EFEITO DE ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES E INCORPORADORES DE AR NO CALOR DE HIDRATAÇÃO DE PASTAS CIMENTÍCIAS

Effect of superplasticizers and air-entraining admixtures on the hydration heat of cement pastes

Thiago Ranilson Caixeta Silva
Universidade Federal de Uberlândia | Uberlândia, MG | thiago.caixeta.ufu.br
Eliane Betânia Carvalho Costa
Universidade Federal de Uberlândia | Uberlândia, MG | elianebetania@ufu.br
Pedro C R Abrão
Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | pedro.abrao@lme.pcc.usp.br
Marco Quattrone
Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | marco.quattrone@lme.pcc.usp.br
Vanderley M John
Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | vmjohn@usp.br

Resumo

Esta pesquisa teve como objetivo analisar o efeito de diferentes tipos de superplastificantes e incorporadores de ar, tanto isolados quanto combinados, no calor de hidratação de pastas cimentícias. Foram avaliados três aditivos superplastificantes (LS; PCA e PCB) e dois incorporadores de ar, um à base de breu saponificado (BS) e outro à base de lauril éter sulfato de sódio (LESS), disponíveis no mercado. O teor de superplastificante foi determinado por meio de ensaio de reometria rotacional e o dos incorporadores de ar seguiu as recomendações dos fabricantes. Ao todo, foram preparadas doze pastas cimentícias para o ensaio de calorimetria isotérmica, mantendo-se a relação água/cimento igual a 0,50. Os resultados mostraram que os aditivos superplastificantes causaram um retardo prolongado na hidratação, dependendo de sua composição química, e os incorporadores de ar aumentaram o tempo de início de pega em 30 min, mas não afetaram o calor total de hidratação. O uso combinado de lauril sulfato de sódio e policarboxilato alterou a cinética de hidratação da pasta cimentícia.

Palavras-chave: Aditivos dispersantes; Incorporador de ar; Redutores de água; Calor de hidratação; Tempo de pega.

ABSTRACT

This study aimed to analyze the effect of different types of superplasticizer and air-entraining admixtures both individually and combined, on the heat of hydration of cement pastes. Three superplasticizers (LS; PCA and PCB) and two air-entraining admixtures – one based on saponified rosin (BS) and the other on sodium lauryl ether sulfate (LESS), both commercially available – were evaluated. The content of superplasticizer was determined through rotational rheometry testing, while that of the air entraining agents followed the manufacture's recommendations. In total, twelve cement pastes were prepared for isothermal calorimetry testing, maintaining a water-to-cement ratio of 0.50. The results showed that superplasticizers caused prolonged delay in hydration, depending on their chemical composition, while air-entraining agents increased the initial setting time by 30 minutes but did not affect the total heat of hydration. The combined use of sodium lauryl sulfate and polycarboxylate altered the hydration kinetics of the cement paste.

Keywords: Dispersing agents; Air-entraining admixtures; Water reducers; Heat of hydration; Setting time.

1 INTRODUÇÃO

Os aditivos superplastificantes,dispersantes de alta eficiência, desempenham um papel fundamental na formulação de concretos, permitindo-lhe a redução do teor de água sem comprometer a trabalhabilidade, além de serem essenciais para produção de materiais cimentícios de baixo impacto ambiental (AITCIN; FLATT, 2016). No mercado, existem diferentes tipos de superplastificantes, como os sulfonatos, naftalenos e policarboxilatos que possuem mecanismos de ação distintos, com de desempenho variável em função da sua composição química, estrutura molecular e dosagem (AITCIN; FLATT, 2016).

Os superplastificantes à base de lignosulfonatos são polímeros que podem conter diversos cátions (Ca^{2+}, Na^{+}, Mg^{2+}, entre outros), açúcares e pesos moleculares (AITCIN; FLATT, 2016; TORRES, TORRES, 2022). Sua aplicação é vantajosa devido à disponibilidade elevada e baixo custo (AITCIN; FLATT, 2016; BREILLY *et al*., 2021). Segundo Torres e Torres (2022), há um desconhecimento por parte dos usuários e omissão das normas brasileiras quanto à diversidade dos lignosulfonatos e suas influências no desenvolvimento da hidratação e, em consequência, nas propriedades mecânicas das matrizes cimentícias – fato que também é verdade com outros tipos de aditivos.

