura 7 –(a) Ação de aditivos SP (melamina e naftaleno); (b) Ação de aditivos SP (Policarboxilatos); (c) Esquema da ação de aditivos SP (base carboxilatos) na pasta de cimento Portland.....	33
Figura 8 – Esquema variáveis dependentes e independentes.....	38
Figura 9 – Representação esquemática da matriz experimental para ensaios de calorimetria isotérmica, resistência à compressão e mini slump.....	39
Figura 10 – (a) Aspecto da gipsita antes e (b) após a moagem.....	42
Figura 11 – Aspecto dos aditivos utilizados (a) De abertura; (b) De manutenção.....	43
Figura 12 – Misturador elétrico.....	45
Figura 13 – (a) Calorímetro TAMAir; (b) Detalhe calorímetro com os 16 canais de leitura e exemplo das ampolas, vazia e contendo amostra.....	47
Figura 14 – Exemplo de ensaio de mini slump.....	49
Figura 15 – Cone utilizado para ensaio de mini slump.....	50
Figura 16 – Prensa EMIC DL 20000 do LAMTAC/NORIE.....	51
Figura 17 – Forma de acrílico para moldagem dos cubos utilizados no ensaio de resistência à compressão.....	52
Figura 18 – Exemplo dos corpos de prova cúbicos utilizados no ensaio de resistência à compressão uniaxial.....	53
Figura 19 – Fluxo de calor e calor acumulado de sistemas de referência CUBR e ORTR.....	55
Figura 20 – Fluxos de calor comparativo entre os clínqueres cúbico e ortorrômbo e os sistemas contendo aditivo (A) De manutenção 0,4%; (B) De abertura 0,4%; (C) De manutenção 0,8%; (D) De abertura 0,8%.....	56

Figura 21 – Fluxos de calor comparativos entre os sistemas de referência e contendo aditivos De manutenção e De abertura: (A) clínquer cúbico e teor 0,4%; (B) clínquer cúbico e teor 0,8%; (C) clínquer ortorrômbico e teor 0,4%; (D) clínquer ortorrômbico e teor 0,8%.....	58
Figura 22 – Fluxo de calor evidenciando o momento do segundo pico (hidratação), comparando os clínqueres e aditivos: (A) clínquer cúbico e de manutenção; (B) clínquer cúbico e aditivo de abertura; (C) clínquer ortorrômbico e de manutenção; (D) clínquer ortorrômbico e Aditivo de abertura.....	59
Figura 23 – Calor acumulado, em J/g, para os sistemas (A) ortorrômbico e (B) cúbico..	60
Figura 24 – Resultados do ensaio de resistência à compressão uniaxial comparativo entre os clínqueres e aditivos utilizados: (A) clínquer cúbico e de manutenção; (B) clínquer cúbico e aditivo de abertura; (C) clínquer ortorrômbico e de manutenção; (D) clínquer ortorrômbico e aditivo de abertura.....	63
Figura 25 - Resultado de espalhamento inicial para os diferentes aditivos químicos incorporados.....	65
Figura 26 -Análise de espalhamento ao longo do tempo para (A) clínquer cúbico e aditivos e (B) clínquer ortorrômbico e aditivos	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultado das proporções de C3A cúbico e ortorrômbico nos clínqueres utilizados.....	40
Tabela 2 –Proporções das fases nos clínqueres utilizados (C25-75 e C55-45).....	40
Tabela 3 – Distribuição granulométrica dos clínqueres utilizados (C25-75 e C55-45)....	41
Tabela 4 – Distribuição granulométrica da gipsita natural utilizada.....	42
Tabela 5 – Característica dos Aditivos.....	43
Tabela 6 – Composição dos sistemas.....	44
Tabela 7 – Peso dos sistemas em ensaio de calorimetria isotérmica.....	48
Tabela 8 – Resultados do ensaio de espalhamento para o tempo 0 minutos.....	64

LISTA DE SIGLAS

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

LAMTAC – Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído

NORIE – Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação

NBR – Norma Brasileira

EE – Escola de Engenharia

DECIV – Departamento de Engenharia Civil

a/c: Relação água/cimento

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

C₃A - aluminato tricálcico

C₂S - Silicato dicálcico

C₃S - Silicato tricálcico

C₄AF - Ferro aluminato tetracálcico

AFt - etringita

Afm - monossulfoaluminato

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	5
2 DIRETRIZES DA PESQUISA.....	7
2.1 QUESTÃO DE PESQUISA.....	7
2.2 OBJETIVOS DA PESQUISA.....	7
2.2.1 Objetivo Principal.....	7
2.2.2 Objetivo Secundário.....	7
2.3 PRESSUPOSTO	8
2.4 PREMISA.....	8
2.5 DELIMITAÇÕES.....	8
3 CIMENTO PORTLAND.....	9
3.1 INTRODUÇÃO	9
3.2 ALUMINATO TRICÁLCICO	10
3.3 ADIÇÃO DE GIPSITA.....	12
4 ÁGUA.....	13
4.1 INTRODUÇÃO	13
4.2 RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO.....	13
4.3 HIDRATAÇÃO.....	14
4.4 HIDRATAÇÃO DO C ₃ S E C ₂ S	15
4.5 HIDRATAÇÃO DO C ₃ A NA PRESENÇA DE GIPSITA.....	16
4.6 CALOR DE HIDRATAÇÃO.....	19
4.6 REOLOGIA.....	22
5 ADITIVOS QUÍMICOS PARA MATERIAIS CIMENTÍCIOS.....	23
5.1 INTRODUÇÃO	23
5.2 NORMATIZAÇÃO.....	26
5.3 SUPERPLASTIFICANTES.....	27
5.3.1 Lignossulfonatos.....	30
5.3.2 Sulfonatos de Polinaftaleno.....	30
5.3.3 Sulfonatos de Polimelamina.....	31
5.3.4 Policarboxilatos.....	31
5.4 ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE E C ₃ A.....	34

6 PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	36
6.1 VARIÁVEIS.....	36
6.1.1 Variáveis Dependentes.....	36
6.1.2 Variáveis Independentes.....	37
6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	40
6.2.1 Clínquer.....	40
6.2.2 Gipsita.....	41
6.2.3 Aditivos.....	42
6.3 COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS.....	44
6.4 TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS.....	44
6.4.1 Mistura.....	44
6.4.2 Calorimetria de condução isotérmica.....	46
6.4.3 Mini slump.....	48
6.4.4 Resistência à compressão uniaxial.....	50
7 RESULTADOS.....	54
7.1 CALORÍMETRIA DE CONDUÇÃO ISOTÉRMICA.....	54
7.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	61
7.3 MINI SLUMP.....	64
8 CONCLUSÃO.....	68
REFERÊNCIAS	70
ANEXO A.....	75
ANEXO B.....	77
ANEXO C.....	81

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das civilizações sempre esteve ligado à necessidade de construção de estruturas e, sendo para proteção, expansão ou geração de energia, o uso de materiais cimentantes evoluiu juntamente com essas necessidades, na busca de melhores desempenhos a cada novo projeto. Com isso, o concreto aparece como o material de construção mais utilizado no mundo, apresentando uma produção anual estimada em 12 bilhões de toneladas (Mehta; Monteiro, 2014).

Diferentes necessidades nas construções levaram à diferentes misturas de concreto, e o cimento Portland está presente em muitas delas. As características e composições químicas dos constituintes do cimento Portland, apresentam determinadas propriedades quando reagem quimicamente em contato com a água. Essas propriedades são influenciadas de acordo com as proporções das fases do clínquer, que, por sua vez, estão relacionadas com a matéria prima utilizada na obtenção do clínquer de cimento Portland (Aïtcin; Mindess, 2011).

A composição química das fases presentes no clínquer (aluminato tricálcico – C_3A , silicato dicálcico – C_2S , silicato tricálcico – C_3S e ferroaluminato tetracálcico – C_4AF) e as diferenças em sua estrutura cristalina influenciam fatores como a cinética de hidratação e a reatividade com a água, assim como as características microestruturais dos produtos de hidratação formados (Jolicoeur; Simard, 1998). Dessas fases, o C_3A é a mais reativa do clínquer de cimento Portland. A estrutura cristalina do C_3A puro é cúbica; no entanto o C_3A contendo certas quantidades de álcalis num intervalo compreendido entre 4,6 e 5,7% cristaliza-se com uma estrutura do tipo ortorrômbico (Aïtcin; Flatt, 2016). Essas estruturas cristalinas apresentam uma organização atômica diferente e, portanto, determinam como o C_3A reage com a água, assim como seu grau e reatividade na presença ou ausência de gipsita.

Ainda de acordo com Aïtcin e Flatt (2016), apesar das constantes evoluções, foi nos últimos 40 anos que a tecnologia do concreto fez progressos consideráveis, não devido a melhorias nas propriedades dos cimentos modernos, mas na utilização de aditivos muito eficientes. Esses aditivos são utilizados no concreto para diferentes finalidades, como melhorar a trabalhabilidade, incorporar ar, acelerar ou retardar o tempo de pega, controlar o

desenvolvimento da resistência ou intensificar a resistência à fissuração térmica (Gelardi et al., 2016). Entretanto, o desenvolvimento de uma nova ciência de aditivos resultou em um questionamento dos padrões atuais de aceitação para o cimento. Por exemplo, um determinado superplastificante pode ter um desempenho diferente do ponto de vista reológico com diferentes cimentos Portland, embora estes cimentos estejam de acordo com os mesmos padrões de aceitação (Marchon; Flatt, 2016). Também, segundo Aïtcin e Mindess (2011), do ponto de vista da resistência em estruturas de concreto de cimento Portland com baixos teores água/cimento, menos cimento e agregados são usados para sustentar uma determinada carga, o que pode ser mais facilmente alcançado com o uso de aditivos redutores de água e, com isso, produzir concretos mais duráveis e sustentáveis.

Os aditivos variam bastante em sua composição tornando importante reconhecer que as propriedades do concreto podem ser modificadas pelo uso desses materiais, tanto no estado fresco, quanto no estado endurecido (Mehta; Monteiro, 2014). Com isso, é imprescindível a pesquisa como base de conhecimento sobre como esses materiais irão se apresentar de acordo com as misturas realizadas. Essas propriedades relacionam-se diretamente com as características químicas dos fenômenos que ocorrem em nível microestrutural e, tendo em vista que o clínquer é formado por diferentes fases e diferentes proporções (Kirchheim, 2008), a interação entre todas essas variáveis aponta para uma grande área de pesquisa e inovação na construção.

Em vista dos pontos apresentados, toda melhor compreensão acerca das interações dos materiais cimentantes com aditivos e de como isso pode levar à um consumo mais específico para cada finalidade, pode significar avanços para uma construção mais sustentável.

2 DIRETRIZES DA PESQUISA

As diretrizes da pesquisa que conduzem este trabalho estão descritas neste capítulo.

2.1 QUESTÃO DE PESQUISA

A questão de pesquisa do trabalho é: como a estrutura cristalina do C_3A , quando alterada de cúbica para ortorrômbica, impacta no desempenho de aditivos químicos a base de policarboxilato durante a hidratação, trabalhabilidade e evolução da resistência à compressão em misturas de cimento Portland.

2.2 OBJETIVOS DA PESQUISA

2.2.1 Objetivo Principal

Avaliar como a proporção e estrutura cristalina do aluminato tricálcico impacta nas propriedades de pastas de cimento Portland, no estado fresco e endurecido, na presença de diferentes dosagens e dois tipos de aditivos superplastificantes à base de policarboxilatos.

2.2.2 Objetivo Secundário

Objetivos secundários são:

- Avaliar o efeito das características de dois aditivos sobre a cinética de hidratação de cimento Portland;
- Identificar como a estrutura polimórfica do C_3A afeta o desempenho de aditivos superplastificantes em pastas de cimento;
- Relacionar as propriedades das pastas em estado fresco (cinética de hidratação) com a propriedade em estado endurecido em cimentos com diferente conteúdo de C_3A e aditivos superplastificantes;

2.3 PRESSUPOSTO

O trabalho tem por pressuposto que a adição de aditivos superplastificantes à base de policarboxilatos, em diferentes teores, e as variações nas quantidades de aluminato tricálcico cúbico e ortorrômbico interferem no calor de hidratação, na resistência à compressão e no espalhamento das pastas de cimento Portland.

2.4 PREMISSA

O trabalho tem por premissa que o crescente aumento na utilização de aditivos superplastificantes e a presença de alterações contínuas na química das fases de clínqueres de cimento Portland, em função de sua produção (matéria prima e combustíveis), necessitam ser avaliadas, tendo em vista que, comumente, ocorrem interações indesejadas nesse sistema. O uso de aditivos pode apresentar efeitos distintos na relação com cimentos, ao deslocar o pico de hidratação, prolongando o período de indução ou ainda alterando a liberação máxima de calor. Somado à essas possíveis influências dos aditivos superplastificantes, as diferenças entre as quantidades polimórficas do C_3A nos clínqueres, também podem caracterizar implicações distintas, de acordo com a eficácia do aditivo frente a elas.

2.5 DELIMITAÇÕES

O trabalho delimita-se à:

- Utilização de dois tipos de aditivos superplastificantes;
- Utilização de aditivos comerciais disponíveis no mercado que, por esse motivo, possuem restrição quanto às suas informações de composição, por questões de confidencialidade;
- Utilização, apenas, de dois clínqueres de cimento Portland moído com adição de gipsita e com alteração nos teores de aluminato tricálcico cúbico e ortorrômbico;
- Condução das análises em amostras de pastas de cimento Portland com relação água/cimento fixa, bem como adição de gipsita fixa e apenas um tipo de gipsita.

3 CIMENTO PORTLAND

3.1 INTRODUÇÃO

De uma mistura com proporções adequadas de calcário e argila, em uma composição química bem definida de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , queimada à aproximadamente 1450°C , obtém-se o cimento Portland (Aïtcin;Mindess, 2011), um material inorgânico multicomponente e multifásico (Jolicoeur; Simard, 1998). Essa queima dá origem ao clínquer e permite a formação das fases: silicato tricálcico - $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (alita ou C_3S , como é conhecido na química do cimento); silicato dicálcico - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (belita ou C_2S); aluminato tricálcico - $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (ou C_3A) e ferroaluminato tetracálcico - $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ou C_4AF) (Aïtcin;Mindess, 2011).

As primeiras duas fases, C_3S e C_2S , constituem a fase silicato do cimento Portland, enquanto a fase aluminosa é composta pelo C_3A e C_4AF , sendo também chamada de fase intersticial, pois, durante a queima, esta fase se torna mais ou menos viscosa, unindo as duas fases de silicato (Aïtcin; Flatt, 2016).

A matéria-prima da farinha, para produção de clínquer de cimento Portland, deverá conter cálcio e sílica nas proporções adequadas, pois os silicatos de cálcio são constituintes primários do cimento Portland. Porém, buscando um efeito mineralizante na formação dos silicatos, que consiste em facilitar a sua formação a temperaturas consideravelmente mais baixas do que seria possível de outra forma, são necessários, também, íons de alumínio, ferro e magnésio, além dos álcalis na mistura da matéria prima, o que ocasionará a presença dos aluminatos e ferroaluminatos no clínquer de cimento Portland (Mehta; Monteiro, 2014). Os autores afirmam, ainda, que a composição química comumente usada (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) não expressa exatamente a composição química dos compostos presentes no cimento Portland. Segundo Aïtcin e Flatt (2016) durante a queima, na zona de combustão, os minerais são contaminados por impurezas contidas na farinha da matéria-prima e no combustível, apresentando formas impuras de C_3S e C_2S . Também, dependendo da presença ou ausência de impurezas na sua estrutura cristalina, algumas fases podem se cristalizar de diferentes formas,

como é o caso do C_3A . Quando puro, o C_3A cristaliza-se em forma cúbica, muito reativa, mas de fácil controle da sua rápida hidratação na presença de sulfato de cálcio. Por outro lado, quando certas quantidades de álcalis são incorporadas na rede cristalina do C_3A , ele cristaliza na forma de um cristal tipo ortorrômbico ou monoclinico, apresentando uma reatividade diferente da forma cúbica, mas de maior dificuldade de controle. Em geral, no clínquer, o C_3A cristaliza-se como uma mistura das formas cúbica e ortorrômbica, dependendo da produção deste material (matéria-prima e combustível empregado na queima).

Sabendo das variações possíveis na matéria-prima e condições de não equilíbrio do forno de cimento, sob altas temperaturas, as estruturas cristalinas formadas ficam longe da perfeição e influenciarão fatores como a dimensão da partícula, a temperatura de hidratação e a reatividade das fases do cimento Portland com a água, levando, assim, à instabilidade destas em meio aquoso (Mehta; Monteiro, 2014).

Para produzir cimento Portland, o clínquer é moído com certa quantidade de sulfato de cálcio (Aïtcin; Flatt, 2016), aproximadamente 5%, que agirá no controle das reações iniciais de pega e endurecimento do cimento (Mehta; Monteiro, 2014), como será apresentado a seguir.

3.2 ALUMINATO TRICÁLCICO

O C_3A é a fase mais reativa do cimento Portland, hidratando-se quase instantaneamente quando em contato com água (Aïtcin; Mindess, 2011). Para Aïtcin e Flatt (2016), o C_3A influencia significativamente as propriedades do concreto fresco e endurecido apesar de seu baixo teor relativo em relação às fases C_2S e C_3S , em torno de 8%. Em casos de cimentos brancos, com altos teores de C_3A , podendo chegar à mais de 10%, a reologia se torna particularmente difícil de controlar.

Mehta e Monteiro (2014) afirmam que, a menos que se desacelere a rápida hidratação do C_3A de alguma forma, não seria possível utilizar o cimento Portland para a grande maioria das aplicações da construção, pois, segundo Aïtcin e Mindess (2011), em contato com a água, o C_3A reage rapidamente formando hidratos aluminosos que endurecem imediatamente. Como solução simples e econômica, a adição de alguma forma de sulfato de cálcio retarda essa hidratação precoce (Aïtcin; Mindess, 2011), papel geralmente cumprido pela adição de gipsita (Mehta; Monteiro, 2014), como será discutido adiante.

No sistema $\text{CaO}\cdot\text{Al}_3\text{O}_3$ podem ocorrer diversos tipos de aluminatos de cálcio hidráulicos, sendo o aluminato tricálcico o principal aluminato do cimento Portland (Mehta; Monteiro, 2014). Durante sua formação, a presença de quantidade significativa de íons estranhos em sua rede cristalina, de acordo com a matéria-prima de produção do clínquer de cimento Portland, poderá resultar em mudanças na rede cristalina do C_3A . Tendo em vista que nos fornos de cimento os íons K^+ ou Na^+ são incorporados facilmente pelo C_3A , o teor de sódio poderá ser o responsável pelas alterações na estrutura cristalina do C_3A . Sendo assim, enquanto o teor de Na_2O permanece abaixo de 3,7%, a forma cristalina do C_3A é cúbica (C_3A puro) e até 4,6% do teor de Na_2O , o C_3A começa a cristalizar-se em uma rede ortorrômbica. Na ausência de sulfatos, quanto menos Na_2O aprisionado na estrutura cristalina do C_3A , maior a quantidade de C_3A cúbico e mais reativo é este C_3A , já no caso de maior quantidade de Na_2O no clínquer, maior quantidade de C_3A ortorrômbico e menos reativo ele será (Aïtcin, 2008).

Segundo Kirchheim (2008), existem disparidades entre pesquisadores sobre a reatividade das formas cristalinas cúbica e ortorrômbica do aluminato tricálcico, bem como na relação entre estas formas junto à superplastificantes, que se apresenta como motivação do presente trabalho. Entretanto, para a autora, em situações de ausência de gipsita, o C_3A cúbico apresentou maior reatividade e liberação de calor, enquanto a reatividade com sulfatos parece seguir um padrão inverso, pois o C_3A ortorrômbico, na presença da gipsita, mostrou-se mais reativo, podendo levar a problemas de início de pega e trabalhabilidade.

3.3 ADIÇÃO DE GIPSITA

A adição de sulfato de cálcio pode ser vista como a primeira “adição química mineral” ao cimento, de acordo com Jolicoeur e Simard (1998), utilizada para controlar a natureza e as propriedades dos produtos de hidratação dos aluminatos. Na presença dos íons de sulfato de cálcio o C_3A é transformado em etringita, retardando, assim, consideravelmente, a hidratação da matriz cimentícia.

O sulfato de cálcio é adicionado, geralmente, na forma de gipsita ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), podendo ser utilizada a anidrita (CaSO_4), presente frequentemente nas fontes naturais de gipsita (Bullard et al., 2011). Também pode ser encontrado hemidrato ($\text{CaSO}_4\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), hemidrato desidratado e sulfato de cálcio sintético. Todos esses compostos são formas diferentes de sulfato de cálcio que possuem, portanto, taxas diferenciadas de solubilidade em água, sendo a anidrita

crystalina a solução menos solúvel e o hemidrato desidratado e o sulfato de cálcio sintético os mais rapidamente solúveis (Aïtcin; Flatt, 2016).

Segundo Mehta e Monteiro (2014), a gipsita é a principal forma de sulfato de cálcio e se dissolve muito rapidamente em água, se comparada às demais fases do clínquer. Mais solúvel que a gipsita é o hemidrato, que, continuamente, está incorporado ao cimento Portland, por conta da desidratação da gipsita, que pode ocorrer no período final da operação de moagem. A desidratação da gipsita para hemidrato pode ocorrer, dependendo das condições de temperatura e umidade da moagem com o clínquer na produção do cimento Portland e, tendo em vista a maior solubilidade dessa forma de sulfato de cálcio, pode ocorrer maior concentração inicial de sulfato de cálcio na solução, podendo, inclusive, induzir ao aumento da taxa de precipitação de etringita (Pourchet et al., 2009).

