ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS REDUTORES DE ÁGUA DE BASES QUÍMICAS DISTINTAS NO COMPORTAMENTO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND NO ESTADO FRESCO

Study of the influence of different chemical bases water reducing admixtures on the behavior of fresh Portland cement paste

Rogerio J. C. Venancio
Gerente Técnico GCP Applied Technologies – Sorocaba/SP
rogerio.venancio@gcpat.com

Valdecir A. Quarcioni
Professor Doutor do Instituto de Pesquisas Tecnológica de São Paulo – IPT – São Paulo/SP
quarciva@ipt.com

Alessandra L. de Castro
Professora Doutora da Escola de Engenharia de São Carlos – USP – São Carlos/SP
alcastro@sc.usp.br

Resumo

O tempo de início de pega e a perda de abatimento das pastas de cimento Portland sofrem influência do tipo de aditivo redutor de água utilizado na mistura. Neste trabalho, foi verificada a influência dos aditivos químicos redutores de água dos tipos 1 e 2, quanto à cinética de hidratação e o comportamento reológico de pastas dosadas com cimento CP II E 40. Os resultados dos ensaios de calorimetria isotérmica e reometria rotacional em pastas demostraram que a utilização de aditivos base policarboxilatos com cadeias principais dos tipos maleicas foram mais eficientes para manter a fluidez das misturas, sem necessariamente causar retardo de pega. Por outro lado, os aditivos base lignosulfonato, mesmo apresentando maior tempo de retardo de pega, não necessariamente se mostraram mais eficientes quanto à manutenção da fluidez.

Palavras-chave: Pasta de cimento; Aditivos redutores de água; Lignosulfonato; Policarboxilato

ABSTRACT

The initial setting time and the slump loss of Portland cement pastes are influenced by the type of water-reducing admixtures used in the mixture. In this paper, the influence of types 1 and 2 water-reducing chemical admixtures was verified, regarding the hydration and the rheological behaviour in pastes designed with CP II E 40 cement. The results of the isothermal calorimetry and rotational rheometry tests on pastes showed that the use of admixtures base on polycarboxylates maleic main chains were more efficient to maintain mixtures´ fluidity, without necessarily causing delays in setting time. On the other hand, lignosulphonate-based admixtures, even with a longer setting time delay, were not necessarily more efficient in maintaining fluidity.

Keywords: Cement paste; Water reducing admixtures; Lignosulfonate; Polycarboxylate

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a NBR 11768-1:2019 (ABNT, 2019a), os aditivos redutores de água são divididos em dois tipos, sendo o tipo 1 mais conhecido como aditivos plastificantes ou polifuncionais, e o tipo 2 como aditivos superplastificantes. Segundo Newman e Choo (2003), os aditivos redutores de água do tipo 1 podem ser combinados com os aditivos retardadores de pega e têm como base principal o lignosulfonato (LGS), que é um polímero natural encontrado na madeira.

Os aditivos redutores de água tipo 2 podem ter bases químicas formadas por policarboxilato (PCEs) e, conforme Flatt *et al.* (2016), são considerados aditivos de última geração. Esta categoria é composta por estruturas em forma de pente ou cadeia principal, a chamada espinha dorsal, contendo grupos carboxílicos, à qual estão ligadas às cadeias laterais de poliésteres. Cada base química destes aditivos provoca efeitos diversos no comportamento da pasta de cimento Portland quando no estado fresco. Neste trabalho, buscou-se estudar alguns destes efeitos considerando os ensaios de calorimetria isotérmica e reometria rotacional.

2 METODOLOGIA

A metodologia da pesquisa baseou-se em:

- Realizar a caracterização do cimento e dos aditivos com objetivo de identificar eventuais fatores que pudessem interferir nos resultados na pasta;
- Proceder ensaios em pasta, buscando identificar a dosagem ótima dos aditivos, avaliando o comportamento quanto ao fluxo de calor e reometria rotacional.

O cimento Portland do tipo CP II E 40 foi coletado na concreteira Vale Beton, filial do Limão na capital de São Paulo e embalado a vácuo para manter sua integridade durante toda a pesquisa. Os aditivos foram indicados e cedidos pela GCP Applied Technologies, sendo classificados de acordo com a NBR 11768-1:2019 como RA1-R e RA2, isto é, aditivos redutores de água retardadores tipo 1 e aditivos redutores de água tipo 2, respectivamente (ABNT, 2019a). Os RA1-R base lignosulfonato estão identificados neste estudo como LGS 18 e LGS 519, enquanto os RA2 base policarboxilato como PCE 407 e PCE 652. O aditivo LGS 18 tem a lignina em sua composição química principal, enquanto o LGS 519, além da lignina, tem maior concentração de carboidratos. O aditivo PCE 407 possui cadeias poliméricas principais do tipo maleicas e cadeias secundarias do tipo PEG (Polietileno Glicol), enquanto o PCE 652 possui cadeias principais do tipo metacrílica e cadeias secundárias do tipo PEO (Óxido de polietileno).