Os dispersantes a base de policarboxilatos (PCE), são produtos sintéticos e mais recentes, oferecendo vantagens em relação aos tradicionais lignosulfonatos e naftalenos. Além do efeito eletrostático, as moléculas dos PCE contam com cadeias laterais promove o efeito estérico de tamanho e configuração variáveis, desenvolvidas para facilitar a dispersão das partículas aumentando a capacidade de redução de água. Diversos estudos discutem a influência da síntese e estrutura molecular dos policarboxilatos no comportamento de materiais cimentícios (WINNEFELD *et al*., 2007; WINNEFELD *et al*., 2009; ALONSO; PALACIOS, PUERTAS, 2013; ROJAS *et al*., 2013; KONG *et al*., 2016; ZHANG *et al*., 2019; SHA *et al*., 2020; MA *et al*. 2023). Ma *et al*. (2023) ressaltam que, embora a relação entre a estrutura molecular do PCE e a cinética de hidratação ainda não seja totalmente compreendida, é importante considerar múltiplos aspectos na seleção desse aditivo a fim de melhorar seu desempenho nas matrizes cimentícias.

Os incorporadores de ar são substâncias tensoativas, constituídos por uma cauda hidrofóbica e uma cabeça hidrofílica, capazes de reduzir a tensão superficial da água, facilitando a formação e estabilização de bolhas de ar em materiais cimentícios (AITCIN; FLATT, 2016; TUNSTALL; LEY; SCHERER, 2021). Podem ser aniônicos, catiônicos ou anfotéricos, dependendo da carga da cabeça hidrofílica. Os surfactantes aniônicos, como breu saponificado e o lauril sulfato de sódio, são os mais utilizados devido ao baixo custo (TUNSTALL; LEY; SCHERER, 2021). No concreto, esses aditivos são utilizados para aumentar a resistência a ciclos de gelo e degelo (TUNSTALL; LEY; SCHERER, 2021). Nas argamassas, reduzem o consumo de materiais e a pegada de CO_2 (REIS, MACK-VERGARA, JOHN, 2019), melhoram a trabalhabilidade, contribuem para a redução da segregação e da densidade tornando-a mais fácil de manusear e aplicar, além de melhorar o desempenho térmico (ROMANO, CINCOTTO, PILEGGI, 2018).

A introdução de dispersantes em argamassas é estratégia interessante que permite reduzir a quantidade de ligantes que podem ser substituídos por fileres inertes (COSTA, 2014), potencialmente reduzindo a pegada de CO2 e o custo. Apesar dos benefícios, os superplastificantes podem ser incompatíveis com os aditivos incorporadores, afetando os tempos de pega e evolução da reologia no tempo, o que pode comprometer a aplicação e o desempenho das argamassas. A combinação de dispersantes com incorporadores pode alterar a formação das bolhas, a hidratação e a distribuição de poros da matriz cimentícia (AITCIN; FLATT, 2016; TUNSTALL; LEY; SCHERER, 2021). Embora existam estudos sobre o uso combinado de superplastificantes e incorporadores de ar (MICHTTA, 2019; ŞAHIN *et al*., 2023; WANG *et al*., 2024), a interação entre esses aditivos no que diz respeito a cinética de hidratação ainda é pouco explorada.

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo analisar o efeito de diferentes tipos de superplastificantes e incorporadores de ar, tanto de forma isolada quanto combinada, no calor de hidratação de pastas cimentícias.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As pastas cimentícias foram preparadas com cimento Portland CPV-ARI, comercialmente disponível na cidade de Uberlândia, com massa específica de 3,11 g/cm³, diâmetro médio de 14,3 µm e área superficial específica de 1,49 m²/g, determinada pelo método BET. A composição química do cimento, obtida por fluorescência de raios X em espectrofotômetro Bruker S8 Tiger com pastilha fundida, e a perda ao fogo estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química do cimento utilizado (em porcentagem de óxidos).