4ÁGUA

4.1 INTRODUÇÃO

O papel crucial da água acompanha o concreto ao longo de sua produção e vida útil, como reologia do concreto fresco (juntamente com aditivos), solubilidade inicial das diferentes espécies iônicas das adições, condutividade térmica e elétrica do concreto fresco e a segregação e exsudação no estado fresco. Já durante o processo de endurecimento, ela atua nas reações de hidratação e suas consequências físicas, dinâmicas e volumétricas, na retração autógena e na condutividade elétrica e térmica desse estado. Continua a participar do processo de hidratação das diferentes fases do clínquer no estado endurecido, bem como de outros materiais cimentantes presentes nas adições, parando apenas quando não estiver mais disponível, quando não há mais partículas anidras para hidratar ou quando a pasta hidratada está tão densa que a água não consegue mais migrar para hidratar as partículas anidras restantes (Aïtcin; Mindess, 2011).Entretanto, os autores também afirmam que, o fato de a ação benéfica da água ser inversamente proporcional a sua facilidade de uso, é o maior problema no concreto. Isto porque, ao passo que é barato e fácil introduzi-la no concreto fresco, é preciso utilizá-la com parcimônia, pois variações na quantidade ótima podem alterar significativamente propriedades do concreto fresco e endurecido. Por outro lado, quando seu uso é benéfico e pode ser abundante, como na cura, é seguidamente considerado um incômodo oneroso.

4.2 RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO

A relação água/cimento (a/c) tem grande importância nas características do concreto, governando suas propriedades, nos estados fresco e endurecido e, principalmente, quando a durabilidade é uma preocupação. Segundo Aïtcin e Mindess (2011), não há outro caminho para aumentar a vida útil das estruturas em 100 anos ou mais sem baixar o teor a/c do concreto e curá-lo apropriadamente. Estruturas mais duráveis levam à sustentabilidade, uma vez que menores necessidades de reparos e reconstruções se refletem em menor gasto de

materiais e, conseqüentemente, em todo o seu ciclo produtivo e poluidor que está incluído em sua produção.

Pode-se tornar fácil entender o significado oculto da relação a/c, por ter assim, uma maneira indireta de avaliar a distância média entre as partículas de cimento em uma pasta, pois, quanto menor a relação a/c, menor será a distância entre as partículas de cimento, como é explicado por Aïtcin e Mindess (2011). Segundo os autores, quanto menor o espaço entre as partículas de cimento, mais rápido os hidratos de cimento irão preencher os espaços entre as partículas de cimento e mais forte serão as ligações entre esses hidratos e, conseqüentemente, mais resistente será o concreto.

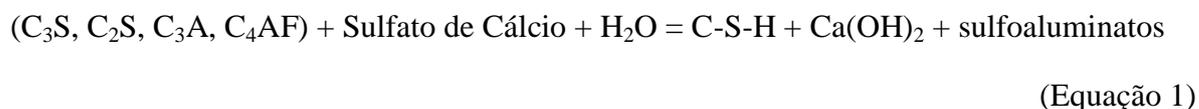
A água, utilizada nas misturas com cimento Portland tem diferentes destinações a partir de sua adição. Uma quantidade reage quimicamente com o cimento formando hidratos e, para isso, a relação água/cimento necessária é 0,22, correspondendo como o montante de água consumida quimicamente pela reação de hidratação. Outra parte acaba fisicamente aprisionada por esses hidratos como água de gel, ficando indisponível para hidratar partículas anidras ainda não hidratadas, tornando a relação a/c necessária para hidratar completamente a pasta de cimento igual a 0,42. Por fim, a pasta de cimento Portland hidratada apresentará quatro partes: os hidratos; a água de gel; a água capilar e os poros preenchidos com vapor de água, o que indica que, quanto maior o teor a/c, maior a quantidade de água restante como água capilar no sistema final e, quanto maiores os capilares, maior o volume ocupado por água não utilizada, já que toda água acima de uma relação a/c, introduzida para amassamento, não será utilizada para hidratação e permanecerá no concreto como água capilar. Ao se levar em conta a durabilidade da estrutura, a grande quantidade de capilares interligados pode facilitar a entrada de agentes agressivos no concreto e essa grande rede também favorecerá a rápida evaporação da água capilar, aumentando, assim, a retração por secagem e levando a um concreto de baixa resistência (Aïtcin;Mindess, 2011).

4.3 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

A hidratação é a reação química, acompanhada de liberação de calor, entre a água e as fases anidras presentes no cimento Portland, transformando-as em hidratadas, com desenvolvimento progressivo da microestrutura e endurecimento do concreto (Aïtcin;Mindess, 2011). De acordo com Bullard et al. (2011), a compreensão dos mecanismos

da hidratação permeia tanto o meio acadêmico, considerando-se a complexidade e interdependência dos fenômenos químicos, como o prático, em que a busca por misturas mais sustentáveis, associada à utilização de novos aditivos e adições, leva a misturas mais complexas, sendo fundamental a compreensão dos mecanismos cinéticos básicos de hidratação para corretamente proporcionar as misturas.

Diversos processos físico-químicos e termodinâmicos ocorrem simultaneamente, ou em sequência, quando as fases do cimento Portland começam a se hidratar, em que reações heterogêneas destas fases anidras com a água, envolvendo a solução e as interfases, levam à formação de produtos de hidratação que darão origem a uma matriz estável e densa (Jolicoeur; Simard, 1998). Ao reagirem com a água, os silicatos C_3S e C_2S são transformados em silicato de cálcio hidratado, que, por terem variação na morfologia e composição química, são descritos segundo a denominação C-S-H, e cal hidratada (ou Portlandita; $Ca(OH)_2$ ou CH). O C_3S , por ter maior concentração de cal, libera mais $Ca(OH)_2$ do que o C_2S . A fase intersticial (C_3A e C_4AF), com a presença do sulfato de cálcio, é transformada em etringita (AFt) e monossulfoaluminato (AFm). Pode-se observar essas reações de acordo com a equação abaixo:



No concreto endurecido, de um ponto de vista mecânico, o $Ca(OH)_2$ não influencia na resistência, sendo responsável por elevar o pH na água intersticial, de forma a proteger o aço da corrosão induzida por carbonatação. Essa situação de proteção pode ser observada enquanto a cal não sofrer a carbonatação pelo CO_2 contido no ar (Aitcin; Flatt, 2016).

4.4 HIDRATAÇÃO DO C_3S E C_2S

Jolicoeur e Simard (1998) definem a reatividade das fases minerais do cimento Portland com água segundo a sequência: $C_3A > C_3S > C_2S \sim C_4AF$ e responsabilizam a hidratação dos silicatos pela pega e desenvolvimento da resistência inicial, particularmente o C_3S . Normalmente, os silicatos hidratados formam um sólido poroso, pouco cristalino, com características de um gel rígido, chamado, por vezes, de *gel de tobermorita* (C-S-H), por se assemelhar à um mineral de estrutura aparentemente semelhante (Mehta; Monteiro, 2014). Para Gartner et al. (2017), a hidratação dos silicatos forma a fase hidratada chave da reação do cimento Portland com a

água, uma vez que o C-S-H, produto desta hidratação, desempenha um papel dominante na determinação das propriedades mecânicas, físicas e químicas do concreto.

4.5 HIDRATAÇÃO DO C₃A NA PRESENÇA DE GIPSITA

Quennoz e Scrivener (2012) apontam o C₃A como um dos constituintes principais do cimento Portland, apesar de, normalmente, representar menos de 10% de sua composição total. A reação do C₃A com a água é, geralmente, controlada pela adição de gipsita, buscando garantir a viabilidade do cimento no concreto. Essa ação do sulfato de cálcio, como retardador da reação do C₃A, é descrita por diferentes hipóteses, possivelmente por conta de seus mecanismos ocorrerem em idades muito precoces, em condições que, muitas vezes, não seguem um controle rigoroso, ocasionando desentendimentos nas interpretações dos dados experimentais (Minard et al., 2007).

Na hidratação do C₃A na presença dos sulfatos são produzidos a etringita e o monossulfoaluminato, cujas quantidades dependem, principalmente, da superfície específica de C₃A, a qual irá limitar a dissolução, originando um processo lento na taxa de formação da etringita (Minard et al., 2007). A estabilidade de formação dessa camada de alumina ou etringita gel, que irá circundar as partículas, determinará a reatividade do C₃A restante (Kirchheim, 2008), sendo o declínio na taxa de reação devido à uma diminuição na área de superfície reativa do C₃A, ocasionada pela adsorção superficial de íons de cálcio ou sulfato, bloqueando, assim, os locais de dissolução (Gismera-Diez et al., 2015) e controlando a velocidade de formação de etringita e o consumo de sulfato (Bullard et al., 2011).

Segundo Scrivener e Nonat (2011), esse efeito dos íons sobre a dissolução das fases não é exclusivo do C₃A e, da mesma forma que alguns íons podem inibir o crescimento de cristais, alguns podem mitigar a dissolução.

Os íons SO₄²⁻ tornam-se bastante raros quando o sulfato de cálcio, que foi adicionado, é consumido, fazendo com que a etringita, que não é uma fase estável dentro do concreto, se torne uma fonte de sulfato de cálcio para a continuidade das reações com o C₃A remanescente, transformando-se em monossulfoaluminato (Aïtcin; Flatt, 2016). Bullard et al. (2011) sustentam que o esgotamento dos íons sulfato em solução causa uma dessorção líquida dos íons de sulfato da superfície do C₃A, buscando restabelecer o equilíbrio dinâmico entre as formas adsorvidas e a solução. De acordo com Minard et al. (2007), após o

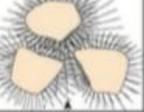
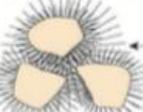
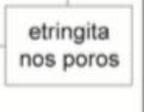
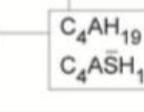
desaparecimento dos íons sulfato em solução, a taxa de dissolução do C_3A aumenta, de modo à suportar a hipótese de que o atraso na hidratação está relacionado à adsorção dos íons de sulfato.

Complementarmente, Scrivener et al. (2015) afirmam que o controle das reações nos estágios iniciais pela adição de sulfato de cálcio não está relacionado à formação de uma camada inibidora de etringita e que, a formação de etringita continua após o esgotamento de íons de sulfato em solução por conta da dessorção de íons sulfato do C-S-H.

Sendo assim, segundo Aïtcin e Mindess (2011), a reatividade do C_3A será influenciada por diferentes fatores, como: a taxa de solubilidade do C_3A , que dependerá da sua forma cristalina (cúbica ortorrômbica ou uma mistura das duas); da quantidade de C_3A ; da finura do cimento que irá influenciar na quantidade de locais com C_3A ativo presente na superfície das partículas de cimento; e a quantidade de sulfatos alcalinos presentes no clínquer.

De acordo com Mehta e Monteiro (2014), nas pastas de cimento Portland, as reações de hidratação dos aluminatos irão determinar amplamente as características de enrijecimento (perda de consistência) e pega (solidificação), sendo que o fator que determina a relação aluminato/sulfato pode ocasionar diferentes fenômenos na pasta de cimento Portland, como ilustrado na Figura 1 e discutido a seguir:

Figura 1 - Influência da relação aluminato/sulfato na fase aquosa sobre as características da pega de pastas de cimento Portland.

Reatividade do C_3A no clínquer	Disponibilidade de sulfato na solução	Idade da hidratação			
		< 10 min	10 - 45 min	1 - 2 horas	2 - 4 horas
Baixa	Baixa	trabalhável 	trabalhável 	menos trabalhável 	pega normal 
Alta	Alta	trabalhável 	menos trabalhável 	pega normal 	etringita nos poros 
Alta	Baixa	trabalhável 	pega rápida 		
Alta	Nenhuma ou muito baixa	pega instantânea 	C_4AH_{19} e C_4ASH_{18} nos poros 		
Baixa	Alta	falsa pega 	Cristalização de agulhas de gipsita nos poros 		

(fonte: Mehta; Monteiro, 2014)

No Caso I, a baixa concentração de aluminato e sulfato proporcionará uma pasta de cimento trabalhável por pelo menos 45 min, até que os espaços ocupados pela água sejam preenchidos pelos cristais de etringita, sendo este o comportamento habitual esperado para cimentos Portland de pega normal.

Quando as concentrações de aluminatos e sulfatos são altas na fase aquosa, como no Caso II, a etringita se forma rapidamente em grande quantidade, ocasionando a perda de trabalhabilidade entre 10 e 45 min e endurecimento entre 1 e 2 horas, sendo esta uma ação característica de cimentos recém produzidos, com altos teores de C_3A e sulfatos alcalinos ou sulfatos de cálcio hemidratado.

O Caso III ilustra o fenômeno da pega rápida, que ocorre quando há a perda de trabalhabilidade em menos de 45 min, ocasionada pela formação de cristais em formato

hexagonal de monossulfato e aluminato de cálcio hidratado, por conta da baixa quantidade de sulfato em contraste com a alta reatividade do C_3A presente.

De outra forma, com grande liberação de calor e pouca resistência final, o Caso IV ocorre quando pouca ou nenhuma quantidade de gipsita é adicionada ao clínquer de cimento Portland, fazendo com que a hidratação do C_3A seja rápida, com grande quantidade de formação de aluminatos de cálcio hidratados. Neste caso tem-se o fenômeno da pega instantânea.

Por fim, no Caso V, a rápida formação de grandes cristais de gipsita com associada perda na resistência caracteriza o fenômeno da falsa pega. Quando o C_3A é de baixa reatividade e há grande quantidade de sulfato de cálcio hemidratado no cimento, a fase aquosa conterá baixa concentração de íons aluminato que se tornarão supersaturados com referência aos íons sulfato e cálcio, dando origem assim a esses grandes cristais de gipsita.

Por fim, Mehta e Monteiro (2014) explicam que a adição de sulfato de cálcio age de forma contrária nos silicatos em relação aos aluminatos, pois acaba aumentando a solubilidade dos compostos de silicato de cálcio na presença de íons sulfato na fase aquosa. Com isso, percebe-se uma aceleração da hidratação da alita (C_3S), aumentando a taxa de endurecimento dos cimentos.

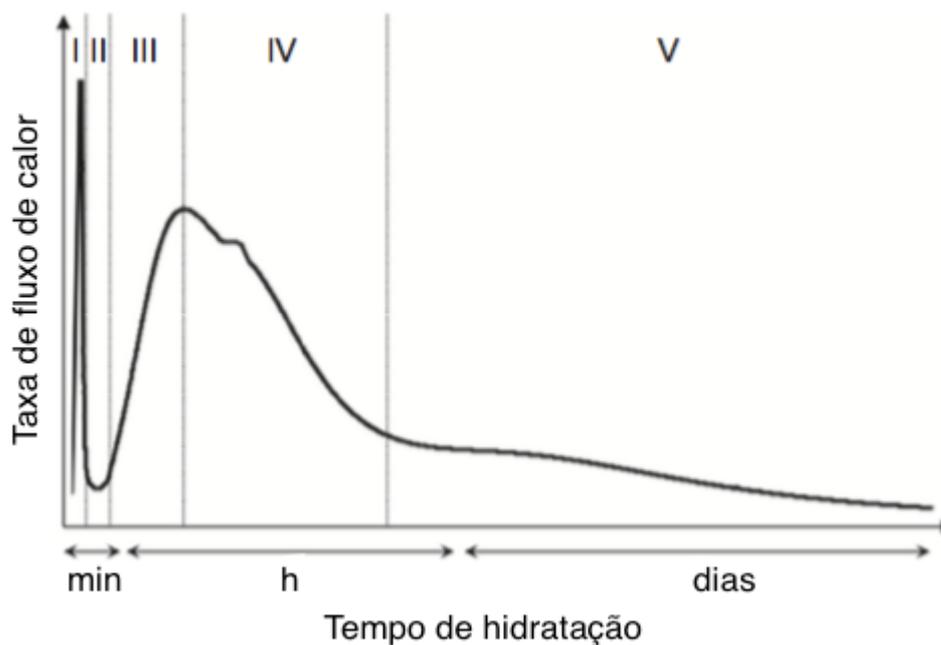
4.6 CALOR DE HIDRATAÇÃO

O cimento Portland possui compostos que não estão em equilíbrio e, por serem produtos de reação à alta temperatura, estão em estado de alta energia. Para atingirem estados estáveis de baixa energia, em contato com a água, a reação de hidratação libera esta energia em forma de calor, caracterizando, assim, um processo exotérmico (Mehta; Monteiro, 2014). Sendo as reações de hidratação das 4 fases minerais do cimento Portland exotérmicas, há um aumento na temperatura do concreto, em que o C_3A é a fase que libera maior quantidade de calor por unidade de volume, seguido pelo C_3S e C_2S . Porém, por ter baixa concentração no cimento Portland -cerca de 8% de C_3A -o maior responsável pelo desenvolvimento do calor total de hidratação é o C_3S . A temperatura do concreto é coordenada pela quantidade de cimento que está se hidratando ao mesmo tempo e, como a finura do cimento irá influenciar na velocidade de hidratação, cimentos mais finos irão hidratar-se mais rapidamente, por terem maior área

específica de superfície em contato com a água, e, assim, desenvolverem maior calor de hidratação (Aïtcin;Mindess, 2011).

A hidratação do cimento Portland e de suas quatro fases principais, C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , pode ser descrita pela taxa de evolução do calor com o tempo, como apresentado na Figura 2 (Aïtcin; Flatt, 2016). De acordo com Marchon e Flatt (2016), esta curva representa, principalmente, as fases de hidratação do C_3S .

Figura 2 - Representação esquemática da liberação de calor e ilustração dos diferentes estágios durante a hidratação de um cimento Portland ordinário



(fonte: Marchon; Flatt, 2016).

No passo I, mistura, a primeira liberação de calor está relacionada à dissolução de diferentes espécies iônicas e início da hidratação do C_3S e C_3A (Aïtcin; Flatt, 2016), onde o C-S-H formado começa a cobrir a superfície das partículas de cimento (Marchon; Flatt, 2016). Após os primeiros minutos, se houver aditivo, este estará interagindo, majoritariamente, com os produtos de hidratação. Ao final desta etapa, que irá durar 15 minutos, uma redução na

velocidade das reações faz o sistema entrar no período de dormência (Jolicoeur; Simard, 1998).

Durante o passo II, a atividade química é muito reduzida, correspondendo ao “período dormente” (Aïtcin; Flatt, 2016). Nesta etapa, entre uma e duas horas depois da mistura, há um rápido aumento no pH e a dissolução das fases do clínquer é retardada pelo aumento do teor de Cálcio da solução aquosa, diminuindo, consideravelmente, a liberação de calor (Marchon; Flatt, 2016). Scrivener et al. (2015) reiteram que, neste período a taxa de reação é lenta e a dissolução depende apenas da concentração da solução.

Na etapa III, C_3S e C_3A continuam a hidratar-se (Aïtcin; Flatt, 2016). De acordo com Marchon e Flatt (2016), 5 horas após a mistura, ocorre o “gatilho químico” da reação de hidratação, representado pela repentina precipitação dos cristais de $Ca(OH)_2$, que aceleram a dissolução das fases anidras do clínquer e, por esta precipitação ser endotérmica, a liberação de calor não é muito alta no início. Contudo, Scrivener et al. (2015) explicam que, o calor absorvido pela precipitação do hidróxido de cálcio é superado pelo aumento na taxa de dissolução do C_3S , período em que o C-S-H também cresce rapidamente. Ainda de acordo com os autores, o sistema move-se para um equilíbrio dinâmico em que, assim que os íons são removidos da solução pela precipitação dos hidratos, aumenta a taxa de dissolução até os íons serem substituídos em solução.

No IV passo, estágio de endurecimento, 9 horas após a mistura, ocorre a liberação de SO_4^{2-} decorrente da decomposição da etringita, que formará cristais de monosulfoaluminato de cálcio. A formação de um pico exotérmico ocorre, por conta da reação rápida dos aluminatos, e irá acelerar a taxa de hidratação da pasta de silicato (Marchon; Flatt, 2016). Em cimentos Portland, com proporções tipicamente usadas de sulfatos/ C_3A , a reação de C_3A acelera por volta de 15 à 18 horas, quando a concentração de sulfato em solução se esgota (Scrivener et al., 2015), mas continua a formação de etringita através dos íons sulfato desorvidos do C-S-H (Quennoz; Scrivener, 2012) .

Nos três primeiros dias de um concreto de cimento Portland típico será liberado, em média, cerca de 30% do calor potencial, enquanto os outros 70% ocorrerão nos 7 primeiros dias da hidratação (Mehta; Monteiro, 2014). Segundo Jolicoeur e Simard (1998), este é o período de cura do concreto que irá de 1 até 28 dias após a mistura.

4.7 REOLOGIA

As primeiras horas que seguem a mistura do concreto são as mais críticas e é preciso muita atenção na reologia da pasta durante esse período (Aïtcin;Mindess, 2011). De acordo com Tattersall (2003), a trabalhabilidade será definida de acordo com diferentes avaliações para cada determinada especificação, dentre as quais pode-se citar qualitativamente: fluidez; compactabilidade, capacidade de finalização; bombeabilidade. Já em um quantitativo empírico, deve-se considerar: slump; fator de compactação; e fluxo de propagação; e, por fim, quantitativamente fundamentado: viscosidade; mobilidade; extensão de escoamento.

Dentre tantas definições, que influenciarão em tantos aspectos, torna-se de grande importância a atenção na reologia dos sistemas água-cimento. As forças coesivas que se formam entre as partículas de cimento, assim que ocorre o primeiro contato com a água, e esta começa a molhar as partículas, geralmente é chamada de trabalhabilidade, sendo o desenvolvimento dos primeiros hidratos na superfície das partículas de cimento os responsáveis por essas forças coesivas, que não tendendo a aumentar muito rapidamente, possibilitarão o transporte e lançamento do concreto por cerca de 90min. O risco de segregação e exsudação pode ser reduzido consideravelmente a partir dessas forças coesivas criadas pelo “molhamento inicial” das partículas de cimento, no caso de uma dosagem bem proporcionada (Aïtcin; Flatt, 2016).

Por muito tempo alteração na reologia do concreto era modificada unicamente com a alteração na dosagem de água, mas os aditivos atuais passaram a desempenhar esse papel, de forma que um concreto moderno terá sua reologia definida por um equilíbrio da dosagem de água e aditivos (Aïtcin; Flatt, 2016).

5 ADITIVOS QUÍMICOS PARA MATERIAIS CIMENTÍCIOS

5.1 INTRODUÇÃO

A maioria do concreto produzido em todo mundo, nos dias atuais, conforme Mehta e Monteiro (2014), contém um ou mais aditivos e/ou adições e, nos países desenvolvidos, o uso de aditivos e adições chega a ser estimado entre 80 a 90% do concreto produzido. Devido aos vários constituintes do cimento, e a utilização de vários aditivos, as interações, entre esses dois sistemas químicos complexos, influenciarão as reações de hidratação do cimento, trazendo consequências para o concreto fresco e endurecido, que podem, por vezes, serem difíceis de racionalizar (Jolicoeur; Simard, 1998).