A finura do cimento foi determinada de acordo com a NBR 16372:2015 (ABNT, 2015), por meio do ensaio de permeabilidade ao ar (método Blaine). Os tempos de pega (início e fim de pega) foram determinados de acordo com a NBR 16607:2018 (ABNT, 2018) e a massa específica do cimento foi determinada de acordo com a NBR 16605:2017 (ABNT, 2017). Os ensaios foram realizados no laboratório da GCP em Sorocaba/SP.

No caso dos aditivos, foram determinados o pH, massa específica e teor de sólidos para sua caracterização física e química. Os ensaios foram realizados no laboratório da GCP em Sorocaba/SP de acordo com a NBR 11768-3:2019 (ABNT, 2019b).

Foram produzidas pastas com relação água/cimento de 0,40, contendo 200 g de cimento e 80 g de água. Os teores de aditivos em peso sobre a massa de cimento foram obtidos empiricamente por meio do ensaio de miniabatimento (KANTRO, 1980), considerando o limite de saturação para evitar segregação visual da pasta, resultando em teores de 0,80 % e 0,50 % para os aditivos RA1-R e RA2, respectivamente. A metodologia consiste em determinar o diâmetro de espalhamento da pasta, podendo ser utilizado para avaliar a influência dos aditivos químicos na fluidez da pasta (CASTRO, 2007).

Desta forma, as combinações das pastas e seus respectivos aditivos, dosados em massa sobre a quantidade de cimento, totalizaram em cinco misturas: Pasta 1 – Referência (sem aditivo); Pasta 2 – Aditivo RA1-R (LGS 519) a 0,80 %; Pasta 3 – Aditivo RA1-R (LGS 18) a 0,80 %; Pasta 4 – Aditivo RA2 (PCE 407) a 0,50 % e Pasta 5 – Aditivo RA2 (PCE 652) a 0,50 %.

Todas as combinações de pastas foram colocadas em ampolas específicas, pesadas e posicionadas no calorímetro para o início da monitoração do fluxo de calor, dado em (mW/g). O calorímetro utilizado foi o modelo TAM Air com temperatura fixada em 20 ºC, disponível no laboratório da GCP em Sorocaba/SP.

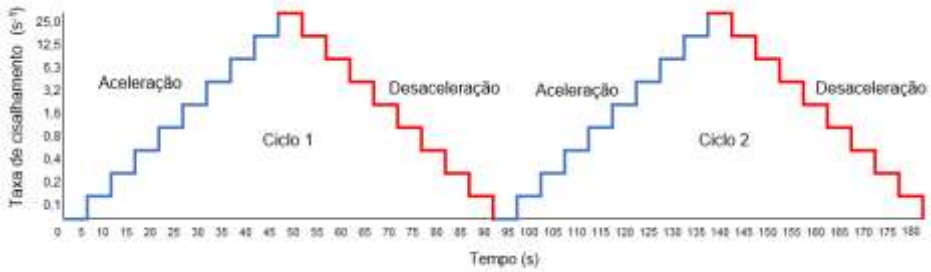
Para cada combinação de pasta foi realizado ensaio de reometria rotacional (fluxo escalonado), utilizando geometria de placas paralelas de aço inoxidável ranhurado com diâmetro de 25 mm e espaçadas em 1 mm,

para garantir o cisalhamento sem deslizamento da pasta durante os ensaios. O equipamento utilizado foi o Anton-Paar modelo MCR302, disponível no laboratório da GCP em Sorocaba/SP.

Os parâmetros reológicos foram obtidos a partir do período de desaceleração do segundo ciclo, uma vez que o material já havia sido imposto pela condição de maior cisalhamento, diminuindo a tendência natural de reaglomeração e, assim, aumentando a confiabilidade dos resultados (ROMANO; PILEGGI, 2017).

A Figura 1 apresenta o esquema da programação utilizada no ensaio com fluxo escalonado, realizado nos tempos de 0, 30 min e 60 min.