Material	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	TiO_2	Mn_2O_3	Outros	PF
CPV - ARI	57,85	17,16	4,34	2,70	1,73	2,62	0,95	0,13	0,18	0,23	0,09	0,12	5,88

Os aditivos dispersantes foram fornecidos anonimamente pelos fabricantes, e sua caracterização físico-química foi realizada pela ABCP, conforme NBR 11768-3 (ABNT, 2019). Os aditivos incorporadores de ar, adquiridos comercialmente, incluem um à base de lauril éter sulfato de sódio (LESS) e outro à base de breu

saponificado (BS), este último denominado aditivo plastificante e estabilizador para argamassas. A caracterização dos aditivos dispersantes e as informações fornecidas pelos fabricantes dos aditivos incorporadores estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Características físico-químicas dos aditivos dispersantes e incorporadores de ar utilizados

Características	Aditivos dispersantes			Aditivos incorporadores de ar*	
	LS	PCA	PCB	LESS	BS
Base química	Lignosulfonato	Policarboxilato	Policarboxilato	Lauril éter sulfato de sódio	Breu saponificado
pH	8 (25°C)	8 (25°C)	5 (25°C)	8 ± 1,0	12 ±1,5
Teor de sólidos (%)	95	51	57	-	-
Massa específica (g/cm³)	1,26	1,10	1,10	1,05	1,00
Cl^- (%)	0,028	0,004	0,0084	-	-
Forma	Pó	Líquido	Líquido	Pó	Líquido
Teor de aditivo utilizado (%)	1,4	0,5	1,0	0,1	0,2

As pastas foram preparadas com 50 g de cimento e relação água/cimento igual a 0,50. Foram analisadas três composições sem superplastificantes: 0_0 – pasta cimentícia sem aditivos químicos; BS – pasta cimentícia com adição de 0,2% de aditivo incorporador de ar à base de breu saponificado; e, LESS – pasta cimentícia com adição de 0,1% de aditivo incorporador de ar à base de lauril éter sulfato de sódio. Os teores de aditivos incorporadores de ar seguiram as recomendações dos fabricantes, adicionados em relação à massa de cimento. Essas composições foram ainda avaliadas com a adição dos aditivos superplastificantes: um lignosulfonato (LS) e dois policarboxilatos (PCA e PCB), totalizando doze misturas estudadas. O teor de dispersante corresponde ao ponto de saturação obtido na curva de defloculação do cimento, determinado por ensaios de fluxo em cilindro concêntrico, com dois ciclos de aceleração e desaceleração entre 0 e 100 s^{-1}no reômetro (Thermo Scientific™ HAAKE™ MARS™). Utilizou-se o modelo de Herschel-Buckley e os dados das curvas de desaceleração do segundo ciclo para a determinação do teor de saturação, definido pelo ponto de estabilização da tensão de escoamento.

O calor de hidratação das pastas foi medido por calorímetro de condução isotérmica (Calmetrix I-Cal 8000HPC) a temperatura de 23°C durante 72 horas. Os materiais foram previamente armazenados a 23°C por duas horas, a fim de minimizar as variações de temperatura. A mistura foi realizada manualmente, conforme as recomendações da ASTM C1679:2023 e a análise dos dados seguiu os critérios dessa norma, juntamente com a nota de aplicação da AN-C06 (CALMETRIX, 2015). Os ensaios foram executados em amostras com 75 g de pastas de cimento. O tempo de pega foi determinado dividindo a curva de aceleração em três partes: o primeiro terço corresponde ao início de pega, e o segundo ao fim de pega. O período de indução, as taxas de aceleração e desaceleração da hidratação foram calculadas a partir das tangentes à curva de fluxo de calor *versus* temperatura.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as curvas de fluxo de calor (a) e o calor acumulado (b) das pastas de cimento, com e sem aditivos químicos e na Tabela 3 são apresentados a duração do período de indução, os tempos de início e fim de pega, a taxa de aceleração e o calor acumulado em 72 horas.

O uso isolado dos incorporadores de ar não alterou o calor total de hidratação das pastas cimentícias, mas as pastas contendo esses aditivos (BS_0 e LS_0) aumentaram cerca de 30 min no tempo de início de pega em comparação à 0_0. Notou-se também que houve uma leve redução na taxa de aceleração e no calor acumulado na pasta com o aditivo à base de lauril éter sulfato de sódio.