Os agentes tensoativos, os polímeros e os sais solúveis têm como funções incorporar ar, controlar o tempo de pega ou tornar plásticas as misturas de concreto fresco, sendo possível, com pequenas quantidades desses materiais, reduzir o consumo de água com manutenção da consistência requerida, sendo este chamados de “redutores de água” (Mehta; Monteiro, 2014). Cheung et al. (2011) destacam o uso de aditivos com a função de inibir a corrosão do aço no concreto, ajustar o comportamento reológico e aprisionar ar, visando conferir maior resistência às estruturas.

Um aumento na dosagem, de um dado dispersante, só afetará a fluidez enquanto a mistura continuar a adsorver na superfície das partículas sólidas (Marchon et al., 2016), pois, de acordo com Gelardi e Flatt (2016), o efeito da fluidez se dará, particularmente, pela fração de dispersante adsorvido. Este equilíbrio entre a parte das adições adsorvidas e as que permanecem na solução poderá depender tanto da mistura, pois será influenciada pela natureza da superfície das partículas que precisarão adsorver o aditivo, quanto da dosagem do aditivo, que irá afetar esta relação intensamente, de acordo com sua natureza química. As moléculas também podem acabar sendo desorvidas se tiverem pouca afinidade e as condições forem alteradas. Observa-se, com isso, que as adições podem estar sujeitas à adsorção competitiva, reduzindo seu desempenho, sendo que vários fatores podem influenciar esta relação (Marchon et al., 2016).

A capacidade de adsorção na superfície das partículas de cimento é responsável pelas propriedades da maioria das misturas de concreto em que a eficiência dessa adsorção está ligada à composição química, ao tamanho e à estrutura da molécula e à dosagem na composição da fase líquida. Como o cimento Portland é um sistema de multicomponentes e o processo de hidratação envolve a formação de novas fases, diferentes misturas e diferentes cimentos ocasionarão distintas situações entre aditivos e misturas e, sendo a adsorção o fenômeno fundamental que controla a eficiência das misturas, determinar a conexão entre estes fatores são aspectos importantes que precisam ser cuidadosamente abordados (Marchon et al., 2016).

Segundo Mailvaganam (2002), para ser classificado como um aditivo redutor de água, é preciso que ele seja capaz de reduzir o consumo de água de uma mistura e manter a consistência desejada, o que originará concretos com aumento na resistência (Brooks et al., 1981). Normalmente, aditivos utilizados para incorporação de ar ou redução de água nas misturas de concreto são chamados tensoativos ou conhecidos também como surfactantes. Os tensoativos têm composição, sobretudo, de moléculas orgânicas de cadeia longa, em que uma extremidade tem função de atrair a água, hidrofílica, e a outra de repelir, hidrofóbica, sendo que a maioria dos tensoativos aniônicos, utilizados para concretos, possuem uma cadeia apolar e uma cadeia contendo alguns grupos polares (Mehta; Monteiro, 2014).

Como mecanismo de ação dos surfactantes redutores de água, o grupo polar aniônico está ligado a uma cadeia de hidrocarboneto que é polar. Então, quando a água é adicionada ao cimento, juntamente com um desses surfactantes, a cadeia polar é adsorvida ao longo das partículas de cimento, fazendo com que não apenas a tensão superficial da água seja reduzida, mas também que as partículas de cimento se tornem hidrofílicas (Mehta; Monteiro, 2014), como exemplificado na Figura 3.

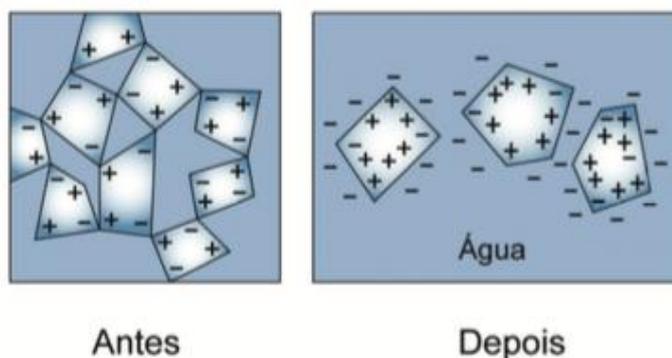
Figura3 - Surfactante com vários grupos polares aniônicos na cadeia de hidrocarboneto adicionado ao sistema cimento-água. A cadeia polar é adsorvida na superfície da partícula de cimento.



(fonte: adaptado de Mehta; Monteiro, 2014)

Alcança-se, assim, um sistema bem disperso, evitando a floculação, que, segundo Quanji (2010) resulta de um processo em que as partículas finas se combinam em flocos, que ocorreria no caso de não se utilizar um surfactante. Na situação de não utilização, a alta tensão superficial da água, devido à presença de ligações de hidrogênio na molécula e à tendência à floculação das partículas de cimento, ocasionada por conta de sua fabricação, em que, forças de atração são criadas entre as arestas, cantos e superfície dos minerais, carregadas positiva e negativamente, após serem finamente moídos, ocasionariam um sistema com problemas de dispersão (Mehta; Monteiro, 2014). De acordo com Aïtcin e Mindess (2011), durante a moagem, as cargas elétricas, que aparecem nas superfícies fraturadas das partículas de cimento, são particularmente negativas em cristais C_3S e C_2S e positivas nos cristais C_3A e C_4AF . As situações da mistura floculada e devidamente dispersada podem ser observadas na Figura 4.

Figura 4 - Representação esquemática da formação de flóculos pelas partículas de cimento antes da adição de surfactante redutor de água, e a dispersão dos flóculos após a adição



(fonte: adaptado de Mehta; Monteiro, 2014)

Aïtcin e Mindess (2011) enfatizam que, para melhorar o desempenho, é necessário que todos os cimentos sejam dispersados, a fim de que o cimento Portland não perca parte de seu potencial de ligação, como ocorre em casos de floculação.

A eficiência dos surfactantes tem um intervalo de duração limitado, uma vez que, quando as partículas de cimento começam a hidratar-se e grandes quantidades de etringita iniciam sua formação, o surfactante presente no sistema acaba sendo capturado, o que afetará as relações do aditivo com o cimento. Observa-se, com isso, diferentes interferências na associação do aditivo com as partículas de cimento, em que a finura de moagem e composição do cimento com alterações nos teores de seus componentes que influenciam a formação da etringita, também influenciarão o efeito do aditivo (Mehta; Monteiro, 2014).

5.2 NORMATIZAÇÃO

A regulamentação dos aditivos no Brasil está descrita pela ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 11768:aditivos químicos para concreto de cimento Portland, onde os aditivos são classificados de acordo com sua função. Sobre os aditivos que serão utilizados neste trabalho, a norma descreve:

Superplastificante tipo II: aditivo que aumenta consideravelmente o abatimento e a fluidez de argamassas ou concretos frescos sem o uso de água adicional; ou que, para um mesmo abatimento, permite elevadíssima redução na quantidade de água necessária à mistura.

Redução de água mínima de 20%.

5.3 SUPERPLASTIFICANTES

Segundo Aïtcin e Mindess (2011), superplastificantes são, simplesmente, produtos químicos que dispersam as partículas de cimento, mas são considerados os componentes chave para um concreto durável e sustentável. De acordo com Mehta e Monteiro (2014), em contraste com os aditivos redutores de água normais, os aditivos superplastificantes podem reduzir a água de amassamento em 3 a 4 vezes, sendo chamados, então, de redutores de água de alta eficiência. O efeito dos superplastificantes está baseado, simplificada, na adsorção do aditivo pelas partículas de cimento, conferindo, assim, forte carga negativa que diminuirá, significativamente, a tensão superficial da água circundante, a fim de que a suspensão possa fluir. Nishibayashi et al. (1981) explicam que um concreto fluído é caracterizado por baixos valores de tensão de cisalhamento e de viscosidade.

Conforme Malhorta (1989), a dissociação dos aglomerados de partículas de cimento diminui significativamente a viscosidade do sistema cimento-água-superplastificante. Essa fluidez é aumentada no concreto pelos superplastificantes, sem a adição de excesso de água (Gelardi; Flatt, 2016). Assim sendo, o concreto se torna trabalhável por um período maior de tempo, facilitando processos como transporte, lançamento, bombeamento e adensamento (Marchon; Flatt, 2016) fazendo com que a água não seja mais o único meio de controle da reologia do concreto (Aïtcin; Mindess, 2011).

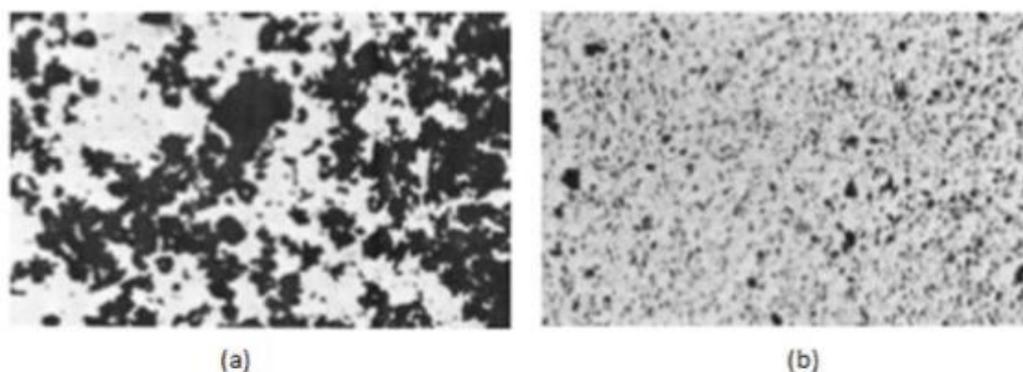
Segundo Kishitaniet al. (1981), o uso de concretos mais fluidos aumentou desde metade dos anos 70. Por isso, o uso de superplastificantes se mostra imprescindível no alcance da redução do teor de a/c contido nos concretos convencionais de alto “slump”, sendo que a adição de superplastificantes não demonstra influências adversas na performance final das estruturas. O uso intenso de superplastificantes, com este fim, vem do fato de que seu principal efeito é reduzir a tensão de escoamento, conforme relatado por Nkinamubanziet al. (2016), em que esta, por sua vez, é definida como a tensão abaixo da qual o material deixa de fluir, implicando em consequências muito importantes no comportamento de concretos.

No concreto fresco não há segregação ou exsudação indevida com o uso de superplastificantes, desde que sejam utilizadas a dosagem correta de aditivo e proporções

adequadas da mistura de concreto (Malhorta, 1989). Mehta e Monteiro (2014) atribuem esse fato à dimensão coloidal das partículas de cadeia longa dos aditivos que, possivelmente, causam obstrução nos canais de fluxo de água de exsudação do concreto, de modo que a segregação também não seja um comportamento comum em concretos muito fluidos. No concreto endurecido, a redução no teor de água, possibilitada pelo uso de superplastificantes, geralmente é proporcional ao aumento nas propriedades mecânicas, à resistência à compressão e à flexão e ao módulo de elasticidade (Malhorta, 1989) podendo ser esperando também destes concretos uma maior durabilidade.

A maior velocidade de hidratação do cimento em um sistema bem disperso, acarretado pelo uso de superplastificante, é apontada por Mehta e Monteiro (2014) como responsável por esse aumento nas propriedades mecânicas de resistência à compressão e flexão. É possível observar a diferença na floculação entre misturas com e sem superplastificante na Figura 5.

Figura 5 - (a) Micrografia de partículas de cimento floculadas em uma suspensão cimento Portland-água sem a presença de aditivo; (b) micrografia do sistema após ter sido disperso na presença de um aditivo superplastificante



(fonte: adaptado de Mehta; Monteiro, 2014)

Aïtcin (2008) afirma que as partículas de superplastificante reagem preferencialmente com a fase intersticial, podendo, também, ser absorvidas pelo C_3S e explica como elas agem na calorimetria, como segue:

A ação físicoquímica das moléculas de superplastificante podem ser facilmente vistas por calorimetria adiabática: o uso de um superplastificante move o máximo do fluxo de calor. Quando uma pequena quantidade de superplastificante é usada, o

pico de calor aparece mais cedo do que num sistema água/cimento enquanto é retardado quando a dosagem de superplastificante é alta. Esse efeito inicial acelerado é explicado por uma melhor defloculação das partículas de cimento que resulta na hidratação de maior número delas e uma dispersão mais homogênea das partículas de cimento dentro da suspensão. Mas se a dosagem de superplastificante aumenta, o efeito da aceleração desaparece, porque a adsorção das moléculas de superplastificante na superfície das partículas de cimento impede elas de reagirem com a água. Não só o pico é atrasado, como não é tão alto.

Abaixo, de acordo com Nkinamubanziet al. (2016), são apresentados os superplastificantes mais utilizados em termos de aumento da capacidade de redução de água:

- LS – Lignosulfatos: podem reduzir o consumo de água em apenas 10%;
- PNS – Sulfonato de Polinaftaleno: tem capacidade de redução de até 30% da água e tem uma fraca interação com minerais de argila;
- PMS – Sulfonato de Polimelamina: reduzem a água em 20 e 30%;
- PCEs – Polímeros sintéticos como policarboxilatos e copolímeros acrílicos: podem atingir até 40% de redução de água na mistura com estruturas químicas versáteis;

5.3.1 Lignossulfonatos

Derivados da degradação química da lignina, os redutores de água de lignossulfonatos são misturas complexas desses compostos químicos (Jolicoeur; Simard, 1998). Conforme Mailvaganam (2002), a formulação dos lignossulfonatos usados comercialmente como aditivos são, predominantemente, bases de cálcio ou sódio com teor de açúcar de 1 a 30%.

O tempo de pega pode ser retardado sem consequências sérias nas operações do concreto (Malhorta, 1989) com o uso deste polímero natural (Aïtcin; Flatt, 2016). Em se tratando da dispersão, Aïtcin (2008) certifica que lignossulfonatos são simples agentes dispersantes menos eficientes que policarboxilatos, polinaftalenos sintéticos e sulfonatos de polimelamina, porém bem cotados economicamente, o que garantirá sua utilização enquanto disponíveis, tendo como ponto positivo, também, sua eficiência em concretos com altos teores a/c (>0,5).

Composto por tensoativos e açúcar, contém, aproximadamente, 40% de sólidos em sua solução de cor marrom escuro. Os tensoativos acabam por aprisionar ar na mistura ou

estabilizar possíveis bolhas de ar, enquanto o açúcar resulta no retardo do tempo de pega e endurecimento, que pode se tornar favorável em climas quentes. De acordo com Mehta e Monteiro (2014), muitos superplastificante disponíveis contém lignossulfonatos, de modo a evitar a perda rápida da consistência após adicionar o aditivo.

5.3.2 Sulfonatos de Polinaftaleno

A alta quantidade de sólidos, de 25 a 45%, torna os sulfonatos de polinaftaleno vantajosos economicamente. Este aditivo permite um controle facilitado da reologia em concretos de alta performance, pois atrasa ligeiramente a pega (Aïtcin, 2008).

5.3.3 Sulfonatos de Polimelamina

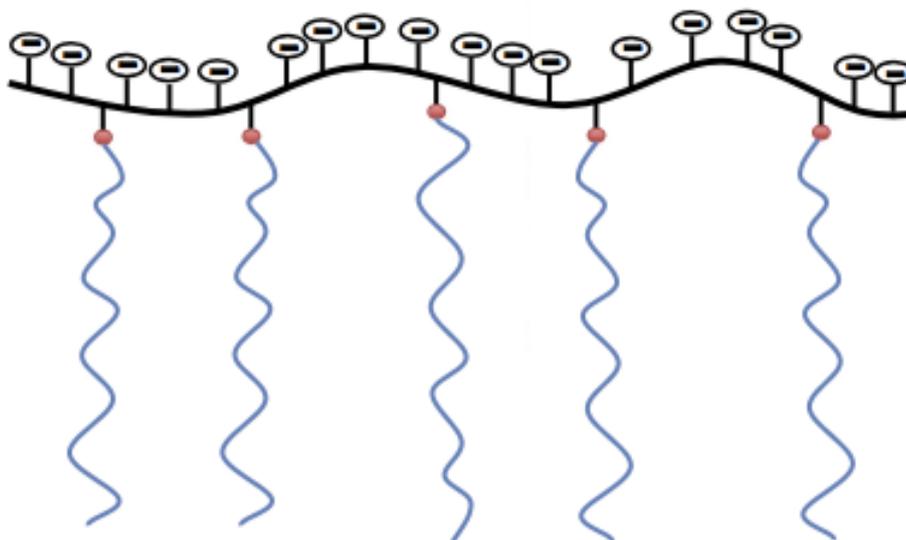
Tem um efeito menos intenso no retardo da hidratação e apresentam um aprisionamento de ar menor em comparação aos superplastificantes naftalenos. Com um conteúdo baixo de sólidos na solução, em torno de 20%, em casos de overdose acidental, não apresentam uma situação crítica. Apesar de facilitar a obtenção de um sistema de bolhas estável, não cria bolhas superficiais sendo indicado para painéis pré-moldados e concreto branco, também por não influenciarem na coloração (Aïtcin, 2008).

5.3.4 Policarboxilatos

Os policarboxilatos (PCE) agem essencialmente por repulsão estérica. Sua dosagem para alcançar o ponto de saturação é de duas a três vezes menor do que a dosagem de polinaftalenos (Aïtcin, 2008) ou melamina sulfonatos, por conta do fenômeno dispersante empregado pelos policarboxilatos, que dura mais e tem maior influência sobre a retenção do abatimento (Mehta; Monteiro, 2014).

Os PCE estão incluídos em uma categoria que compreende muitos tipos de superplastificantes, que possuem, em comum, sua estrutura que se assemelha à um pente. Essa estrutura consiste em uma corrente principal chamada de espinha dorsal, onde estão reunidos os grupos carboxílicos que, por sua vez, encontram as cadeias laterais não iônicas feitas de poliéteres, conforme esquematizado na Figura 6 (Gelardi et al., 2016).

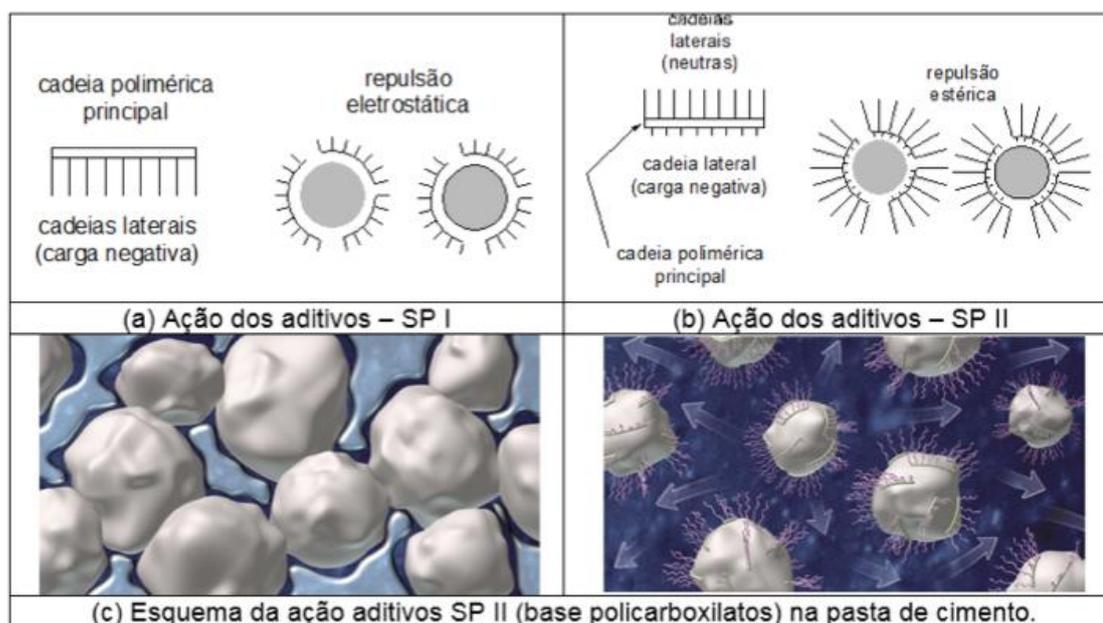
Figura 6 - Desenho esquemático da estrutura tipo pente de um PCE



(fonte: Gelardi et al., 2016)

De acordo com Mehta e Monteiro (2014), o mecanismo de dispersão mudou nessa geração de superplastificantes, passando da repulsão eletrostática para a inibição de sítios reativos através da dispersão. Essa mudança pode ser observada pelo esquema da Figura 7. Na chamada repulsão estérica, barreiras físicas são criadas entre as partículas de cimento, em que um lado da cadeia polimérica é adsorvido na superfície do grão de cimento e a repulsão estérica é criada pelo lado longo não adsorvido. Essas cadeias do lado dentado, projetam-se de forma a impedir que partículas de cimento vizinhas alcancem a faixa de ação da força de Van der Waals, ao estenderem-se de tal forma dos sítios de adsorção da superfície do cimento.

Figura 7 – a) Ação de aditivos SP (melamina e naftaleno) b) Ação de aditivos SP (Policarboxilatos) c) Esquema da ação de aditivos SP (base carboxilatos) na pasta de cimento Portland.



(fonte: Adaptado de Ferraz et al., 2016)

A espinha dorsal de um PCE tem carga negativa conferida pelos grupos carboxílicos dissociados em água que será, então, responsável pela adsorção do aditivo superplastificante nas partículas de cimento com carga positiva. As cadeias laterais são responsáveis pelo efeito de impedimento estérico, pois não são adsorventes, conferindo a capacidade de dispersão no PCE (Gelardi et al., 2016). Conforme Kong et al. (2016), os grupos carboxílicos atuam como âncoras adsorvidas em partículas de cimento, enquanto as cadeias laterais produzem obstáculos estéricos que impedem a aglomeração das partículas de cimento.

Gelardi et al. (2016) afirmam que, por possibilitarem diversas estruturas moleculares, os superplastificantes policarboxilatos ganharam grande espaço, pois, já que a grande influência das estruturas moleculares afeta o desempenho dos PCE, a opção de uma produção de superplastificantes com estruturas moleculares adaptáveis, que permitem uma ampla gama de aplicações, se mostrou a chave para o sucesso desses aditivos.

Diferentes fatores podem afetar o desempenho de policarboxilatos, como: comprimento e natureza química da espinha dorsal; comprimento e natureza química das correntes laterais; forma de distribuição das cadeias ao longo da espinha dorsal; densidade de carga aniônica; e ligação entre funcionalidades da espinha dorsal e cadeia lateral (Gelardi et al., 2016).