Figura 1: Esquema de programação de reometria com fluxo escalonado.



Fonte: Autores

A tensão de escoamento foi quantificada a partir da mínima taxa de cisalhamento, enquanto a viscosidade aparente foi determinada a partir da máxima, ambas consideradas no período de desaceleração. Os dados foram coletados do gráfico da tensão versus taxa de cisalhamento, e a viscosidade, a razão entre eles.

3 RESULTADOS E ANÁLISES

A massa específica e a área superficial específica do cimento utilizada apresentaram valores de 3,08 kg/dm³ e 5350 cm²/g, respectivamente. Os tempos de início e fim de pega apresentaram valores respectivos de 170 e 235 minutos, cumprindo os parâmetros da NBR 16697:2018 (ABNT, 2018). Quanto aos valores obtidos nos ensaios de área superficial específica e massa específica, a mesma norma não define valores-limite.

O Quadro 1 apresenta os resultados da caracterização dos aditivos utilizados no estudo.

Quadro 1: Resultados dos ensaios físicos e químicos dos aditivos utilizados.

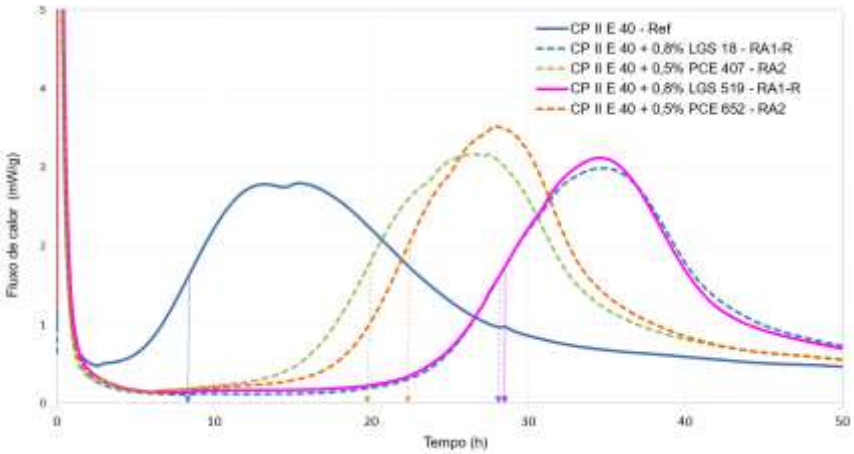
Aditivo	Tipo	Teor de sólidos (%)	Massa Específica (g/cm³)	pH
LGS 519	RA1-R	21,0	1,10	8,00
LGS 18		22,0	1,10	6,00
PCE 407	RA2	30,5	1,10	5,15
PCE 652		32,5	1,12	5,00

Os aditivos RA1-R apresentaram teor de sólidos menores que os RA2, evidenciando as diferenças de composição de cada produto, enquanto o pH tende a ser menor para os aditivos base policarboxilato (RA2). As massas específicas de todos os produtos se mostraram similares.

Quando combinado com os aditivos RA1-R e RA2, notou-se aumento do tempo de indução na cinética de hidratação do cimento CP II E 40 em comparação com a referência (sem aditivo), convergindo com o observado por Cheung *et al.* (2011). De acordo com a norma ASTM C 1753:2021, 50 % da altura correspondente entre o período de indução e o pico máximo de calor pode ser considerado como o tempo de fim de pega (indicado pelas setas verticais na Figura 2). Desta forma, o tempo de fim de pega das combinações com aditivos RA1-R (LGS 18 e LGS 519) aumentou significativamente quando comparado com os aditivos RA2 (PCE 407 e PCE 652).

Este retardo está relacionado com a composição química utilizada nos aditivos RA1 (Lignina e/ou Carboidratos) que, quando entram em solução, envolvem as partículas do cimento com cargas negativas, o que é a chave para sua propriedade de dispersão, somado com o efeito de retardar a hidratação dos aluminatos (C_3A e C_4AF nas idades iniciais) e silicatos (C_3S e C_2S até 30 dias) (PESCHARD et al, 2004).