O tipo de superplastificante utilizado afetou a cinética de hidratação das pastas cimentícias. O lignosulfonato (0_LS) causou retardo significativo na hidratação, mantendo as pastas no período de indução durante as 72 horas do ensaio. Estudos indicam que esse comportamento é comum a esses aditivos, cujos açúcares presentes na composição podem interferir na hidratação dos compostos C_3S e C_3A, prolongando o tempo de início de pega (AITCIN; FLATT, 2016; COLOMBO *et al*., 2017). Torres e Torres (2022) analisando dois tipos de lignosulfonatos constataram efeitos semelhantes na cinética de hidratação. No entanto, o aditivo à base de magnésio provocou um retardo mais acentuado, atribuído ao maior teor de açúcares. Os autores ressaltam que, apesar do retardo observado, ambos os aditivos não comprometeram a reologia da mistura nem o processo de endurecimento do concreto. Breilly *et al*. (2021) explicam que o retardamento acentuado na pega é causado pelo efeito eletrostático, que forma multicamadas nas partículas de cimento, diminuindo

a taxa das reações químicas. Os autores sugerem que o retardamento pode ser atenuado por alterações na cadeia polimérica que induzam o efeito estérico.

Figura 1: Fluxo de calor (a) e calor total (b) das pastas cimentícias analisadas: sem aditivos (PC) e com a adição de incorporadores de ar (PE – breu saponificado e LS – lauril sulfato de sódio) e superplastificantes (A; B e C).

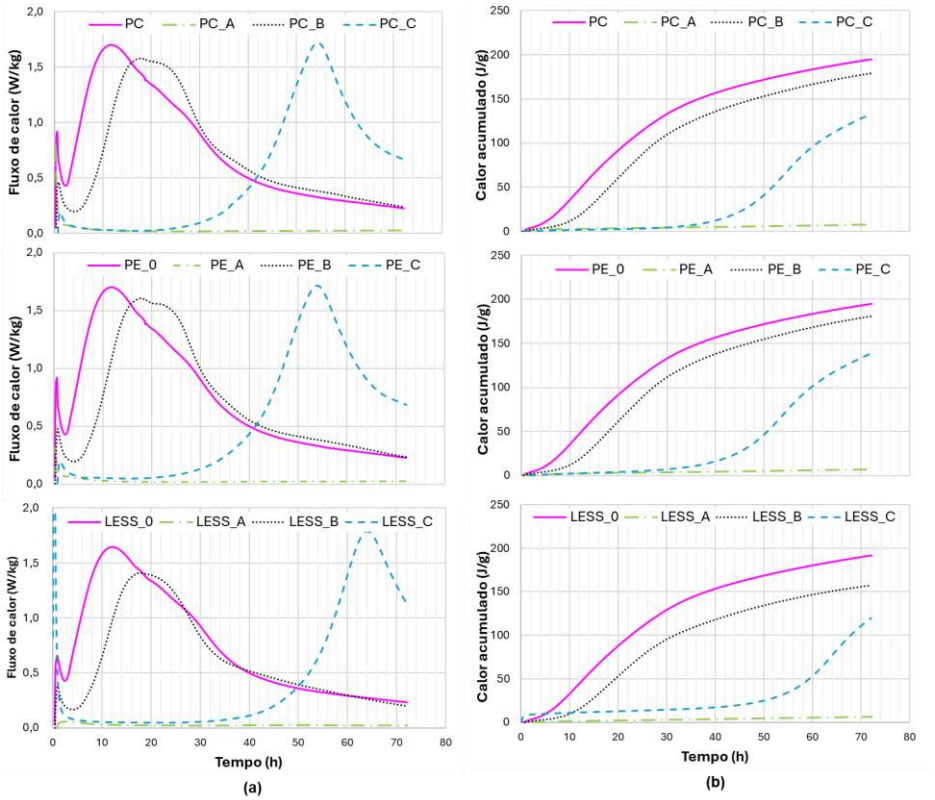

Tabela 3: Período de indução, tempos de pega, taxa de aceleração e calor acumulado para as pastas cimentícias estudadas.

Incorporador de ar	Nomenclatura das pastas	Período de indução h:min	Início de pega h:min	Fim de pega h:min	Taxa de aceleração mW/h	Calor acumulado J/g
Sem incorporador de ar	0_0	00:53	04:58	07:21	0,22	194
	0_LS	> 72:00	-	-	-	8
	0_PCA	04:12	08:45	12:53	0,18	179
	0_PCB	24:08	35:36	44,57	0,12	133
Breu saponificado	BS_0	01:11	05:25	08:35	0,22	194
	BS_LS	> 72:00	-	-	-	7
	BS_PCA	04:09	08:42	13:10	0,18	180
	BS_PCB	19:41	39:42	48:02	0,11	139
Lauril sulfato de sódio	LESS_0	00:49	05:35	08:44	0,18	191
	LESS_LS	> 72:00	-	-	-	6
	LESS_PCA	04:15	08:49	12:51	0,16	157
	LESS_PCB	32:65	54:29	58:57	0,13	220