5.4 ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE E A INTERAÇÃO COM O C₃A DURANTE A HIDRATAÇÃO

Massazza et al. (1981) comenta que, os superplastificantes são adsorvidos pelos aluminatos de cálcio e por sulfoaluminatos hidratados, produtos formados durante a hidratação do C₃A, afetando a reologia das pastas cimentíceas por alterações na morfologia e nas propriedades químicas e físicas dos cristais hidratados, tendendo a reduzir seu tamanho. Essa redução pode ser remetida a um abrandamento no crescimento, ocasionado pela adsorção do aditivo nas superfícies e podendo ter preferências por certas faces do cristal e, com isso, reduzindo ou aumentando a viscosidade da mistura.

O aumento no teor de C₃A do cimento Portland poderá levar à uma maior adsorção de policarboxilato, requerendo, assim, que se aumente também a concentração destes aditivos, a fim de atingir a saturação (Zingget al., 2009). Segundo Quon e Malhorta (1981), para o caso de concretos que necessitam de pega e alta resistência inicial, que por sua vez possuem grandes quantidades de aluminatos, o efeito retardante que pode aparecer nos superplastificantes pode ser prejudicial.

De acordo com Ferrari et al. (2017), a cinética de hidratação, na presença de um superplastificante PCE, tem dependência significativa sobre a quantidade inicial de aluminatos presentes no cimento, podendo ser observada a perda de trabalhabilidade da mistura. A incompatibilidade de dado PCE pode ocorrer em casos de cimentos com superfície específica elevada, relacionada à uma grande porosidade do clínquer e à presença de quantidades significativas de C₃A. No caso da presença de C₃A ortorrômbico nas partículas de cimento Portland, a reatividade é reforçada pela grande área superficial específica, induzindo a formação precoce de etringita e proporcionando superfície adicional para a adsorção de moléculas de PCE. Com isso, desenvolver superplastificantes específicos e composições capazes de controlar a reatividade do C₃A se mostram necessárias para evitar a

perda de trabalhabilidade observada, principalmente, quando se tem cimentos ricos em C_3A ortorrômbico.

Por outro lado, Alonso e Puertas (2015) concluíram que, para o C_3A cúbico, a estrutura do aditivo e o teor de sulfato foram os fatores que mais afetaram a adsorção, apresentando variações na liberação de calor durante a sua hidratação. Enquanto isso, para o C_3A ortorrômbico, a afinidade com os sulfatos se mostrou tão intensa, que a adsorção do aditivo foi muito menor do que no cúbico, mostrando assim, que os superplastificantes tem pouco efeito na hidratação da forma ortorrômbica.

Percebe-se, assim, certa dissemelhança com relação à resposta gerada no uso de superplastificantes em misturas que contenham variações de aluminatos cúbico e ortorrômbico, de modo a fortalecer a necessidade de pesquisas neste domínio e fomentar o objetivo deste trabalho.

6 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Apresentação da estrutura do programa experimental, com os materiais utilizados, as técnicas e os procedimentos utilizados na pesquisa.

6.1 VARIÁVEIS

As respostas dos ensaios realizados, bem como os parâmetros necessários à avaliação das variáveis independentes, formam o conjunto das variáveis dependentes que estão relacionadas com as características e qualidade dos produtos avaliados.

As variáveis independentes compõem os parâmetros que podem influenciar as variáveis dependentes, modificando a estrutura dos sistemas de modo a verificar se há mudança nos resultados finais.

6.1.1 Variáveis Dependentes

As técnicas experimentais utilizadas e elencadas abaixo, se relacionam diretamente com as variáveis dependentes para este trabalho:

- Liberação de calor de hidratação;
- Resistência à compressão;
- Diâmetro de espalhamento.

A liberação de calor de hidratação corresponde aos resultados dos ensaios de calorimetria isotérmica. Já a resistência à compressão corresponde ao ensaio de resistência à compressão uniaxial em pasta endurecida e o diâmetro de espalhamento em pasta em estado fresco, por sua vez, está relacionado ao resultado obtido pelo método de mini slump.

6.1.2 Variáveis Independentes

As variáveis independentes para este trabalho foram:

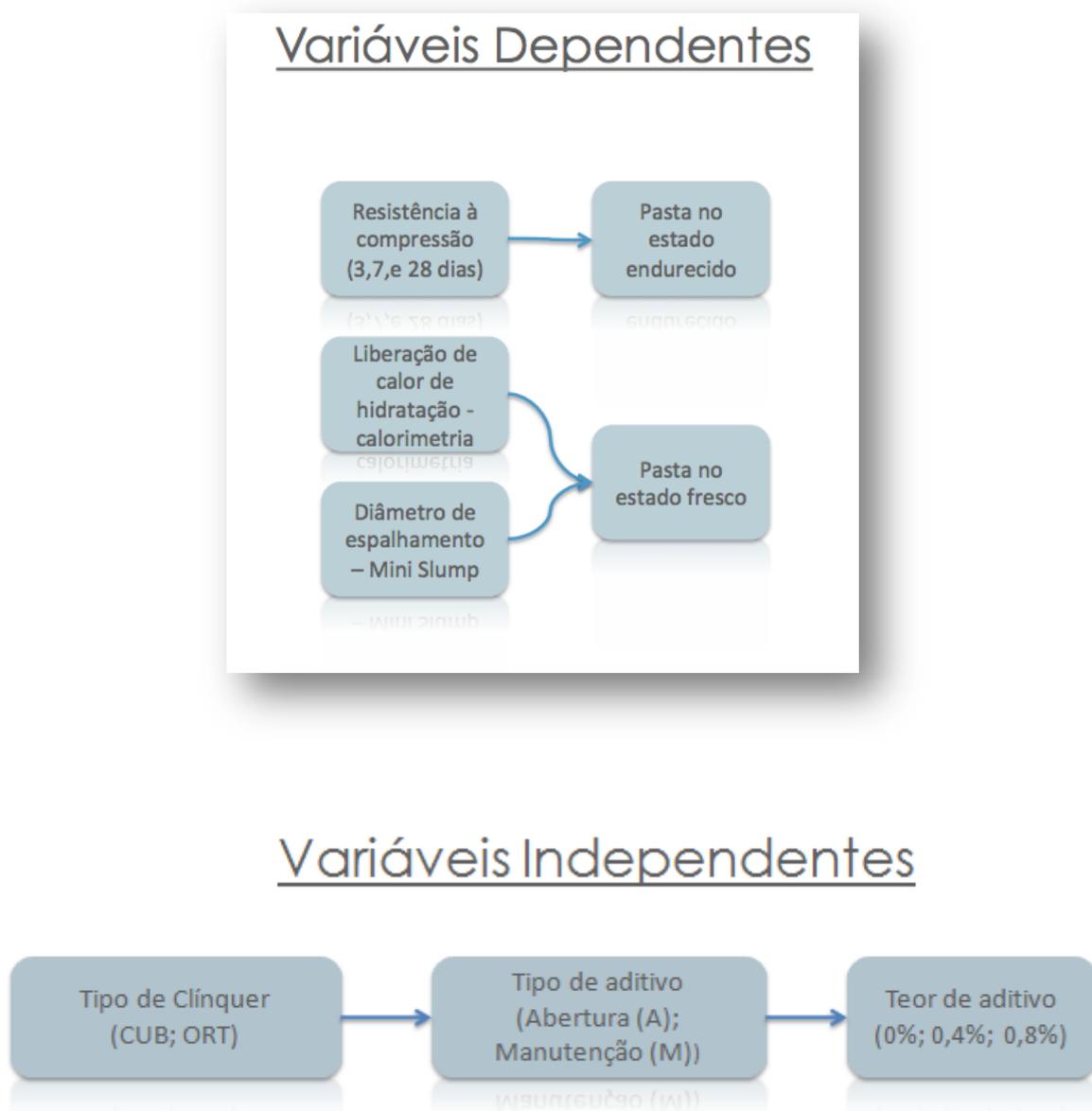
- Tipo de clínquer;
- Tipo de aditivo;
- Teor de aditivo.

Os tipos de clínquer utilizados foram chamados, neste trabalho, de Cúbico (CUB) e Ortorrômbo (ORT), por conta da porcentagem de C_3A cúbico e ortorrômbo presente em cada clínquer. Ao clínquer que possui 55% de C_3A cúbico e 45% de C_3A ortorrômbo, com um teor de 8,86% de C_3A , foi dado o nome de clínquer Cúbico e ao clínquer que possui 74% de C_3A ortorrômbo e 26% de C_3A cúbico, com o teor de C_3A de 7,76% no clínquer, foi chamado de clínquer Ortorrômbo. A utilização dos dois tipos de clínquer se apresenta como fator essencial ao presente trabalho, entre outros pontos, sendo objetivo observar a influência dos teores de aditivos frente a diferentes teores das estruturas polimórficas do C_3A em um cimento. Com isso a matriz experimental se divide em duas frentes de trabalho, uma com o clínquer cúbico e outra com o clínquer ortorrômbo, com a mesma fonte de gipsita e mesma proporção, fixada em 4,3%, sendo este um valor usual de gipsita em cimentos brasileiros.

Os dois aditivos utilizados, de manutenção e de abertura são de base policarboxilato com função superplastificante, sendo que o de manutenção é apresentado como um aditivo de elevadíssima redução de água, formulado para confecção de concretos especiais como os auto-adensáveis, de alta resistência ou elevada fluidez e, de acordo com o fabricante, melhora a coesão, reduz a segregação e proporciona manutenção da plasticidade por períodos prolongados, enquanto reduz os picos térmicos. O aditivo de abertura afirma que proporciona extrema trabalhabilidade sem causar segregação, também sendo formulado para produção de concreto auto-adensável, com ênfase na utilização para indústria de pré-moldados. O fabricante reitera que a vibração pode ser eliminada dos processos de concretagem nas aplicações em concreto auto-adensável, pois o mesmo produzirá o auto nivelamento e auto consolidação dentro da forma, com alta qualidade de acabamento da superfície, ao passo que se mostra coeso, apresentando pouco escoamento.

Os teores de aditivos se mostram como os pontos fundamentais para o programa experimental, pois esta é a variável que determinará as variações nos traços, sendo as porcentagens adotadas 0,4 e 0,8%, próximas aos intervalos propostos pelos fabricantes para o uso dos produtos. Como os aditivos utilizados são aditivos comerciais, disponíveis no mercado, caracterizações mais específicas sobre as composições não são reveladas pelo fabricante, por questões de confidencialidade. A Figura 8 representa, de forma esquemática, as variáveis dependentes e independentes.

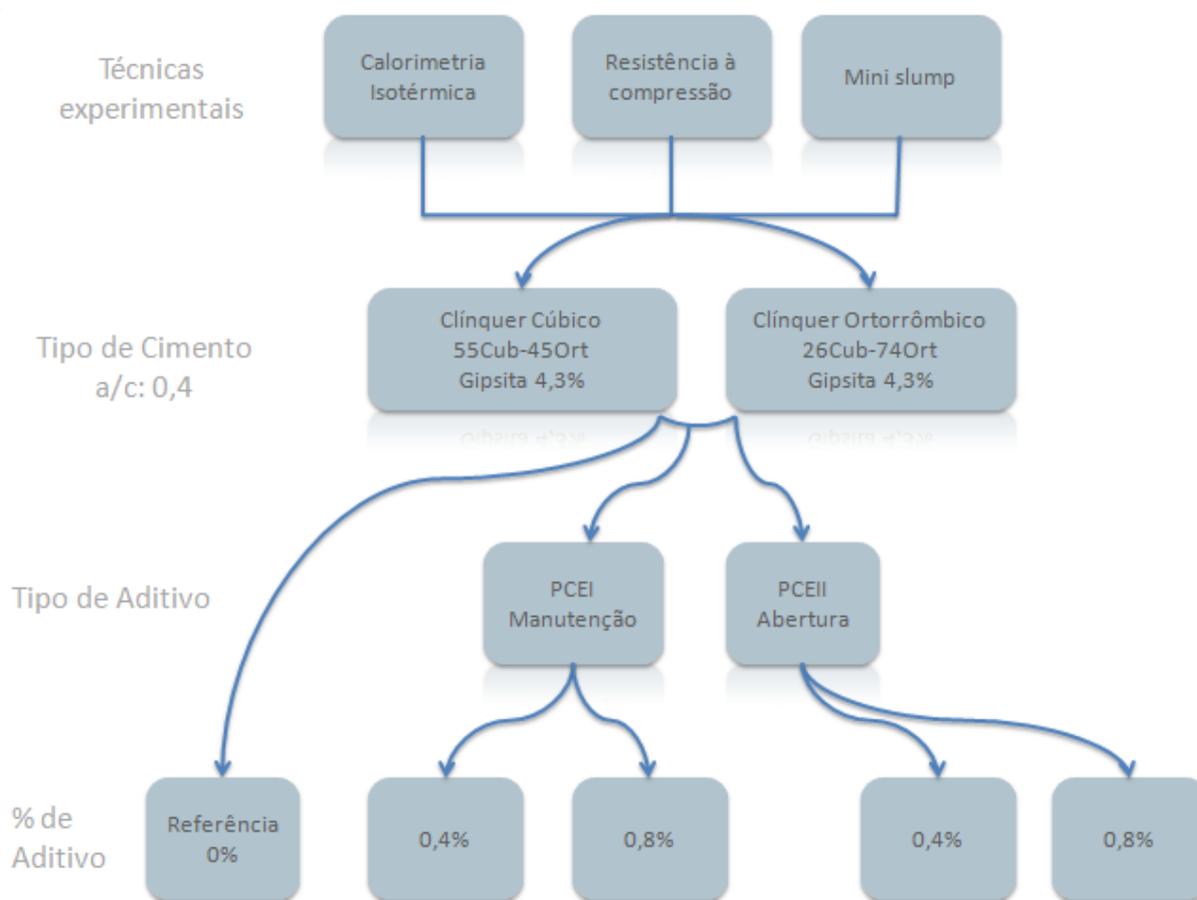
Figura 8 – Esquema variáveis dependentes e independentes.



(fonte: elaborado pelo autor)

A Figura 9 apresenta, de forma esquemática, o fluxograma da matriz experimental para os ensaios de calorimetria isométrica, resistência à compressão e mini slump, contemplando também os tipos de clínquer utilizados e os aditivos químicos com suas respectivas dosagens.

Figura 9 – Representação esquemática da matriz experimental para ensaios de calorimetria isotérmica, resistência à compressão e mini slump.



Nota: a/c: relação água/aglomerante; clínquer cúbico: clínquer de cimento Portland com 55% de C_3A cúbico e 45% de C_3A ortorrômbo; Clínquer ortorrômbo: clínquer de cimento Portland com 26% de C_3A cúbico e 74% de C_3A ortorrômbo; PCE I: aditivo superplastificante de base policarboxilato - manutenção; PCE II: aditivo superplastificante de base policarboxilato- abertura.

(fonte: elaborado pelo autor)

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O clínquer e a gipsita natural utilizada neste trabalho foi fornecido por uma empresa cimenteira nacional. Os aditivos de base policarboxilato empregados são provenientes de uma empresa multinacional e comercialmente disponíveis.

6.2.1 Clínquer

Os clínqueres utilizados nesta pesquisa apresentaram composições diferenciadas quanto aos teores de C_3A e quanto aos teores das formas cristalinas de C_3A . Estes clínqueres foram produzidos com mesma matéria prima e na mesma indústria, tendo sido alterado apenas o combustível do forno para obter clínqueres com características similares, mas propositalmente, promover a alteração da estrutura cristalina do C_3A . As Tabelas 1 e 2, apresentam os valores dessas proporções calculadas através do método de Rietveld, cujos resultados estão disponíveis no Anexo A.

Tabela 1 – Resultado das proporções de C_3A cúbico e ortorrômbico nos clínqueres utilizados

Amostra	Proporção aproximada de C_3A (%)		Proporção real de C_3A (%)	
	C_3A cúbico	C_3A ortorrômbico	C_3A cúbico	C_3A ortorrômbico
Clínquer ORT	25,00	75,00	25,52	74,48
Clínquer CUB	55,00	45,00	54,74	45,26

(Fonte: elaborado pelo autor)

A produção do clínquer com aproximadamente 55% de C_3A cúbico e 45% ortorrômbico seguiu o processo usual de clinquerização adotado pela indústria. Para atingir a produção do clínquer com maior teor de C_3A ortorrômbico, o coprocessamento de resíduos como combustível foi realizado visando a obtenção desses teores diferenciados.

Tabela 2 – Proporções das fases nos clínqueres utilizados (Clínquer ORT e Clínquer CUB)

Amostra	Clínquer ORT	Clínquer CUB
C ₃ S	75,83	74,20
C ₂ S	4,63	7,16
C ₄ AF	7,36	4,94
C ₃ A	7,76	8,86
Óxido de cálcio	0,00	0,35
Hidróxido de cálcio (portlandita)	0,46	1,84
Óxido de Magnésio	2,96	2,64
Sulfato de potássio	1,01	0,00
Sulfato de cálcio (Anidirta)	0,00	0,00

(Fonte: elaborado pelo autor)

Os clínqueres utilizados foram submetidos à análise da distribuição granulométrica das partículas em um granulômetro à laser, modelo Cilas 1180, através o método de análise Mie, com coeficiente de refração igual a 1.6. Os resultados estão presentes no Anexo B e resumidos na Tabela 3.

Tabela 3 – Distribuição granulométrica dos clínqueres utilizados (ORT e CUB)

Clínquer	Diâmetro a 10% (µm)	Diâmetro a 50% (µm)	Diâmetro a 90% (µm)	Diâmetro médio (µm)
ORT	3,80	11,69	32,10	15,25
CUB	2,76	10,35	28,69	13,49

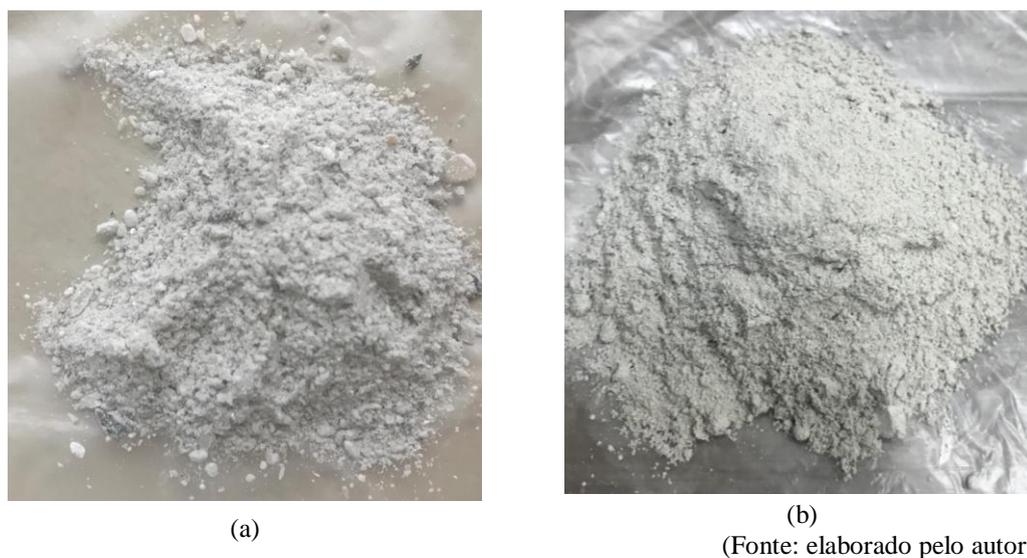
(Fonte: elaborado pelo autor)

6.2.2 Gipsita

A gipsita fornecida pela empresa cimenteira foi obtida a partir da moagem de rochas naturais e, a fim de garantir a distribuição de tamanho de partícula necessária para composição com o clínquer passou por uma nova moagem para adequação da finura. Para tanto, o material foi levado até o moinho de discos Herzog, na Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC)

onde foi moído, em porções de 180 gramas por 5 minutos, obtendo assim a granulometria desejada. A Figura 10 ilustra o aspecto da gipsita antes e depois da moagem.

Figura 10 – (a) Aspecto da gipsita antes e (b) após a moagem



O teor de gipsita foi fixado em 4,3% do teor de clínquer, como um valor usual na composição. O material foi submetida à análise da distribuição granulométrica e determinação da finura pelo método de Blaine ($10018\text{cm}^2/\text{g}$), com o tempo de moagem de 5 min. Os resultados encontram-se no Anexo B e, resumidamente, na Tabela 4.

Tabela 4 – Distribuição granulométrica da gipsita natural

Gipsita Natural	Diâmetro a 10% (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)	Diâmetro médio (μm)
Moagem – 5min	1,19	6,896	41,533	16,279

(Fonte: elaborado pelo autor)

6.2.3 Aditivos

Os dois aditivos utilizados neste trabalho são classificados pelo fabricante como aditivo de manutenção e de abertura, ambos possuem base policarboxilatos com função superplastificante e seu aspecto e coloração podem ser verificados na Figura 11. O aditivo de manutenção é um redutor de água de alta eficiência para concretos auto-adensáveis, alta resistência ou elevada fluidez, estando classificado na ABNT:NBR 11768:2011 como aditivo SP II. O fabricante assegura melhora na coesão e diminuição na segregação, proporcionando períodos prolongados de manutenção da plasticidade. O aditivo de abertura aponta que oferece extrema trabalhabilidade sem causar segregação, sendo principalmente utilizado na indústria de pré-moldados. Promete fornecer ótimas características de acabamento da superfície em concretos auto-adensáveis, produzindo o auto-nivelamento e auto-consolidação dentro da forma, viabilizando o uso em formas complexas.

Figura 11 – Aspecto dos aditivos utilizados (a) de abertura; (b) de manutenção.



(a)



(b)

(Fonte: elaborado pelo autor)

A Tabela 5 apresenta algumas das características dos aditivos, fornecidas pelo fabricante.