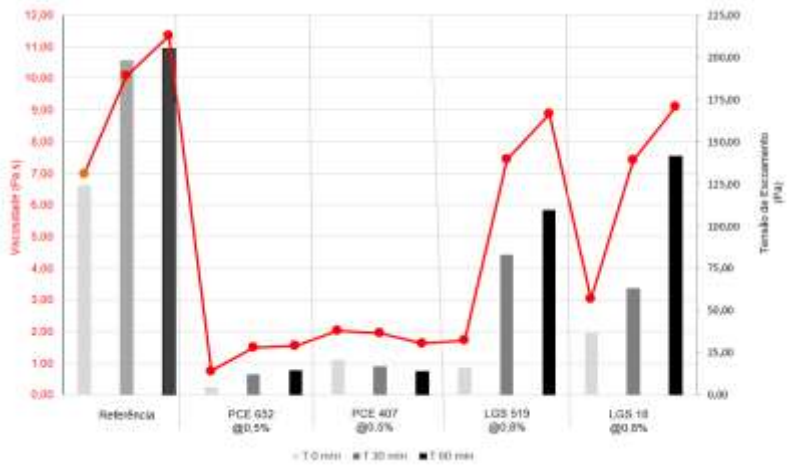
Figura 2: Curva do fluxo de calor do cimento CP II E 40 combinados com os aditivos RA 1 e RA2



3.6 REOMETRIA ROTACIONAL

A Figura 3 apresenta a tensão de escoamento e a viscosidade plástica obtidas nas pastas dosadas com os aditivos RA1-R e RA2. Observou-se que tanto a viscosidade plástica como a tensão de escoamento diminuíram com o tempo para o aditivo RA2 (PCE 407). Para os aditivos RA1-R (LGS 519 e LGS 18), a tensão de escoamento e a viscosidade plástica apresentaram-se maiores, por promoverem menor dispersão que o aditivos RA2.

Figura 3: Parâmetros reológicos das pastas de cimento



As cadeias orgânicas principais do tipo maleicas, presentes no PCE 407, ao sofrerem hidrólise em função do aumento do pH, liberam cadeias PEG na solução, fato que mantém ou aumentam a fluidez da solução ao longo do tempo (FLATT *et al.*, 2016).

4 CONCLUSÃO

Os menores valores de viscosidade e tensão de escoamento medidos no tempo inicial, em comparação com a pasta de referência, demonstraram a eficiência de cada tipo de aditivo redutor de água em promover a dispersão do sistema em função da sua base química específica, os aditivos bases PCE foram mais eficientes em promover dispersão das pastas.

Mesmo apresentando maior retardo de pega, o aditivo LGS 18 apresentou diminuição da fluidez com o tempo e, consequentemente, aumento da viscosidade e da tensão de escoamento da mistura.

O comportamento observado de aumento da fluidez e a consequente diminuição da tensão de escoamento ao longo do tempo com o PCE 407 não está relacionado com o retardo de pega, mas com a dispersão secundária proporcionada pelas cadeias policarboxílicas especificas desta tecnologia.

5 REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C1753**/**C1753M-21**: Standard Practice for Evaluating Early Hydration of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Thermal Measurements. West Conshohocken: ASTM, 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11768-1**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019a.

_____**. NBR 11768-3**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Parte 3: Ensaios de caracterização. Rio de Janeiro: ABNT, 2019b.

_____**. NBR 16372**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

_____**. NBR 16605**: Cimento e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

_____**. NBR 16607**: Cimento Portland - Determinação dos tempos de pega Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

_____**. NBR 16697**: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

CASTRO, A. L. Aplicação de conceitos reológicos na tecnologia dos concretos de alto desempenho. **Tese de Doutorado**, Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais - USP, 2007, 302p.

CHEUNG, J. *et al.* Impact of Admixtures on the Hydration Kinetics of Portland Cement. **Cement and Concrete Research.** Elsevier. v. 41. p. 1289-1309. 2011.

KANTRO, D. L. Influence of water reducing admixtures on properties of cement pastes – A miniature slump test. **Cement Concrete Aggregates.** v. 2, n. 2, p. 95-105, 1980.

FLATT, R. J. *et al*. **Science and Technology of Concrete Admixtures**: Chemistry of Chemical Admixtures. Cambridge: Elsevier, 2016. 28 f.

NEWMAN, John; CHOO, Ban Seng. **Advanced Concrete Technology**: Constituent Materials. Burlington: Elsevier, 2003. 8 f.

PESCHARD, A.; GOVIN, A.; GROSSEAU, P.; GUILHOT, B.; GUYONNET, R. Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages. **Cement and Concrete Research**, n° 34, p.2153-2158, 2004.

ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G. Use of rheological models for the evaluation of cement pastes with air-entraining agent in different temperatures. In: **26th Nordic Rheology Conference**, Copenhagen: Nordic Rheology Society. V.25. pp 341-348, 2017.