Os policarboxilatos apresentaram comportamentos distintos: o PCA apresentou menor tempo de início de pega e maior taxa de aceleração em comparação ao PCB. Essa diferença no retardo do início da aceleração entre os policarboxilatos pode ser explicada pela redução no tamanho e na densidade das cadeias laterais do polímero: quanto menores, mais acentuado é o efeito (WINNEFELD *et al.*, 2009; ALONSO; PALACIOS, PUERTAS, 2013; ROJAS *et al.*, 2013). Winnefeld *et al.* (2009) observaram que moléculas de PCE mais densas deslocam e alteram a forma do pico principal de hidratação das pastas cimentícias. Contudo, a interpretação das alterações causadas pelo PCE torna-se difícil, pois resultam de processos simultâneos da hidratação das fases do clinquer. Zhang *et al.* (2019) verificaram que o retardo pode ocorrer independentemente da variação molecular dos polímeros, sendo resultado da capacidade de adsorção do PCE nas partículas de cimento, fator determinante na cinética de hidratação das pastas.

A combinação de incorporadores de ar com o lignosulfonato não alterou a cinética de hidratação em comparação com o uso isolado do superplastificante. Na pasta BS_PCA, assim como na pasta 0_PCA, observou-se um pequeno acréscimo de calor entre 20 e 25 horas, característico da formação de monossulfoaluminato de cálcio, fenômeno não detectado na presença de lauril sulfato de sódio. O uso deste incorporador de ar combinado com o PCB (LESS_PCB) resultou em um retardo de cerca de 19 h e 15 h no tempo de início de pega (e de 14h e 11h no tempo de fim de pega), em comparação com as pastas 0_PCB e BS_PCB, respectivamente. Os resultados indicam que a cinética de hidratação é afetada pelo uso combinado de superplastificantes e incorporadores de ar, principalmente no caso do lauril éter sulfato de sódio.

4 CONCLUSÃO

Os resultados da calorimetria indicaram que a presença dos três aditivos superplastificantes aumentou o tempo de início de pega, reduziu a taxa de aceleração e o calor total de hidratação das pastas cimentícias, sem e com o uso dos incorporadores de ar. Esses efeitos foram mais pronunciados no aditivo à base de lignossulfonato, que manteve as pastas no período de dormência por 72 h. Houve uma diferença entre os policarboxilatos analisados, sugerindo que a estrutura molecular dos polímeros e pH da solução influenciam no desenvolvimento das reações químicas. O uso combinado de superplastificantes e incorporadores de ar pode afetar significativamente a cinética de hidratação das pasta cimentícia. Investigações adicionais sobre a formação dos produtos de hidratação podem contribuir para o entendimento do efeito sinérgico dos aditivos, bem como estudos reológicos e de comportamento mecânico para avaliar a aplicabilidade desses aditivos em concretos e argamassas.

5 AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa faz parte do projeto CEMtec – INCT Tecnologias Cimentícias Eco-eficientes Avançadas – financiado pelo CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil, Processo 465593/2014-3) e FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa de São Paulo, Processo 2014/50948-3 INCT/2014) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

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

AITCIN, P. C; FLATT, R. J. Science and Technology of Concrete Admixtures. **Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering**, n. 59, Elsevier, 2016. ISBN: 978-0-08-100693-1.

ALONSO, M. M.; PALACIOS, M.; PUERTAS, F. Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 35, n.1, 2013, p. 151-162. doi:<10.1016/j.cemconcomp.2012.08.020>.

ASTM C1679-17. Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry. 2023.

BREILLY, D.; FADLALLAH, S.; FROIDEVAUX, V.; CALAS, A.; ALLAIS, F. Origin and industrial applications of lignosulfonates with a focus on their use as superplasticizers in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 301, 2021, 124065. doi:<10.1016/j.conbuildmat.2021.124065>.

CALMETRIX AN-C06. Setting time estimation and prediction using isothermal calorimetry. Application Note AN-C06, 2015.

COLOMBO, A.; GEIKER, M. R.; JUSTNES, H.; LAUTEN, R. A.; WEERDT, K. de. On the effect of calcium lignosulfonate on the rheology and setting time of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 100, 2017, p. 435-444. doi:<10.1016/j.cemconres.2017.06.009>.