Tabela 5: Características dos aditivos

Aditivo	De abertura	De manutenção
Cor	Amarelo/laranja claro	Laranja claro/ambar
Peso específico (g/cm ³)	1,06	1,06
Conteúdo de Cloreto (%)	0	0
Dosagem recomendada (% sobre o material cimentício)	0,15 a 0,8%	0,5 a 1,0%

(Fonte: fornecedor)

6.3 COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS

Com o objetivo de verificar a interferência dos aditivos em cimentos com alteração na estrutura cristalina do C₃A, optou-se por fixar as quantidades de clínquer e gipsita para cada tipo de clínquer, de modo que fosse possível realizar comparações entre os resultados dos ensaios. Com isso, o teor de gipsita foi determinado como 4,3% e o teor a/c fixado em 0,4. A Tabela 6 indica as proporções de clínquer, gipsita, água e aditivo para cada um dos sistemas definidos. De acordo com o método de mistura utilizado nos ensaios e que será apresentado a seguir, os sistemas deveriam somar 100g de material seco para cada mistura, explicando, assim, os pesos utilizados na Tabela 6.

Tabela 6: Composição dos sistemas

Sistema	Clínquer	Clínquer	Gipsita	Água	Aditivo	Aditivo	Aditivo
Unidade	Tipo	[g]	[g]	[g]	Tipo	(%)	[g]
CUBR	55% C - 45%O	95,7	4,3	40	-	-	-
CUBPM_04	55% C - 45%O	95,7	4,3	40	Manutenção	0,4	0,4
CUBPM_08	55% C - 45%O	95,7	4,3	40	Manutenção	0,8	0,8
CUBPA_04	55% C - 45%O	95,7	4,3	40	Abertura	0,4	0,4
CUBPA_08	55% C - 45%O	95,7	4,3	40	Abertura	0,8	0,8
ORTR	26%C - 74%O	95,7	4,3	40	-	-	-
ORTPM_04	26%C - 74%O	95,7	4,3	40	Manutenção	0,4	0,4
ORTPM_08	26%C - 74%O	95,7	4,3	40	Manutenção	0,8	0,8

ORTPA_04	26%C - 74%O	95,7	4,3	40	Abertura	0,4	0,4
ORTPA_08	26%C - 74%O	95,7	4,3	40	Abertura	0,8	0,8

(fonte: elaborado pelo autor)

6.4 TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS

Os itens que seguem irão descrever os procedimentos utilizados para orientar o programa experimental.

6.4.1 Mistura

Para a realização da quantificação de peso dos materiais de cada sistema, foi utilizada uma balança analítica de precisão, em que os líquidos contaram com auxílio de seringa para pesagem apurada de suas parcelas. A mistura dos sistemas seguiu tempos cronometrados para cada etapa e envolveu períodos de mistura manual e mecanizada, com auxílio de equipamento misturador elétrico. O misturador possui uma estrutura de suporte e recipiente de mistura, de modo a padronizar a operação e garantir a possibilidade de comparação de resultados, tendo em consideração que a energia aplicada durante a mistura interfere significativamente na cinética da hidratação do cimento durante os primeiros minutos. Para cada sistema, o misturador (Figura 12) girou a haste a uma velocidade de 10.000 rpm.

Figura 12 – Misturador elétrico



(fonte: elaborado pelo autor)

Para cada sistema, a mistura seguiu os passos abaixo:

I- mistura do clínquer mais gipsita anidros – agitação manual por 30 segundos;

II - adição do material seco ao recipiente de mistura com adição da água;

III - mistura manual por 30 segundos com auxílio de barra metálica;

IV – adição do aditivo (nos sistemas que levavam aditivo);

V – encaixe do recipiente ao aparelho misturador – 20 segundos;

VI – mistura– 1minuto e 10 segundos no torque 10.000 rpm.

Após a sequência apresentada, a mistura prossegue para os procedimentos de ensaio de calorimetria isotérmica, resistência à compressão e mini slump.

6.4.2 Calorimetria de condução isotérmica

Em condições de temperatura constante, a técnica de ensaio da calorimetria isotérmica fornece diretamente a taxa de energia liberada nas reações de hidratação do cimento. O equipamento responsável por determinar essas taxas, funciona com o princípio de transdutor de fluxo de calor, convertendo a diferença de temperatura em força eletromotriz, possibilitando o registro dos gradientes durante a realização do experimento. Dezesesseis canais fazem a leitura de sinais no equipamento, em que oito são preenchidos com ampolas vazias e oito com ampolas contendo as amostras e, assim, medindo as trocas de calor com o ambiente realizado pelas ampolas vazias e subtraindo esses valores das leituras das amostras, tem-se o calor de hidratação das amostras.

O equipamento utilizado encontra-se no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC/NORIE), no departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sendo um calorímetro modelo TAMAir, TA Instruments, conforme a Figura 13.

Figura 13 – (a) Calorímetro TAMAir; (b) Detalhe calorímetro com os 16 canais de leitura e exemplo das ampolas, vazia e contendo amostra.



(a)



(b)

(fonte: elaborado pelo autor)

Para o procedimento adotado neste trabalho, com mistura externa, o equipamento fornece as medidas designadas para analisara hidratação dos estágios II a IV, que, de acordo com a Figura 2(pagina 20), corresponde aos períodos de dormência, aceleração e retardação. As medições realizadas são disponibilizadas em Watt por grama de material ao longo do tempo e, também, o resultado integrado, representando o calor cumulativo total durante o ensaio, em Joules por grama de cimento ao longo do tempo de ensaio.

Os ensaios de calorimetria realizados neste trabalho ocorrem em duas fases.A primeira, para os sistemas com clínquer nomeado cúbico e aditivos e a segunda, com o clínquer chamado ortorrômbico e aditivos. A temperatura de estabilização do equipamento permaneceu em 25°C para os dois momentos de ensaio. Todos os materiais e instrumentos utilizados foram manipulados e mantidos em sala climatizada com temperatura de 25°C \pm 1,5°C, buscando a estabilização térmica dos sistemas junto ao ensaio.

A Tabela 7 ilustra as quantidades de material que acompanharam cada ampola durante o ensaio, bem como os valores reduzidos do teor de água de cada mistura. Esse procedimento foi necessário, pois o modo de mistura utilizado para este trabalho foi mistura externa do sistema para posterior inserção de porção da mistura nas ampolas do calorímetro. Essa etapa do procedimento é realizada com auxílio de luvas de proteção térmica, visando garantir que não aconteçam trocas de calor do sistema.

Tabela 7 – Peso dos sistemas em ensaio de calorimetria isotérmica

Sistema	Clínquer	Peso calorímetro	Peso Cimento calorímetro
Unidade	Tipo	[g]	[g]
CUBR	55% C - 45%O	4.9063	3.5045
CUBPM_04	55% C - 45%O	7.0083	5.0059
CUBPM_08	55% C - 45%O	5.4533	3.8952
CUBPA_04	55% C - 45%O	5.8533	4.1809
CUBPA_08	55% C - 45%O	5.7295	4.0925
ORTR	26%C - 74%O	7.7584	5.5417
ORTPM_04	26%C - 74%O	6.2043	4.4316
ORTPM_08	26%C - 74%O	7.9565	5.6832
ORTPA_04	26%C - 74%O	7.2284	5.1631
ORTPA_08	26%C - 74%O	8.6952	6.2109

Nota: o “Peso calorímetro” refere-se ao peso total de todos os componentes do sistema (clínquer, gipsita, aditivo (se houver) e água); o “Peso Cimento calorímetro” refere-se ao peso total dos componentes do sistema, subtraída a água em cada amostra inserida no calorímetro.

(fonte: elaborado pelo autor)

A partir da inserção das amostras no equipamento, os dados de desenvolvimento das curvas de liberação de calor foram registrados por 72 horas.

6.4.3 Mini slump

Segundo Kantro (1980), o teste de mini slump foi desenvolvido para avaliar a influência de aditivos redutores de água sobre a trabalhabilidade de pastas de cimento Portland, ilustrando e comparando o efeito relativo das diferentes misturas. O mini slump também tem utilidade na avaliação da perda de trabalhabilidade ao longo do tempo, sendo um método simples, que facilita a avaliação da efetividade dos aditivos nas composições.

Gao e Fourier (2015) explicam que, no ensaio de mini slump, um molde cônico ou cilíndrico é cuidadosamente preenchido com a pasta de cimento e em seguida levantado verticalmente a uma velocidade constante. A diferença de altura entre o molde e o material acumulado após seu espalhamento sobre uma superfície é definida como slump, sendo que a medida do diâmetro final do material espalhado serve como medida alternativa para estimativa das tensões de cisalhamento da amostra. A Figura 14 ilustra uma imagem do ensaio de mini abatimento quando o cone é retirado verticalmente.

Figura 14 – Exemplo de ensaio de mini slump

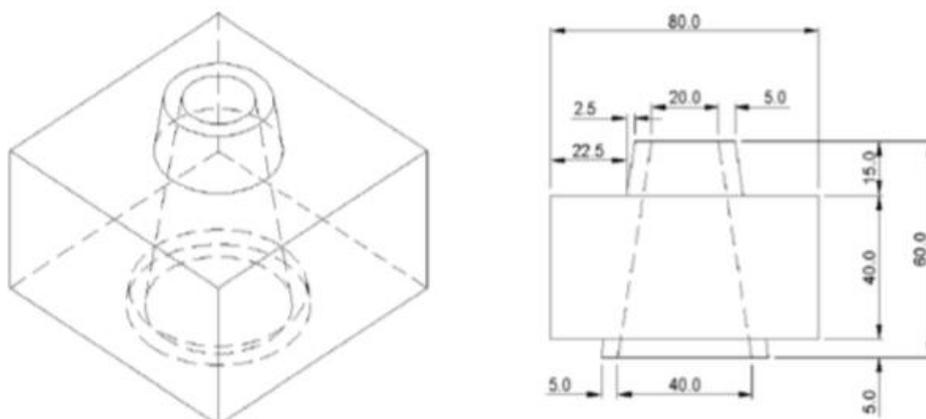


(Fonte: Monte, 2003)

Sabendo que, de acordo com Aïtcin e Flatt (2016), o principal efeito dos superplastificantes é reduzir as tensões de cisalhamento e que estas podem ser definidas como a tensão limite em que o material deixa de fluir, essa relação pode ser estabelecida com os ensaios de mini abatimento de cone. Com isso, torna-se oportuna a realização deste ensaio para avaliar comparativamente o efeito dos aditivos superplastificantes no grau de espalhamento da mistura.

Para o ensaio realizado deste trabalho foi utilizado um modelo cônico em acrílico (Figura 15), disposto sobre uma superfície de vidro nivelada e livre de vibrações, com auxílio de papel milimetrado para centralização do cone em todas as repetições. Cada sistema, de acordo com a Tabela 2, foi ensaiado 4 vezes ao longo de 120 minutos, com intervalos de 30 minutos entre cada repetição. Antes de cada inserção do material no cone, métodos equivalentes de mistura foram empregados, pelo mesmo tempo do procedimento já apresentado anteriormente. Para evitar a influência das condições externas, o ensaio foi realizado em câmara úmida, com temperatura controlada de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Para as medições dos diâmetros de espalhamento das amostras, foi utilizado paquímetro digital.

Figura 15 – Cone utilizado para ensaio de mini slump



(Fonte: Monte, 2003)

6.4.4 Ensaio de resistência à compressão uniaxial

Para o ensaio de resistência à compressão uniaxial foi utilizada uma prensa EMIC DL 20000, com célula de carga de 200kN, precisão de 1N e passo de 0,5mm/min, conforme utilizado por Longhi et al. (2016), que se encontra no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC/NORIE), no departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, conforme Figura 16.

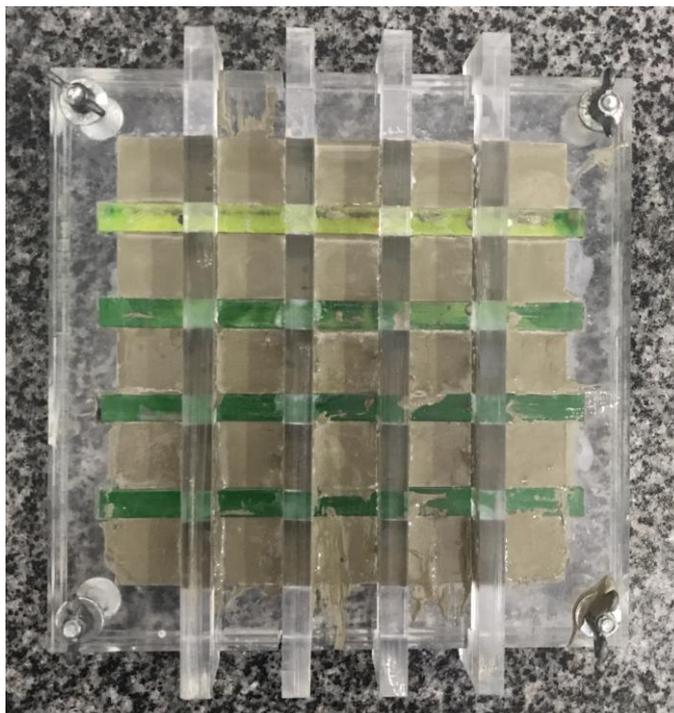
Figura 16 – Prensa EMIC DL 20000 do LAMTAC/NORIE



(fonte: elaborado pelo autor)

O ensaio desenvolveu-se com corpos de prova cúbicos de $20 \times 20 \times 20$ mm, moldados em formas acrílicas, conforme exemplificado na Figura 17, no qual as misturas das pastas moldadas, dos sistemas apresentados na Tabela 6, seguiram o mesmo método de mistura dos demais ensaios, conforme apresentado no item 6.3.1.

Figura 17 – Forma de acrílico para moldagem dos cubos utilizados no ensaio de resistência à compressão



(fonte: elaborado pelo autor)

O ensaio de resistência à compressão foi realizado nas idades de 3 e 28 dias, com 5 cubos para cada idade, totalizando 150 cubos moldados para este trabalho. Após a moldagem as formas permaneciam em ambiente com temperatura controlada de 25°C, envoltas em plástico-filme por 48 horas. Posteriormente, os cubos eram desmoldados e armazenados em recipientes com água saturada com cal até a data da ruptura. Para regularizar as superfícies, presumindo uma maior planicidade das faces, os cubos foram lixados com lixa nº 100 e medidos com paquímetro digital, antes de serem submetidos à prensa, como observado na Figura 18.

Figura 18 – Exemplo dos corpos de prova cúbicos utilizados no ensaio de resistência à compressão uniaxial



(fonte: elaborado pelo autor)

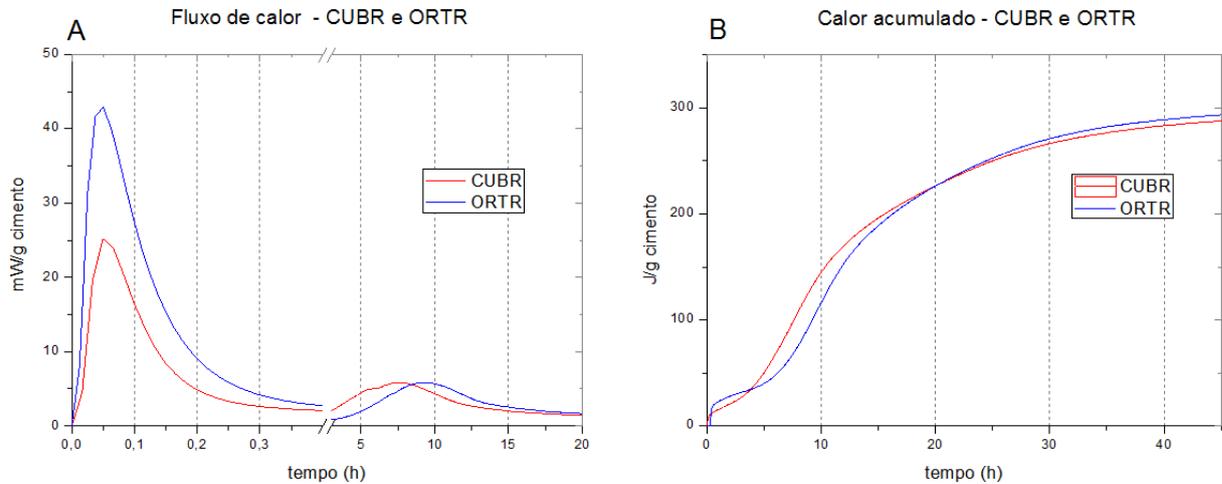
7 RESULTADOS

7.1 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA

A Figura 19 apresenta os fluxos de calor liberado e o calor acumulado para os sistemas referência, sem a presença de aditivo. Como apresentado anteriormente e de acordo com o esperado, o sistema com maior teor de C_3A ortorrômbico (ORTR), apresentou maior liberação de calor no momento do primeiro pico, chegando a 42,9 mW/g cimento, frente à 25,2 mW/g cimento, para o sistema com o clínquer com menor quantidade de C_3A ortorrômbico (CUBR). Esse comportamento corrobora com outros trabalhos, Kirchheim (2008) e Myers et al. (2017) mostraram que pastas de gipsita com C_3A ortorrômbico produzido em laboratório apresenta uma maior reatividade na presença de sulfato quando é comparado com pastas de C_3A cúbico, devido aos espaços na rede cristalina do C_3A ortorrômbico, formados pela expulsão dos átomos de Na^+ para a solução.

No segundo pico, o clínquer ORT apresentou um atraso em relação ao clínquer CUB de ~1,7h, porém com um máximo de liberação de calor semelhante, em torno de 5,8 mW/g cimento. Para o calor total acumulado depois de 48h, não ocorreram diferenças significativas entre o sistema CUBR e o sistema ORTR, que atingiram valores próximos aos 300 J/g cimento.

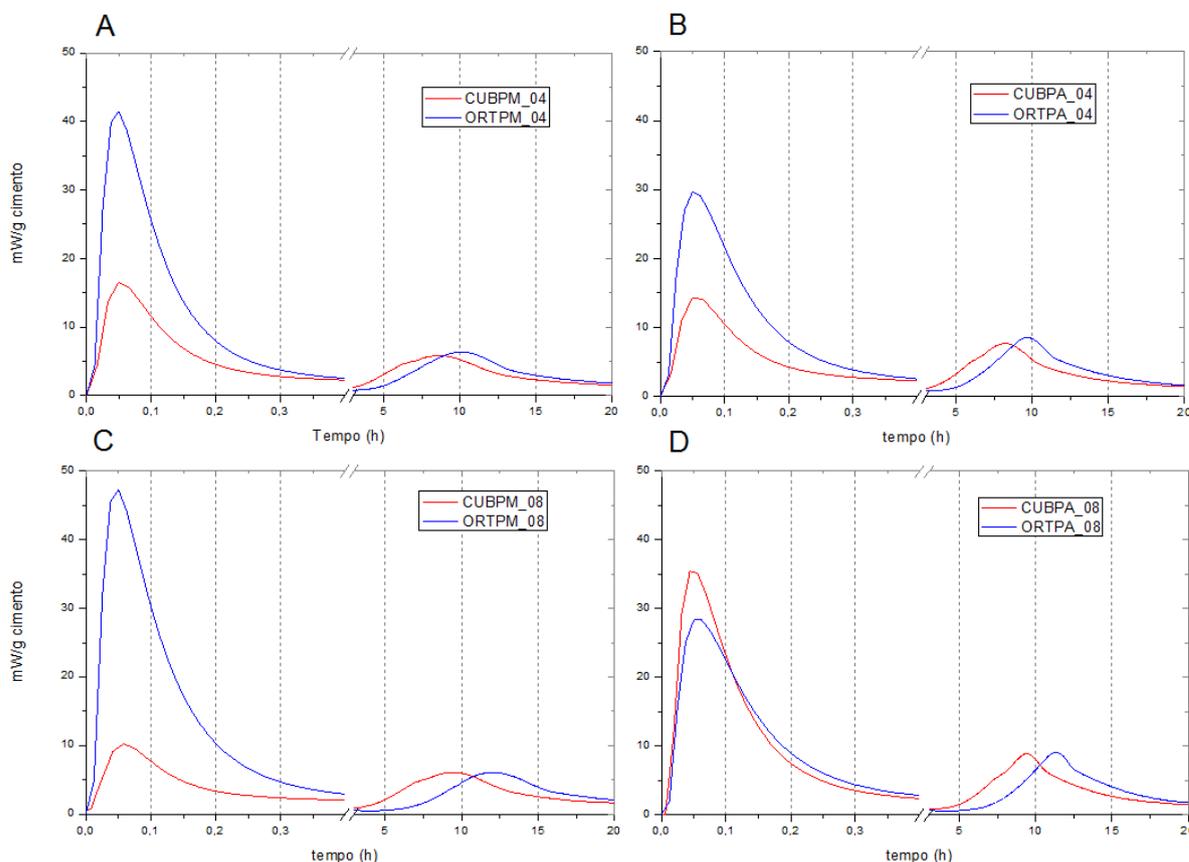
Figura 19 – Fluxo de calor e calor acumulado de sistemas de referência CUBR e ORTR



(fonte: elaborado pelo autor)

A Figura 20 apresenta o fluxo de calor para os sistemas com aditivo, separados de acordo com as dosagens de 0,4 e 0,8% sobre o peso de material seco. No diagrama A, com o teor de 0,4% do aditivo base policarboxilato de manutenção, observa-se que, para o clínquer CUB, a primeira liberação de calor apresentou queda em relação ao referência, baixando de ~25 mW/g para ~16mW/g, enquanto o clínquer ORT permaneceu próximo ao valor de referência de ~42 mW/g. Para o segundo pico, pode ser observado um retardo no pico de calor, de uma hora para o CUB e 30 minutos para o ORT em relação ao referência, sem diferença significativa na intensidade de liberação de calor. Para um aumento no teor de aditivo de manutenção, para 0,8%, Figura 20C, os comportamentos apresentados no teor 0,4%, para o clínquer CUB foram acentuados, com a diminuição de aproximadamente 60% de liberação de calor no pico inicial em relação à amostra referência e 30% em relação ao teor 0,4%. Para o segundo pico, a liberação de calor apresentou pequena variação, sendo que dobro teor de aditivo de manutenção representou atraso de mais uma hora no pico, em relação a primeira hora de atraso, já provocada pelo teor de 0,4%, totalizando, aproximadamente, duas horas de retardo nas reações de hidratação do clínquer CUB para esse aditivo. Para o ORT o incremento de intensidade no primeiro pico representou ~10% de aumento de liberação de calor e foi irrisório para o segundo pico, sendo observado atraso de 2,7 h em relação à amostra referência.

Figura 20 – Fluxos de calor comparativo entre os clínqueres cúbico e ortorrômbico e os sistemas contendo aditivo (A) de manutenção 0,4%; (B) de abertura 0,4%; (C) de manutenção 0,8%; (D) de abertura 0,8%



(fonte: elaborado pelo autor)

Ainda de acordo com a Figura 20, no diagrama B, para o teor 0,4% de aditivo de abertura uma queda no pico inicial foi observada para ambos clínqueres, com uma redução de aproximadamente, 43% para o CUB e cerca de 30% para o ORT. Para o segundo pico, o clínquer CUB apresentou variação de liberação de calor de, aproximadamente, 32%, passando de 5,82mW/g para 7,69mW/g, com atraso de ~0,6h em relação à referência. Para o ORT, o aumento de segundo pico foi da ordem de 46%, com leve atraso de 0,3h. Com o incremento no teor de aditivo para 0,8% (Figura 20D), o clínquer CUB apresentou variações consideráveis, com aumento em ~40% no primeiro pico e ~52% no segundo, em relação aos valores de referência de 25,2mW/g e 5,82mW/g (da figura 19) para o primeiro e segundo pico, respectivamente. O segundo pico teve atraso de cerca de 1,78h. O ORT, por sua vez, apresentou menor variação com o aumento na dosagem do aditivo de abertura, mantendo a

queda no primeiro pico próxima dos 34%, semelhante aos ~30% apresentados de queda no primeiro pico para o teor 0,4%, chegando a 28,3 mW/g. Com relação ao segundo pico o aumento representou em torno de 55%, passando de 5,83mW/g para 9,08mW/g e um retardamento de pico de 2 horas, com relação ao referencial ORTR.

Apresentando uma relação entre o aditivo base policarboxilato de manutenção, em um comparativo com os clínqueres CUB e ORT, observou-se diminuição do primeiro pico para o cúbico, em elevados conteúdos de aditivo (0,8%), o pico dobrou sua porcentagem de queda (redução de 25 mW/g para 10 mW/g). Correlacionando os tempos de retardo do pico de hidratação, o ORT apresentou maior retardo, chegando a 2,7h para o teor de 0,8%, contra 1,8h de retardo do cúbico, para o mesmo teor, sempre em relação aos valores de referência. Para o teor de 0,4%, o retardo de ambos os clínqueres foi mais próximo, atingindo 0,7h para o ORT e 0,9h para o CUB. Sendo possível, assim, correlacionar o retardo da hidratação desses sistemas com o aumento do teor de aditivo de manutenção.

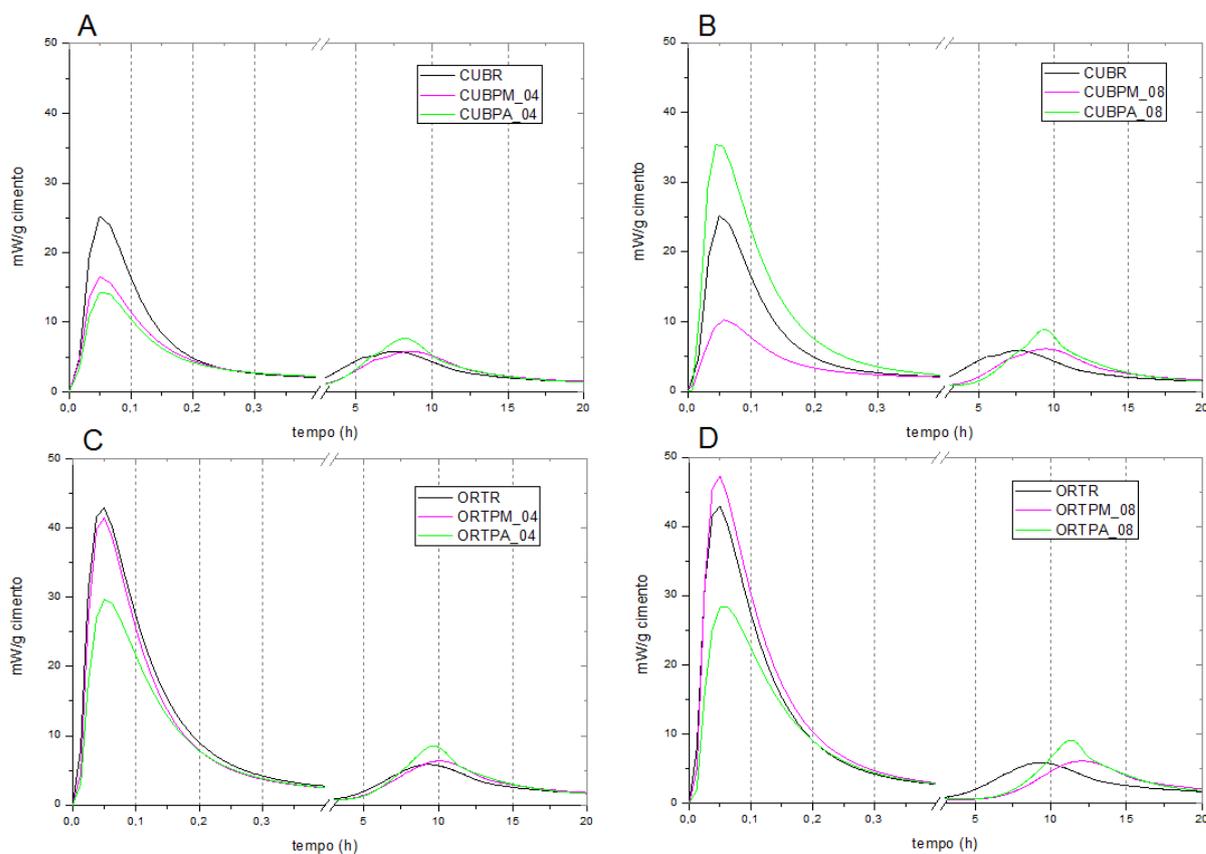
O aditivo de abertura proporcionou um aumento no pico de dissolução apenas para o clínquer CUB no teor 0,8%, sendo observado ainda que, em todos os demais sistemas, ocorreu menor intensidade desse pico. Para o aditivo de manutenção, a intensificação ocorreu apenas para o sistema ORT no teor 0,8%. De acordo com Mehta e Monteiro (2014), esse efeito se deve à maior dispersão favorecida pelo aditivo superplastificante nas primeiras horas da reação, que leva a maior reatividade e evita sítios de floculação.

Segundo Alonso e Puertas (2015), a afinidade por sulfatos com presença de aditivos é maior nas misturas com maiores teores de cimento com o C_3A ortorrômbico e depende, principalmente, da concentração de íon SO_4^{2-} dissolvido, assim como a estrutura do policarboxilato (principalmente a relação dos grupos carbóximo/éster dentro do aditivo). Aditivos com um maior conteúdo de grupos carboxilato (> relação carboxilato/éster) se adere mais rapidamente nas partículas do C_3A ortorrômbico.

Analisando a Figura 21, é possível observar visualmente que, para todos os sistemas, o aditivo de abertura (linha verde) apresentou intensificação do pico de hidratação, o que, percentualmente, representa aumentos sempre acima de 30% em relação ao pico de referência, tanto para o clínquer CUB, quanto para o ORT. Os atrasos na formação desse pico

são mais expressivos para os teores de 0,8%, sendo que o maior retardo foi observado para o aditivo de manutenção no sistema ORT, com 0,8% de aditivo, chegando a 2,7 h a mais em relação à referência.

Figura 21 – Fluxos de calor comparativos entre os sistemas de referência e contendo aditivos de manutenção e de abertura: (A) clínquer CUB e teor 0,4%; (B) clínquer CUB e teor 0,8%; (C) clínquer ORT e teor 0,4%; (D) clínquer ORT e teor 0,8%.

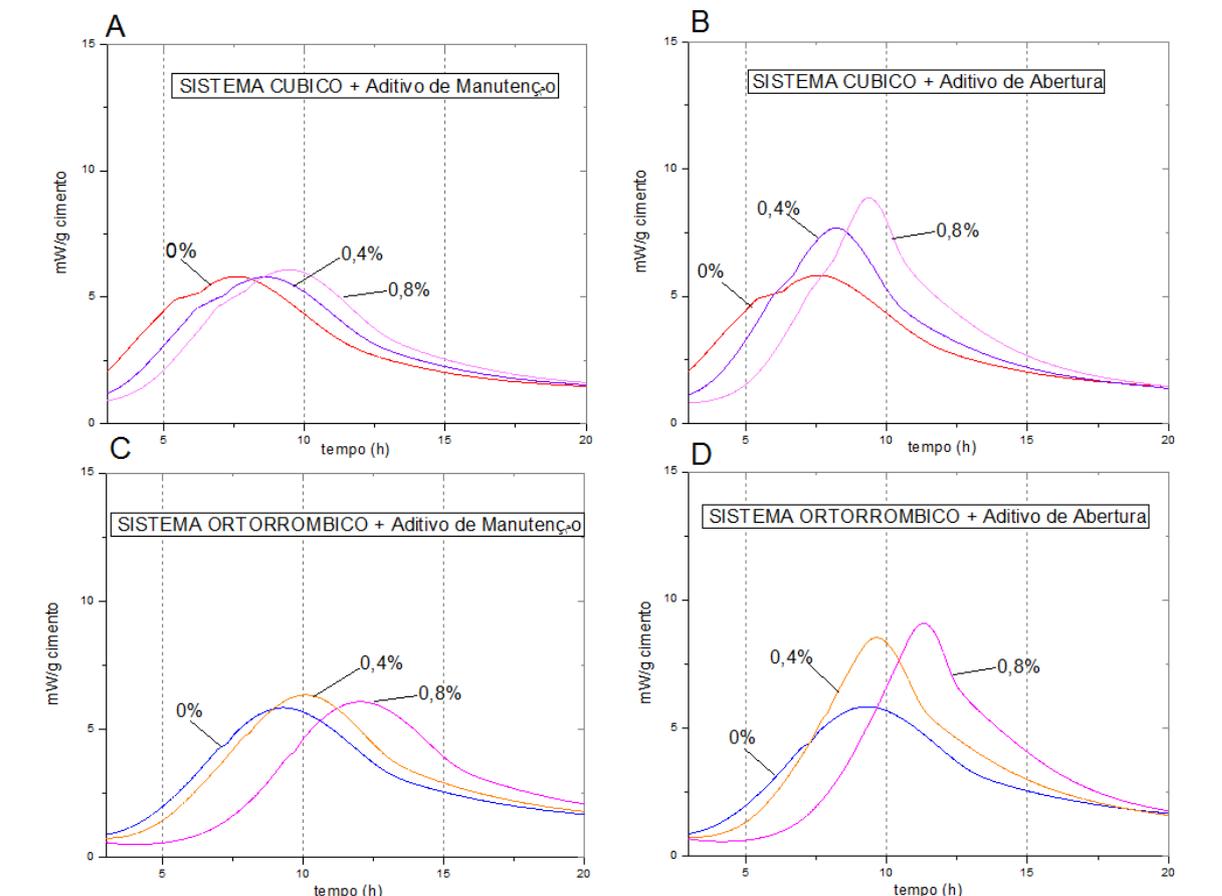


(fonte: elaborado pelo autor)

A Figura 22 evidencia o momento do segundo pico para os sistemas CUB e ORT com os diferentes aditivos e teores utilizados. Com isso, foi possível observar a maior influência da intensificação do pico de hidratação causado na presença do aditivo de abertura, ao comparar os diagramas A e C com B e D. As intensificações em relação ao teor de 0% foram próximas para o clínquer CUB, com um aumento de 52% no pico, chegando a 8,87mW/g, e para o clínquer ORT, que apresentou elevação de 55%, chegando a 9,08mW/g.

Ainda de acordo com a Figura 22, pode-se inferir, ao comparar os diagramas A e B (clínquer CUB) com C e D (clínquer ORT), que os sistemas com clínquer ORT apresentaram um deslocamento no pico de hidratação, com retardo na liberação de calor. Essa diferença varia para os sistemas, mas em comparação com os mesmos teores do mesmo aditivo, o ORT levou de 1,4 a 2,5 h a mais para formar o pico de hidratação do que os sistemas com clínquer CUB.

Figura 22 – Fluxo de calor evidenciando o momento do segundo pico (hidratação), comparando os clínteres e aditivos: (A) clínquer CUB e de manutenção; (B) clínquer CUB e de abertura; (C) clínquer ORT e de manutenção; (D) clínquer ORT e de abertura



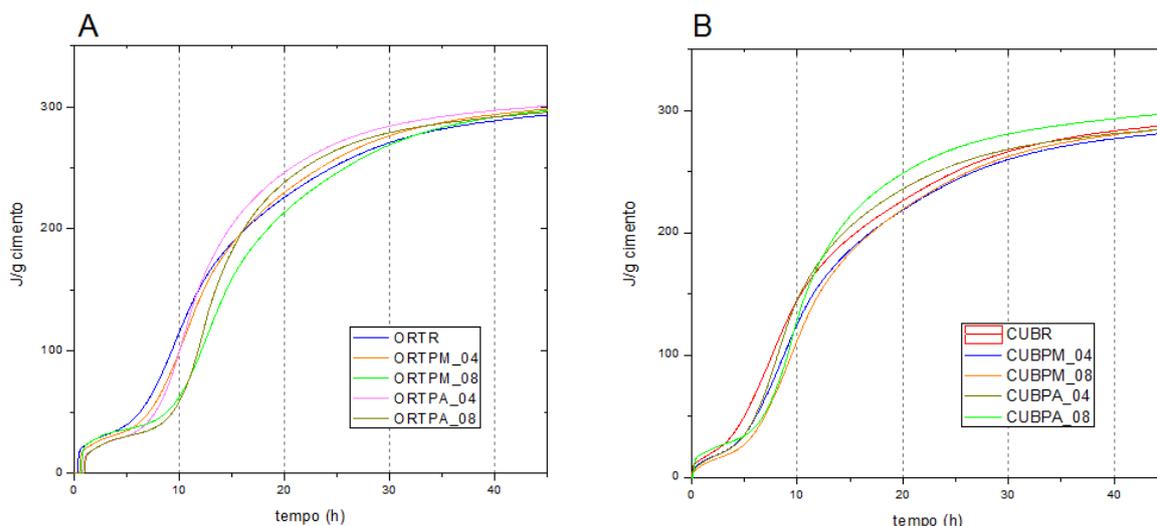
(fonte: elaborado pelo autor)

Apesar de diferenças nos tempos de retardo, para todos os sistemas com aditivo avaliados neste ensaio, observou-se atraso no segundo pico, corroborando com o apresentado por

Fanrong et al.(2016), que declaram que, no uso de superplastificantes base policarboxilato o aparecimento do pico de calor de hidratação é atrasado.

Com relação ao calor acumulado, em J/g cimento, conforme apresentado na Figura 23, para os sistemas com clínquer CUB não há apresentação de deslocamento considerável ao longo do tempo. Para os sistemas com clínquer ORT, deslocamentos podem ser observados para os teores de 0,8% dos dois aditivos utilizados. Para o período de 10h, o calor acumulado para o sistema de referência foi de 115 J/g, enquanto os calores acumulados para os sistemas com 0,8% de manutenção foi de 62 J/g e, com 0,8% de abertura, foi de 59 J/g. Esses valores foram 46% e 48% inferiores, respectivamente. Ao final do ensaio, todos os sistemas atingiram em torno de 300 J/g de liberação de calor total.

Figura 23 – Calor acumulado, em J/g, para os sistemas (A) ortorrômbico e (B) cúbico



(fonte: elaborado pelo autor)

Diferentes comportamentos podem ser observados para cada aditivo analisado, sendo o deslocamento do pico de hidratação, em função da dosagem de aditivo um fator comum para o de manutenção e o de abertura, tanto nos sistemas com clínquer cúbico, quanto nos com clínquer ortorrômbico. O pico de hidratação apresentou-se intensificado para os sistemas com aditivo de abertura, o que não pode ser admitido para os casos de utilização do aditivo de manutenção, que mostrou variações pouco expressivas frente às análises realizadas.

De acordo com Marchon e Flatt (2016), o uso de aditivos superplastificantes normalmente desloca o pico de hidratação principal, ao prolongar o período de indução, sendo que este pode não ser o único efeito. As mudanças podem levar a uma característica calorimétrica totalmente diferente, podendo alterar, também, a liberação máxima de calor e/ou deslocar o pico de depleção de sulfato, que ocorre quando todo o sulfato de cálcio disponível é utilizado na formação da etringita e o restante do C_3A continua a hidratar-se formando monosulfoaluminatos, fatores observados nas análises realizadas neste trabalho. Isso implica que as interações complexas entre os aditivos e o cimento estão ocorrendo durante a hidratação e podem modificar substancialmente as taxas de dissolução, nucleação e crescimento das fases. Ainda de acordo com os autores, a porção de C_3A no cimento tem um efeito importante no retardo verificado na presença de superplastificantes, visto que a forte adsorção de PCE's com os aluminatos reduzem a quantidade de PCE que permanece disponível para atrasar a hidratação do C_3S . Com isso, determinar a proporção de polímeros interagindo com os aluminatos e de que maneira a estrutura molecular controla essa interação, apresenta-se como um grande desafio e ampla área de estudos.

7.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

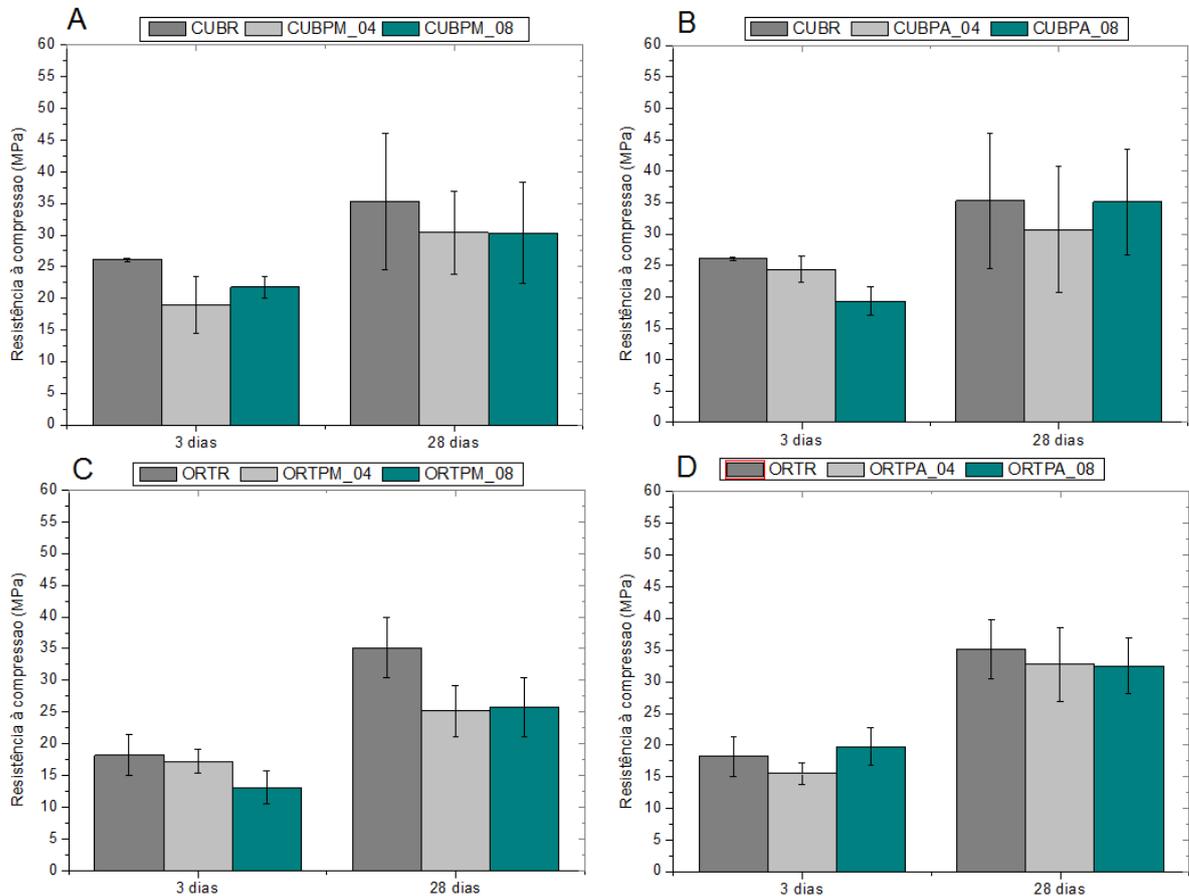
Os corpos de prova foram rompidos em 3 e 28 dias de idade após a moldagem, para todos os sistemas analisados, e seus resultados de resistência à compressão estão apresentados na Figura 24. Os dados brutos referentes ao ensaio de resistência à compressão estão presentes no Anexo C. Buscando o tratamento de dados espúrios, os dados absolutos de resistência à compressão que se enquadraram fora dos limites de 2,0 desvios padrão, para mais ou para menos, foram desconsiderados.

A fim de verificar a relação entre os valores obtidos, se existe uma diferença significativa entre as médias, aplicou-se a análise de variância (ANOVA). A análise de variância compara médias de diferentes amostras para verificar se as médias são iguais ou não, observando assim se as diferenças amostrais observadas são reais, causadas por diferenças significativas nas populações observadas ou causais, decorrentes de mera variabilidade amostral.

O Figura 24A, apresenta o comportamento da resistência à compressão dos sistemas com clínquer CUB na presença do aditivo de manutenção, para os teores de 0%, 0,4% e 0,8%. Tanto para o teor de 0,4%, quanto para 0,8%, foi observada uma queda na resistência em torno de 13%, chegando a 30,3 MPa, em comparação com os 35,3 MPa atingidos pelo sistema de referência, com teor 0%, aos 28 dias. Na interação dos sistemas com clínquer CUB e o aditivo superplastificante de abertura, no diagrama B, aos 28 dias, para o teor de 0,4%, a queda na resistência foi similar aos sistemas com aditivo de manutenção, na faixa de 13%, com 30,7 MPa. Já para o teor de 0,8%, a resistência à compressão manteve-se similar ao sistema referência, sendo este o único sistema em que a média atingida aos 28 dias pode ser considerada igual à média atingida pela referência, pela análise da variância.