COSTA, E. B. C. Análise dos parâmetros influentes na aderência de matrizes cimentícias. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2014. doi:<10.11606/T.3.2013.tde-16102014-162945>

KANG, S.; KWON, M.; KWON, Y.; MOON, J. Effects of polycarboxylate ether (PCE)-based superplasticizer on the dissolution and subsequent hydration of calcium oxide (CaO). **Cement and Concrete Research**, v. 46, 2021,106467. doi: <10.1016/j.cemconres.2021.106467>.

KONG, F.; PAN, L.; WANG, C.; ZHANG, D.; XU, N. Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste. **Construction and Building Materials**, v.105, 2016, p. 545-553. doi: <10.1016/j.conbuildmat.2015.12.178>.

MA, R.; WANG, Y.; LI, H.; BAI, Y. Progress in the polycarboxylate superplasticizer and their structure-activity relationship – A review. **Materialstoday Communications**, v. 35, 2023, 105838. doi:<10.1016/j.mtcomm.2023.105838>

MICHTTA, A. N. Impact analysis of air-entraining and superplasticizing admixtures on concrete compressive strength. **Procedia Structural Integrity**, v. 23, 2019, p. 77-82. doi:<10.1016/j.prostr.2020.01.066>.

REIS, D. C.; MACK-VERGARA, Y.; JOHN, V. M. Material flow analysis and material use efficiency of Brazil's mortar and concrete supply chain. Journal of Industrial Ecology, v. 23, 6, 2019. doi: <10.1111/jiec.12929>.

ROJAS, C. M.; CINCOTTO, M. A. Influência da estrutura molecular dos policarboxilatos na hidratação do cimento Portland. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 13, n. 3, 2013, p. 267-283. doi:<10.1590/S1678-86212013000300016>.

ROMANO, R. C, O; CINCOTTO, M. A; PILEGGI, R. G. Incorporação de ar em materiais cimentícios: uma nova abordagem para o desenvolvimento de argamassas de revestimento. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 18, n. 2, 2018. doi:<10.1590/s1678-86212018000200255>.

ŞAHIN, H. G.; MARDANI, A.; OZEN, S.; EMIN, A. Utilization of high-range water reducing admixture having air-entraining agents in cementitious systems. **Journal of Building Engineering**, v. 64, 2023. doi:<10.1016/j.jobe.2022.105565>.

SHA, S.; WANG, M.; SHI, C.; XIAO, Y. Influence of the structures of polycarboxylate superplasticizer on its performance in cement-based materials – A review. **Construction and Building Materials**, v. 233, 2020. doi:<10.1016/j.conbuildmat.2019.117257>.

TORRES, I. F.; TORRES, S. M. Evaluation of the influence of sodium and magnesium lignosulfonates on the hydration kinetics of cementitious paste. **Cerâmica**, v. 68, n. 387, 2022. doi:<10.1590/0366-69132022683873268>.

TUNSTALL, L. E.; LEY, M T.; SCHERER, G. W. Air entraining admixtures: Mechanisms, evaluations, and interactions. **Cement and Concrete Research**, v. 150, 2021, 106557. doi:<10.1016/j.cemconres.2021.106557>.

WANG, Y.; WANG, X.; FANG, Y.; LIN, C.; XU, S.; LI, Y.; DU, J.; PAN, L. What are the mechanisms of functional monomers' effect on air entrainment of polycarboxylate superplasticizers in cement paste and mortar? **Construction and Building Materials**, v. 442, 2024, 137038. doi:<10.1016/j.conbuildmat.2024.137038>.

WINNEFELD, F.; BECKER, S.; PAKUSH, J.; GÖTZ, T. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, n. 4, 2007, p. 251-262. doi: <10.1016/j.cemconcomp.2006.12.006>.

WINNEFELD, F.; ZINGG, A.; HOLZER, L.; PAKUSH, J.; BECKER, S. Ettringite-superplasticizer interaction and its impact on the ettringite distribution in cement suspensions. **In: 9th ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete**, Sevilla, Spain, October 12-14, 2009.

ZHANG, L.; MIAO, X.; KONG, X.; ZHOU, S. Retardation effect of PCE superplasticizers with different architectures and their impacts on early strength of cement mortar. **Cement and Concrete Composites**, v. 104, 2019. doi:<10.1016/j.cemconcomp.2019.103369>.