Para os sistemas com clínquer ORT, a inserção do aditivo de manutenção se mostrou prejudicial no desenvolvimento da resistência à compressão aos 28 dias, para os dois teores utilizados de 0,4 e 0,8%, como pode ser observado no diagrama C. A queda na resistência atingiu em torno de 27% para o teor 0,8%, com uma resistência final de 25,8 MPa, frente aos 35 MPa obtidos com o sistema referência, que não continha aditivo. O teor 0,4% atingiu 24,2 MPa, queda similar à apresentada para o teor 0,8%. O aditivo de abertura também não trouxe ganhos para a resistência, porém apresentou menor queda, cerca de 7% para os dois teores utilizados (0,4% e 0,8%), com resistência final pouco acima de 32 MPa.

Figura 24 – Resultados do ensaio de resistência à compressão uniaxial comparativo entre os clínqueres e aditivos utilizados: (A) clínquer CUB e de manutenção; (B) clínquer CUB e de abertura; (C) clínquer ORT e de manutenção; (D) clínquer ORT e de abertura



(fonte: elaborado pelo autor)

Relacionando os sistemas com clínquer CUB e ORT na presença de aditivos, não foi observada variação significativa para o aditivo de abertura, que apresentou pequenas quedas na resistência final para ambos os clínqueres. No uso do aditivo de manutenção, entretanto, a utilização com clínquer ortorrômbo significou queda no valor de resistência atingido, apresentando influência negativa nas reações de hidratação do clínquer. Este comportamento não é esperado em relação aos aditivos superplastificantes, já que por sua vez eles não deveriam influenciar na resistência final esperada para cada mistura.

7.3 MINI SLUMP

O ensaio de espalhamento e perda de abatimento foi realizado dentro de câmara úmida, buscando similaridade nas condições de ensaio. A temperatura, a umidade relativa e os resultados de espalhamento, para o tempo 0 minutos, estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados do ensaio de espalhamento para o tempo 0 minutos

Sistema	U (%)	Temperatura (C°)	Ø1 (mm)	Ø2 (mm)	Ø3(mm)	Ø Média(mm)
CUBR	97	21,7	61,7	66,6	63,7	64,0
CUBPM_04	98	24,2	73,9	74,7	74,4	74,3
CUBPM_08	98	24,2	73,1	75,6	74,6	74,4
CUBPA_04	100	23,5	98,0	97,8	99,4	98,4
CUBPA_08	100	24,4	190,5	191,5	194,5	192,2
ORTR	100	23,8	69,5	70,5	68,9	69,6
ORTPM_04	100	23,9	67,7	67,6	67,3	67,5
ORTPM_08	97	22,1	73,6	73,6	74,7	73,9
ORTPA_04	100	24,0	143,2	144,7	141,9	143,2
ORTPA_08	100	24,4	204,0	215,0	220,0	213,0

(fonte: elaborado pelo autor)

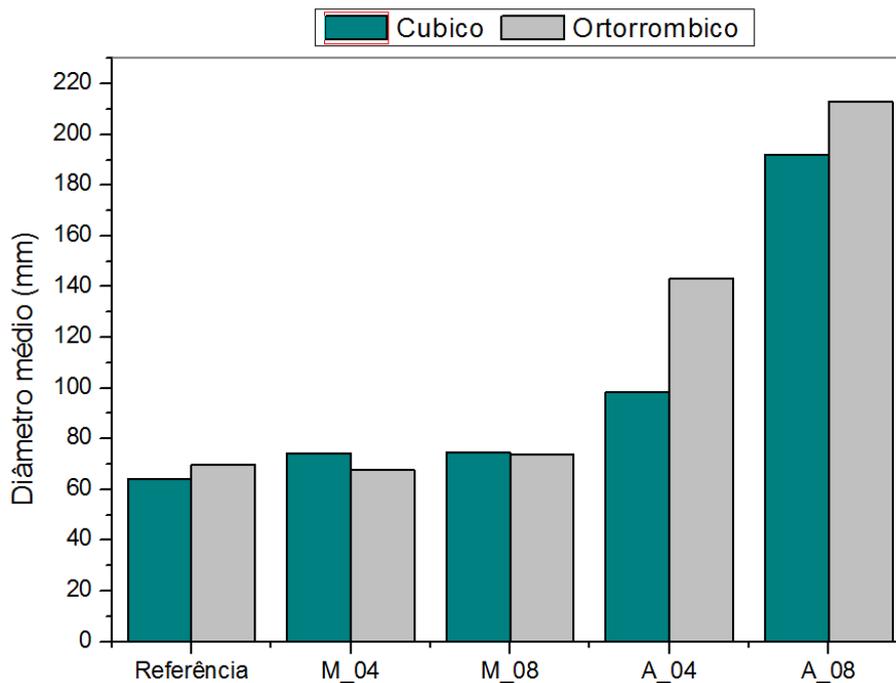
Foi aplicada a análise de variância (ANOVA), e para os dados de espalhamento, verificou-se, com 95% de confiança, que as médias diferem significativamente. Também se observou que o parâmetro de maior influência no comportamento dos sistemas ao longo do tempo foi, como esperado, o próprio tempo de ensaio. Em seguida, a presença ou não de aditivo de acordo com o tipo de aditivo utilizado apresentou influência sobre os sistemas.

A Figura 25 apresenta o diagrama do diâmetro médio de espalhamento no tempo 0 minutos para todos os sistemas de acordo com a Tabela 7 e, observando os resultados obtidos, é possível verificar que, conforme esperado, a presença de aditivos aumentou o espalhamento para a maioria dos casos avaliados. Contudo, a utilização do aditivo de manutenção não apresentou influência significativa no espalhamento dos sistemas, nos dois teores e para os dois tipos de clínquer utilizados, o CUB e o ORT. Sua adição aumentou o diâmetro de espalhamento dos sistemas CUB em 16% para os dois teores, enquanto nos sistemas ORT,

atingiu, no máximo, 6% de aumento no espalhamento, em relação aos sistemas de referência, que não possuíam teor de aditivo.

Para os sistemas com aditivo de abertura, os resultados indicaram maior eficiência no espalhamento, que foi potencializado com o aumento do teor de aditivo, de 0,4% para 0,8%. Para o clínquer CUB essa elevação chegou à 53% de aumento no diâmetro de espalhamento da mistura com teor de 0,4%, saindo de 64,02cm de diâmetro, no sistema de referência, para 98,39 cm. Já para o teor de 0,8% o diâmetro médio atingiu 192,17 cm, significando um aumento de, aproximadamente, 200%. Para os sistemas com clínquer ORT, em comparação com os 69,64cm atingidos para o diâmetro de espalhamento do sistema referência, a inserção do aditivo de abertura significou aumento de 105% para o teor 0,4%, e de 205% para o teor 0,8%, atingindo os diâmetros de 143cm e 213cm, respectivamente.

Figura 25 – Resultado de espalhamento inicial para os diferentes aditivos químicos incorporados

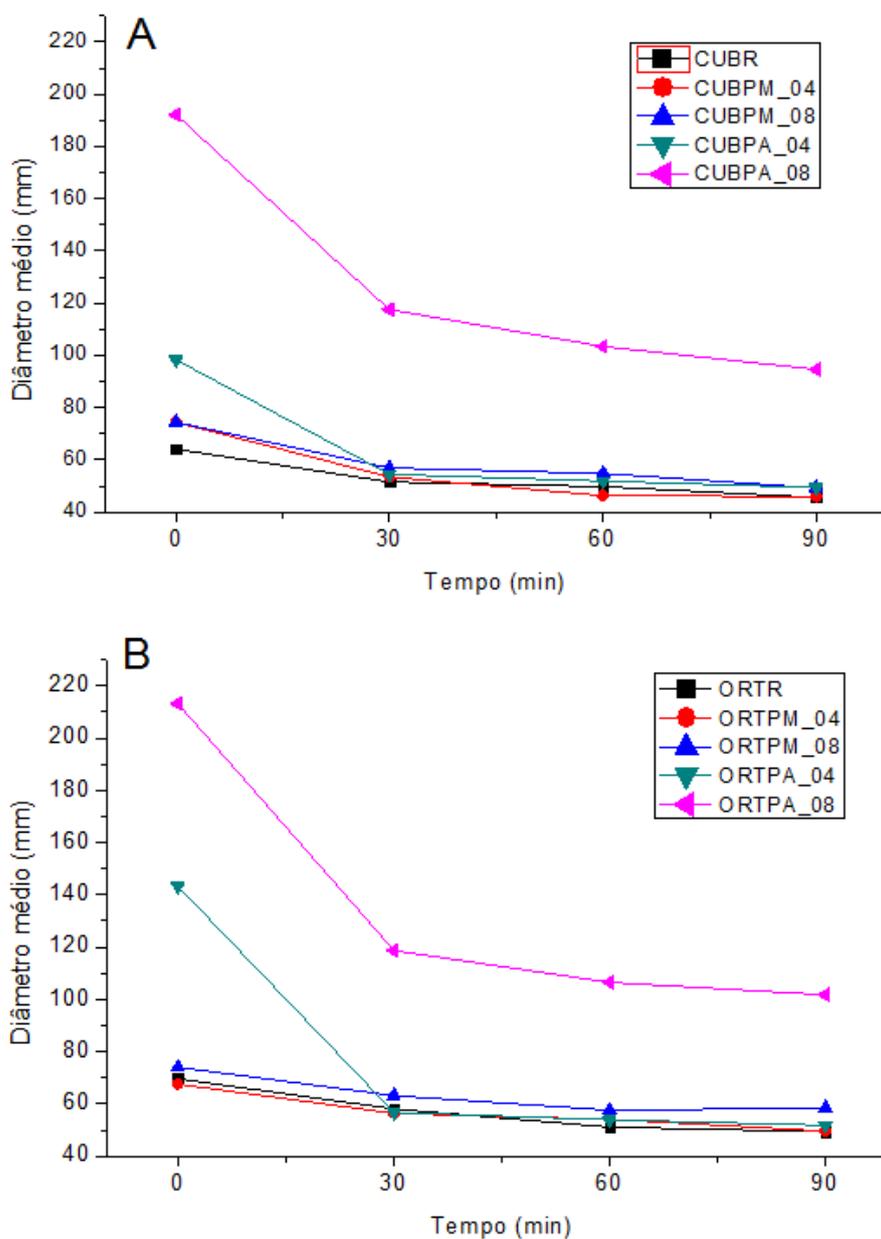


(fonte: elaborado pelo autor)

Ao analisar o comportamento da fluidez dos sistemas ao longo do tempo (Figura 26), foi observado que, para o clínquer CUB, os sistemas contendo aditivo de manutenção apresentaram variação branda na fluidez da pasta e, ao final do período de 90 minutos, a

manutenção do espalhamento foi menor do que a do sistema de referência, pois este apresentou queda de 29% no diâmetro de espalhamento, contra 38% para o teor 0,4%. O uso do aditivo de abertura, para o teor 0,4%, se assemelhou aos sistemas com aditivo de manutenção e referência ao final do ensaio, atingindo, em média, 47,6cm de espalhamento. Com isso, foi observada variação significativa apenas no teor 0,8% do aditivo de abertura, que, apesar da queda de 50% no espalhamento inicial, ainda apresentou maior fluidez para os sistemas CUB, com 94,7cm de espalhamento após 90 minutos.

Figura 26 – Análise de espalhamento ao longo do tempo para (A) clínquer cúbico e aditivos e (B) clínquer ortorrômbico e aditivos



Nos sistemas ORT, também é possível observar maior influência do aditivo de abertura, do que com o de manutenção, tanto no espalhamento, quanto na manutenção da fluidez inicial. Para o teor 0,4% do aditivo de manutenção, a queda no espalhamento, ao final do ensaio, representou ~27%, diminuindo de 67,52cm para 49,54cm. Para o teor 0,8%, esse valor foi apenas de 20%, chegando a 58,48 cm ao final de 90 minutos, contra os 74cm iniciais. Os sistemas ORT com aditivo de abertura atingiram os maiores valores de diâmetro de espalhamento inicial, ficando em 143cm e 213cm, para os teores de 0,4% e 0,8% respectivamente. Entretanto, após trinta minutos, o sistema com teor 0,4% já apresentou queda de 60% no espalhamento, assemelhando-se aos demais sistemas (referência e com aditivo de manutenção) no diâmetro final de espalhamento. O teor 0,8% também apresentou queda significativa de 52% ao final de 90 minutos de ensaio, chegando a 102 cm, aproximadamente. Entretanto, assim como para os sistemas CUB, esse teor significou maior espalhamento, na ordem de 97% ao final do ensaio, relacionado com os demais teores de aditivo e sistema referência.

O aditivo de manutenção apresentou aumento mais significativo no espalhamento junto aos sistemas com clínquer CUB. No entanto, em relação à manutenção, revelou perdas maiores do que o clínquer ORT. O aditivo de abertura, por sua vez, agiu mais expressivamente para o clínquer ORT, no teor 0,4% para o tempo inicial, mas apresentou significativa queda na manutenção de sua ação. Contudo, no teor 0,8%, sua intervenção foi similar para os dois clínqueres, tanto na fluidez inicial, quanto na sua manutenção ao longo do tempo.

8 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a influência de dois aditivos superplastificantes base policarboxilato, com funções de manutenção e de abertura frente à dois clínqueres com diferença nos teores das estruturas polimórficas do C_3A . Como técnicas experimentais foram utilizados os ensaios de calorimetria isotérmica, resistência à compressão uniaxial e ensaio de espalhamento, mini slump. A matriz experimental abrangeu 10 traços, contendo dois tipos de clínquer diferentes, um com maior teor de C_3A cúbico e outro com maior teor de C_3A ortorrômbico, e dois aditivos com funções diferentes (manutenção e abertura) em dois teores para cada aditivo.

O ensaio de calorimetria isotérmica demonstrou retardo no pico de hidratação para todos os sistemas. Em relação à liberação de calor no pico de hidratação, o aditivo de manutenção não revelou alterações significativas ao se manter próximo aos valores de referência, sem teor de aditivo. Para o aditivo de abertura, uma intensificação do segundo pico pôde ser observada para os clínqueres CUB e ORT, sendo influenciada pela duplicação do teor de aditivo. Os sistemas com clínquer ORT apresentaram maiores atrasos no segundo pico, em relação aos sistemas com clínquer CUB.

O ensaio de compressão uniaxial apresentou valores de queda na resistência final aos 28 dias com o uso de aditivos superplastificantes, em que apenas um sistema não apresentou esse comportamento em relação às suas referências. A interação entre o aditivo de manutenção e o clínquer ORT apresentou os resultados mais baixos de resistência final, para os dois teores de aditivo empregados. Para os sistemas de referência, que não possuem teor de aditivo

incorporado, os valores finais de resistência foram semelhantes para os clínqueres CUB e ORT.

O ensaio de espalhamento demonstrou a baixa influência do aditivo de manutenção para ambos os clínqueres, pois não apresentou aumento significativo na fluidez dos sistemas, bem como a manutenção dessa fluidez. Os sistemas com clínquer ORT, para o aditivo de manutenção e para a referência, apresentaram maior espalhamento em relação aos sistemas CUB. O aditivo de abertura apresentou a maior influência nos sistemas, tanto no espalhamento inicial, quanto na manutenção da fluidez.

Como sugestão para futuros estudos pode-se elencar a utilização de maiores teores de aditivo e a utilização de diferentes tipos de aditivos, também a utilização de clínquer com maior teor de C_3A cúbico e a realização de ensaios em concreto. Com a utilização dos mesmos sistemas aqui apresentados, ensaios mais específicos como difração de Raios X (XDR) e análises termogravimétricas (TGA), auxiliariam na identificação das características dos produtos de hidratação e sua relação com a liberação de calor.

REFERÊNCIAS

AÏTCIN, Pierre-Claude; MINDESS, Sidney. **Sustainability of concrete**. Spon Press, 2011.

AÏTCIN, Pierre-Claude. **Binders for durable and sustainable concrete**. CRC Press, 2008.

AÏTCIN, Pierre-Claude; FLATT, Robert J. (Ed.). **Science and Technology of Concrete Admixtures**. Woodhead Publishing, 2015.

ALONSO, M. M.; PUERTAS, F. Adsorption of PCE and PNS superplasticisers on cubic and orthorhombic C 3 A. Effect of sulfate. **Construction and Building Materials**, v. 78, p. 324-332, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11768**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – requisitos. Rio de Janeiro, 2011a.

BROOKS, J. J.; WAINWRIGHT, P. J.; NEVILLE, A. M. Time-Dependent Behavior of High-Early-Strength Concrete Containing a Superplasticizer. **Special Publication**, v. 68, p. 81-100, 1981.

BULLARD, Jeffrey W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208-1223, 2011.

CHEUNG, J. et al. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement. **Cement and concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1289-1309, 2011.

FERRARI, Giorgio et al. Improving the performance of PCE superplasticizers in early stiffening Portland cement. **Construction and Building Materials**, v. 130, p. 83-91, 2017.

FERRAZ, D. F. ROMANO, R. C. O. SUZUKI, S. PILEGGI, R. G. Propriedades reológicas de suspensões de cimento Portland aditivadas com diferentes superplastificantes: avaliação da eficiência de dispersão e estabilidade. Anais do 7 Congresso Brasileiro do Cimento. 2016.

GAO, Jinglong; FOURIE, Andy. Spread is better: An investigation of the mini-slump test. **Minerals Engineering**, v. 71, p. 120-132, 2015.

GARTNER, Ellis; MARUYAMA, Ippei; CHEN, Jeffrey. A new model for the C-S-H phase formed during the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 97, p. 95-106, 2017.

GELARDI, G.; MANTELLATO, S.; MARCHON, D.; PALACIOS, M.; EBERHARDT, A. B.; FLATT, R. J. Chemistry of chemical admixtures. Science and Technology of Concrete Admixtures, Woodhead Publishing Limited, p. 149-218, 2016.

GELARDI, G., FLATT, R.J. Working mechanisms of water reducers and superplasticizers. Science and Technology of Concrete Admixtures. Elsevier p. 257-278, 2016.

GISMERA-DIEZ, S. et al. Effect of BaCO₃ on C₃A hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 70-78, 2015.

JOLICOEUR, Carmel; SIMARD, Marc-André. Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, n. 2-3, p. 87-101, 1998.

KANTRO, D. L. **Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste: a miniature slump test**. Cement, Concrete and Aggregates, Orlando, v. 2, 1980.

KIRCHHEIM, A. P. **Aluminatos tricálcicos cúbico e ortorrômbico: análise da hidratação in situ e produtos formados**. 2008. 265f. 2008. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado)–

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

KISHITANI, K.; TOMOSAWA, F.; OKA, S. Rheological study of superplasticized concrete. **Special Publication**, v. 68, p. 423-440, 1981.

KONG, Fan-rong et al. Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 545-553, 2016.

LONGHI, Márlon A. et al. Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. *Journal of Cleaner Production*, v. 115, p. 265-272, 2016.

MAILVAGANAM, Noel P.; RIXOM, M. R. **Chemical admixtures for concrete**. CRC Press, 2002.

MALHOTRA, V. M. **Superplasticizers: a global review with emphasis on durability and innovative concretes**. 1989.

MALHOTRA, V. Mohan (Ed.). *Developments in the use of superplasticizers*.

MALHOTRA, V. Mohan (Ed.). *Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*.

MARCHON, D., FLATT, R.J. Mechanisms of cement hydration. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Elsevier, p. 129-146, 2016.

MARCHON, D., FLATT, R.J. Impact of chemical admixtures on cement hydration. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Elsevier, p. 279-304, 2016.

MARCHON, D., MANTELLATO, S., EBERHARDT, A., FLATT, R.J. Adsorption of chemical admixtures. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Elsevier, p. 219-256, 2016.

MASSAZZA, Franco; COSTA, Umberto; BARRILA, Alessandro. Adsorption of superplasticizers on calcium aluminate monosulfate hydrate. **Special Publication**, v. 68, p. 499-514, 1981.

MEHTA, Povindar Kumar; MONTEIRO, Paulo Jose Melaragno. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. Ibracon, 2014.

MINARD, Hélène et al. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 10, p. 1418-1426, 2007.

MONTE, R. **Avaliação de metodologias de ensaio destinadas à verificação da eficiência de aditivos superplastificantes em pastas de cimento Portland**. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2003.

MYERS, Rupert J. et al. Solution chemistry of cubic and orthorhombic tricalcium aluminate hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 100, p. 176-185, 2017.

NEVILLE, Adam M. **Properties of concrete**. London: Longman, 1995.

NISHIBAYASHI, Shinzo et al. Rheological properties of superplasticized concrete. **Special Publication**, v. 68, p. 441-466, 1981.

POURCHET, Sylvie et al. Early C₃A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 11, p. 989-996, 2009.

POWERS, Treval Clifford. Structure and physical properties of hardened Portland cement paste. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 41, n. 1, p. 1-6, 1958.

QUANJI, Zhuojun. Thixotropic behavior of cement-based materials: effect of clay and cement types. Iowa State University, 2010.

QUENNOZ, Alexandra; SCRIVENER, Karen L. Hydration of C_3A -gypsum systems. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 7, p. 1032-1041, 2012.

QUON, D. H. H.; MALHOTRA, V. M. Effect of superplasticizers on slump, strength, and degree of conversion of high-alumina cement concrete. **Special Publication**, v. 68, p. 173-188, 1981.

SCRIVENER, Karen L.; NONAT, André. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651-665, 2011.

SCRIVENER, Karen L.; JUILLAND, Patrick; MONTEIRO, Paulo JM. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38-56, 2015.

TA INSTRUMENTS. **PRODUCTS**. 2017.

Disponível em <<http://www.tainstruments.com/new-tam-air/>> Acesso em: 18 Agosto. 2017.

TATTERSALL, Geoffrey Howarth. **Workability and quality control of concrete**. CRC Press, 2003.

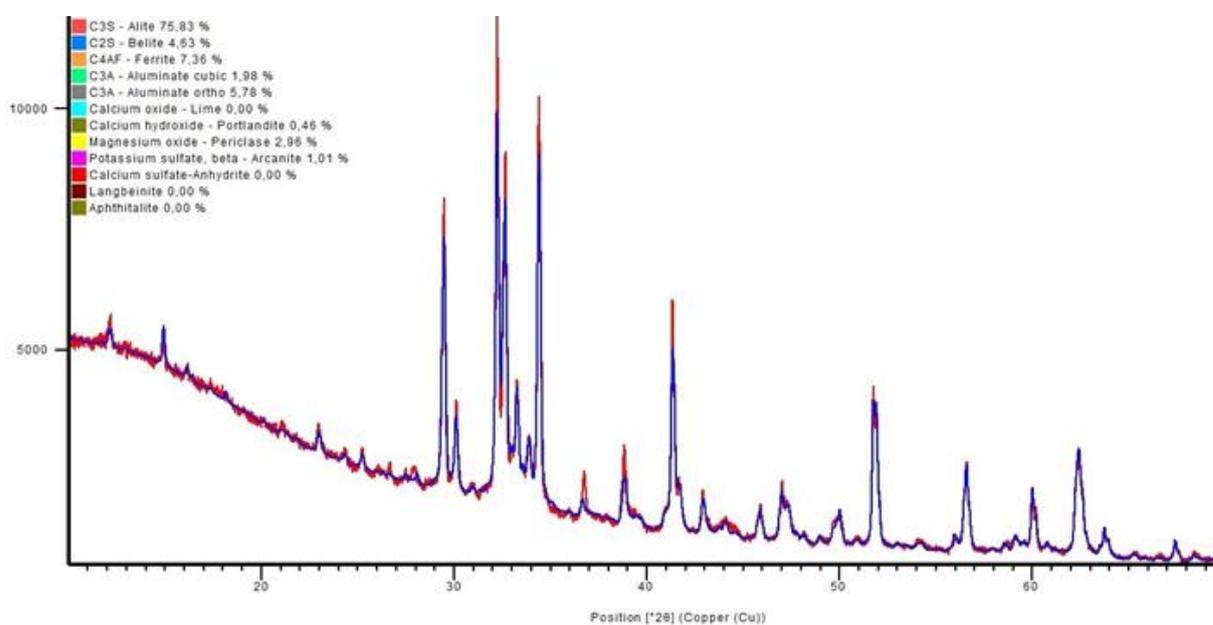
ZINGG, Anatol et al. Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C_3A amounts. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 3, p. 153-162, 2009.

KONG, Fan-rong et al. Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 545-553, 2016.

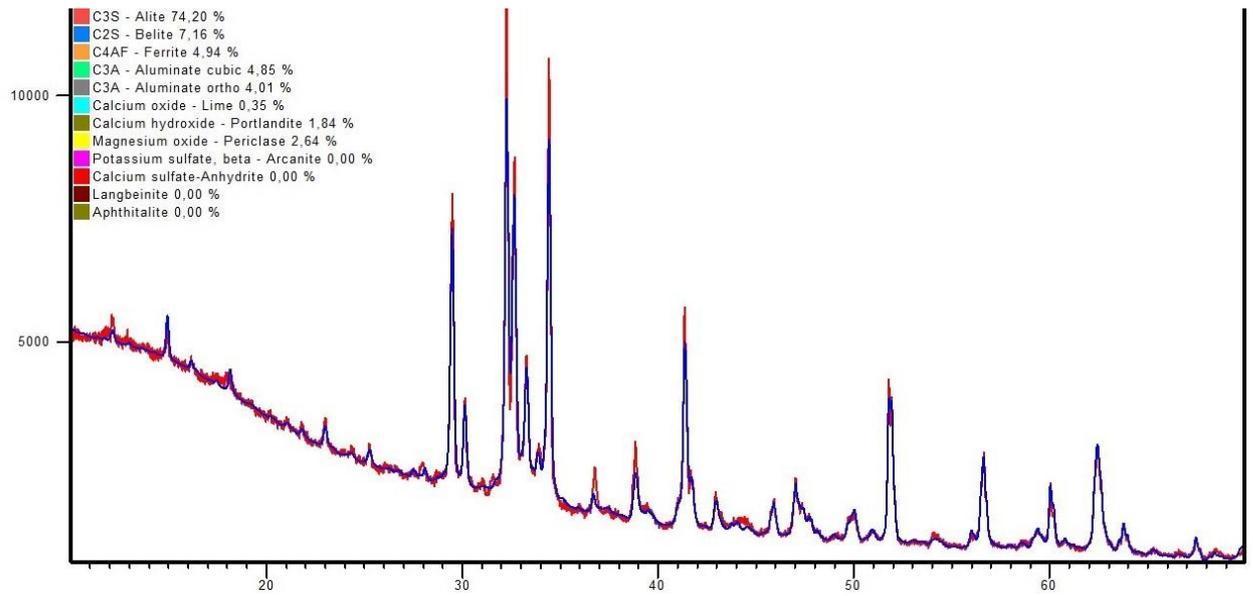
ANEXO A - Difractogramas

ANEXO A

Difratograma do clínquer ORT



Difratograma do clínquer CUB



ANEXO B - Curvas granulométricas

ANEXO B

Curva granulométrica do clínquer ORT



DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1180 Líquido

Faixa : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Ref da amostra	: C3A COM	Ultrassom	: 60 s
Type produit	: Pó	Concentração	: 102
Client	: UFRGS - LACER	Diâmetro a 10%	: 3.80 mu
Comentários	: Após calibração	Diâmetro a 50%	: 11.69 mu
Líquido	: Isopropyl alcohol	Diâmetro a 90%	: 32.10 mu
Agente dispersante	:	Diâmetro médio	: 15.25 mu
Operador	: Natália	Mie	: 1.68-0.00/1.38
Empresa	: UFRGS - LACER	Densidade/Fator	-----
Localização	: Porto Alegre - RS	Superfície específica	-----
Data : 05/09/2017	Hora : 10:59:58	Diluição automática	: Sim / Não
Índice med.	: 4819	Medida./Limp.	: 60/60/4
		SOP : UFRGS L	

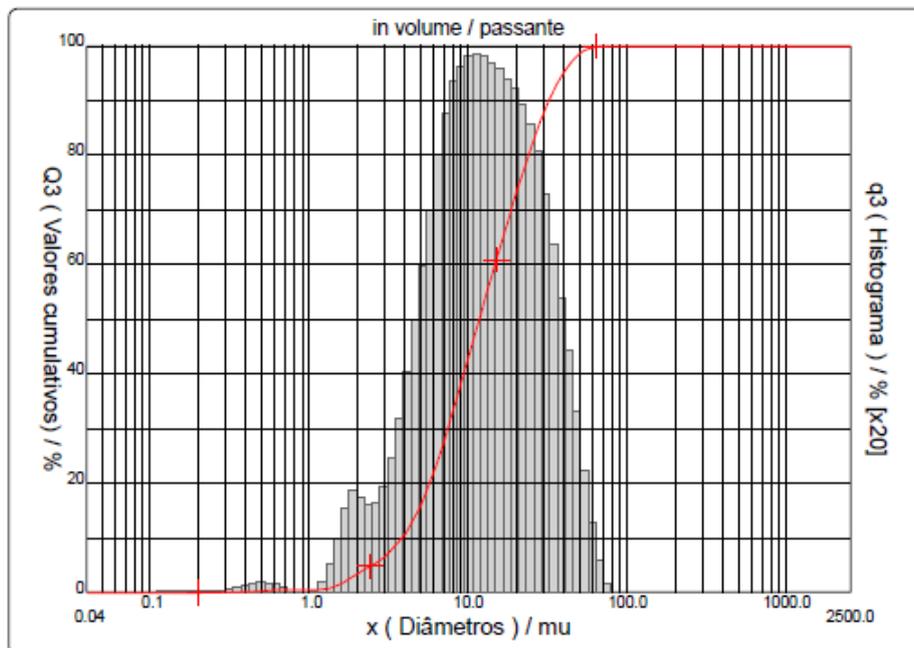
Valores cumulativos particulares					
x	0.10	1.00	10.00	100.0	1000.0
Q3	0.00	0.60	43.07	100.00	100.00

in volume / passante

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

Porcentagem do usuário

%	100.0
Q3	71.00



Núm. de série : 570 Ref: 1.r113.m0.45A1818/5.0014819/m26.12.40.20.1Fh.20.40.20.Bh/Q-0.0.0.0/300.0.15.g60.0.9.10.1.10.P7200.27.80.P29.0/V 3.10/635

Curva granulométrica do clínquer CUB



DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1180 Líquido

Faixa : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Ref da amostra	: C3A SEM	Ultrason	: 60	s
Type produit	: Pó	Concentração	: 124	
Client	: UFRGS - LACER	Diâmetro a 10%	: 2.76	mu
Comentários	: Após calibração	Diâmetro a 50%	: 10.35	mu
Líquido	: Isopropyl alcohol	Diâmetro a 90%	: 28.69	mu
Agente dispersante	:	Diâmetro médio	: 13.49	mu
Operador	: Natália	Mie	: 1.68-0.00/1.38	
Empresa	: UFRGS - LACER	Densidade/Fator	: -----	
Localização	: Porto Alegre - RS	Superfície específica	: -----	
Data : 05/09/2017	Hora : 11:13:06	Diluição automática	: Sim / Não	
Índice med.	: 4820	Medida./Limp.	: 60/60/4	
		SOP	: UFRGS L	

Valores cumulativos particulares

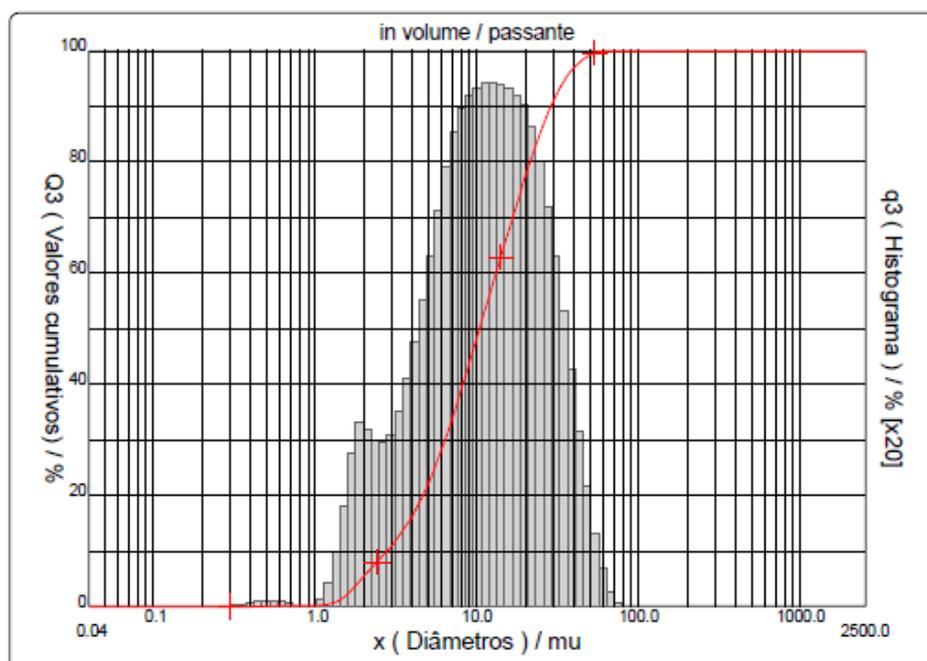
in volume / passante

x	0.10	1.00	10.00	100.0	1000.0
Q3	0.00	0.26	48.54	100.00	100.00

x : diâmetro / mu Q3 : valor cumulativo / % q3 : Histograma / %

Porcentagem do usuário

%	100.0
Q3	71.00



Núm. de série : 570 Ref : 1.r113.m0.45A1818/5.00/4820/m26.12.40.20.1Fh.20.40.20.8h/Q-0.0.0.0/300.0.15.g60.0.9.10.1.10.P7200.27.80.P29.0/V 3.10/635

ANEXO B

Curva granulométrica da gipsita natural



MASTERSIZER 2000

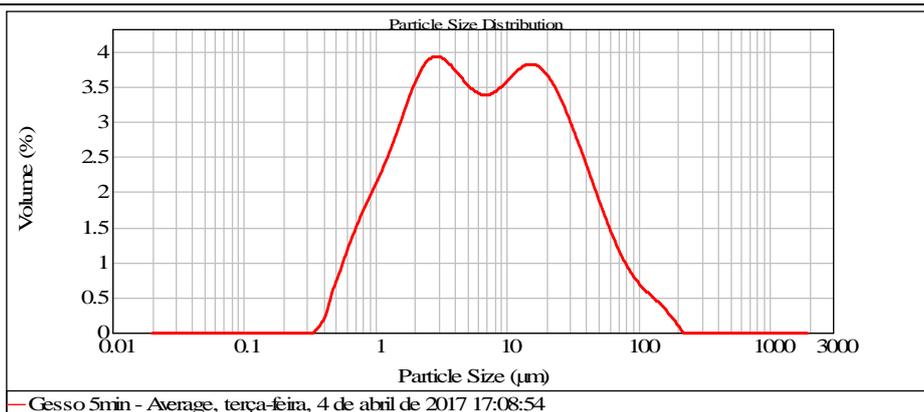
Result Analysis Report

Sample Name: Gesso 5min - Average	SOP Name: GESSO	Measured: terça-feira, 4 de abril de 2017 17:08:54
Sample Source & type: Paris	Measured by: Laboratorio	Analysed: terça-feira, 4 de abril de 2017 17:08:56
Sample bulk lot ref: 123-ABC	Result Source: Averaged	

Particle Name: Gypsum avg	Accessory Name: Hydro 2000MU (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Enhanced
Particle RI: 1.525	Absorption: 0.1	Size range: 0.020 to 2000.0... um	Obscuration: 15.79 %
Dispersant Name: Ethanol	Dispersant RI: 1.360	Weighted Residual: 1.762 %	Result Emulation: Off

Concentration: 0.0087 % Vol	Span : 5.850	Uniformity: 1.95	Result units: Volume
Specific Surface Area: 1.88 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 3.198 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 16.279 um	

d(0.1): 1.192 um d(0.5): 6.896 um d(0.9): 41.533 um



Size (µm)	Vol Under %										
0.010	0.00	0.105	0.00	1.095	8.72	11.482	61.66	120.226	98.82	1258.925	100.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	10.89	13.183	65.04	138.038	99.27	1445.440	100.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	13.32	15.136	68.47	158.489	99.63	1659.587	100.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	16.03	17.378	71.92	181.970	99.87	1905.461	100.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	19.03	19.953	75.29	208.930	100.00	2187.762	100.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	22.29	22.909	78.54	239.883	100.00	2511.886	100.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	25.73	26.303	81.61	275.423	100.00	2884.032	100.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	29.26	30.200	84.45	316.228	100.00	3311.311	100.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	32.80	34.674	87.04	363.078	100.00	3801.894	100.00
0.035	0.00	0.363	0.01	3.802	36.27	39.811	89.35	416.869	100.00	4365.158	100.00
0.040	0.00	0.417	0.13	4.365	39.63	45.709	91.38	478.630	100.00	5011.872	100.00
0.046	0.00	0.479	0.55	5.012	42.86	52.481	93.12	549.541	100.00	5754.399	100.00
0.052	0.00	0.550	1.26	5.754	45.99	60.256	94.60	630.957	100.00	6605.934	100.00
0.060	0.00	0.631	2.26	6.607	49.06	69.183	95.81	724.436	100.00	7585.776	100.00
0.069	0.00	0.724	3.52	7.586	52.11	79.433	96.81	831.764	100.00	8709.636	100.00
0.079	0.00	0.832	5.04	8.710	55.20	91.201	97.61	954.993	100.00	10000.000	100.00
0.091	0.00	0.955	6.77	10.000	58.38	104.713	98.27	1096.478	100.00		

Operator notes:

ANEXO C - Resultados experimentais – resistência à compressão uniaxial

ANEXO C

Resultados experimentais – resistência à compressão uniaxial

Dados brutos relativos aos ensaios de resistência à compressão uniaxial

Idade	Sistema	C P	Dimensões (mm)		Área (cm ²)	Carga [N]	Resistência [Mpa]	Mé- di- a	Desvio Padrão
28 d	CUBR	1	19,13	19,20	3,7	9097	24,77	35,29	10,78
		2	19,27	19,39	3,7	10260	27,46		
		3	19,86	19,78	3,9	2496	6,35		
		4	19,41	19,64	3,8	13938	36,56		
		5	19,01	19,11	3,6	19022	52,36		
	CUBPF_04	1	18,73	18,93	3,5	13872	39,12	30,38	6,54
		2	18,9	19,34	3,7	13439	36,77		
		3	19,31	19,24	3,7	9879	26,59		
		4	18,91	18,95	3,6	7790	21,74		
		5	18,83	18,98	3,6	9892	27,68		
	CUBPF_08	1	19,76	20,68	4,1	10247	25,08	30,27	8,00
		2	19,97	20,03	4,0	8940	22,35		
		3	20,06	20,55	4,1	2726	6,61		
		4	20,04	19,65	3,9	12013	30,51		
		5	19,84	22,01	4,4	18845	43,16		
	CUBP525_0 4	1	19,1	19,25	3,7	12782	34,76	30,72	10,12
		2	18,45	18,32	3,4	15304	45,28		
		3	19,01	18,99	3,6	2969	8,22		
		4	18,97	18,99	3,6	8453	23,46		
		5	18,78	18,84	3,5	6851	19,36		
	CUBP525_0 8	1	18,93	18,86	3,6	11606	32,51	35,10	8,37
		2	19,04	19,23	3,7	8440	23,05		
		3	19,11	18,98	3,6	14194	39,13		
		4	19,07	19,14	3,6	16677	45,69		
		5	18,98	19,42	3,7	22838	61,96		
ORTR	1	19,96	20,80	4,2	1202	2,90	35,13	4,74	
	2	19,66	19,99	3,9	14509	36,92			
	3	21,02	19,91	4,2	16710	39,93			
	4	19,92	20,57	4,1	11166	27,25			
	5	19,4	20,22	3,9	14286	36,42			
ORTPF_04	1	20,54	20,99	4,3	8828	20,48	25,18	3,98	
	2	19,74	20,04	4,0	8355	21,12			
	3	21,09	19,75	4,2	12769	30,66			
	4	19,87	19,63	3,9	9826	25,19			
	5	19,82	20,98	4,2	11830	28,45			

Idade	Sistema	CP	Dimensões (mm)	Área (cm ²)	Carga [N]	Resistência [Mpa]	Média	Desvio Padrão
-------	---------	----	-------------------	----------------------------	--------------	----------------------	-------	------------------

Análise da influência de aditivos superplastificantes no comportamento de pastas de cimento Portland com diferentes relações entre as estruturas polimórficas do C₃A

28d	ORTPF_08	1	20,2	20,18	4,1	10135	24,86	25,80	4,63
		2	20,89	20,33	4,2	8972	21,13		
		3	19,67	20,36	4,0	8270	20,65		
		4	21,09	19,83	4,2	13012	31,11		
		5	20,79	19,83	4,1	12881	31,24		
	ORTP525_04	1	19,68	25,40	5,0	19508	39,03	32,76	5,81
		2	19,63	19,75	3,9	11206	28,90		
		3	20,23	19,73	4,0	5504	13,79		
		4	20,99	18,72	3,9	9951	25,32		
		5	20,21	19,85	4,0	15166	37,80		
	ORTP525_08	1	18,8	19,88	3,7	10542	28,21	32,48	4,39
		2	20,04	19,29	3,86	1366	0,04		
		3	20,15	19,17	3,9	15041	38,94		
		4	19,64	20,11	3,9	11324	28,67		
		5	20,03	20,99	4,2	14339	34,11		

Idade	Sistema	C P	Dimensões (mm)		Área (cm ²)	Carga [N]	Resistência [Mpa]	Mé- di- a	Desvio Padrão
3d	CUBR	1	20,16	20,52	4,1	10838	26,20	26,09	0,26
		2	20,39	20,05	4,1	10785	26,38		
		3	20,73	19,94	4,1	4920	11,90		
		4	20,17	20	4,0	10522	26,08		
		5	20,47	19,99	4,1	10509	25,68		
	CUBPF_04	1	20,08	20,43	4,1	7074	17,24	18,97	4,55
		2	19,92	20,88	4,2	9169	22,04		
		3	20,28	19,87	4,0	10437	25,90		
		4	20,38	19,94	4,1	6884	16,94		
		5	19,97	20,01	4,0	5090	12,74		
	CUBPF_08	1	20,03	20,01	4,0	7869	19,63	21,75	1,66
		2	20,95	20,55	4,3	499	1,16		
		3	19,99	19,98	4,0	9682	24,24		
		4	20,03	19,85	4,0	8447	21,25		
		5	19,7	19,89	3,9	8572	21,88		
	CUBP525_04	1	19,62	19,91	3,9	12362	31,65	24,39	2,05
		2	21,13	20,07	4,2	9458	22,30		
		3	19,79	19,95	3,9	10608	26,87		
		4	21,50	19,67	4,2	10982	25,97		
		5	19,67	20,16	4,0	8894	22,43		

Idade	Sistema	CP	Dimensões	Área	Carga	Resistência	Média	Desvio
-------	---------	----	-----------	------	-------	-------------	-------	--------

		(mm)		(cm ²)	[N]	[Mpa]		Padrão	
3d	CUBP525_08	1	19,83	20,12	4,0	8545	19,30	2,27	
		2	19,85	20,24	4,0	6549			16,30
		3	20,29	19,55	4,0	8559			21,58
		4	19,86	20,34	4,0	7238			17,92
		5	19,79	20,29	4,0	3264			8,13
	ORTR	1	20,04	19,97	4,0	5990	18,23	3,15	
		2	20,55	20,34	4,2	8815			21,09
		3	19,24	20,48	3,9	7225			18,34
		4	19,21	19,85	3,8	8506			22,31
		5	20,5	19,94	4,1	5912			14,46
	ORTPF_04	1	20,02	20,37	4,1	6549	17,23	1,94	
		2	20,44	20,3	4,1	6411			15,45
		3	20,1	20,25	4,1	8329			20,46
		4	20,37	19,64	4,0	6785			16,96
		5	20,86	20,09	4,2	2292			5,47
	ORTPF_08	1	20,10	19,80	4,0	3882	13,10	2,59	
		2	20,02	21,89	4,4	6673			15,23
		3	19,56	19,95	3,9	6240			15,99
		4	20,20	19,63	4,0	4532			11,43
		5	20,69	20,03	4,1	9242			22,30
	ORTP525_04	1	19,58	20,86	4,1	6168	15,47	1,73	
		2	21,19	19,61	4,2	7245			17,44
		3	21,95	20,62	4,5	9688			21,40
		4	19,84	20,73	4,1	5281			12,84
		5	20,41	19,89	4,1	6693			16,49
ORTP525_08	1	20,51	19,75	4,1	9472	19,74	2,98		
	2	19,37	19,8	3,8	7448			19,42	
	3	20,11	19,22	3,9	5872			15,19	
	4	20,17	19,83	4,0	8388			20,97	
	5	19,72	18,81	3,7	3455			9,31	