

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

Arthur Paulo Ozelame Bastos

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE ADITIVOS
SUPERPLASTIFICANTES NO COMPORTAMENTO DE
PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM E SEM ADIÇÃO
DE FÍLER CALCÁRIO**

Porto Alegre
dezembro 2016

ARTHUR PAULO OZELAME BASTOS

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE ADITIVOS
SUPERPLASTIFICANTES NO COMPORTAMENTO DE
PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM E SEM ADIÇÃO
DE FÍLER CALCÁRIO**

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 Engenheiro Civil

Orientadora: Ana Paula Kirchheim
Coorientador: Erich David Rodríguez Martínez

Porto Alegre
dezembro 2016

ARTHUR PAULO OZELAME BASTOS

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE ADITIVOS
SUPERPLASTIFICANTES NO COMPORTAMENTO DE
PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM E SEM ADIÇÃO
DE FÍLER CALCÁRIO**

Porto Alegre, dezembro de 2016

Ana Paula Kirchheim
Dr.^a. pela UFRGS
Orientadora

Erich David Rodriguez Martinez
Dr. pela Universidade Politécnica de
Valência
Coorientador

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a. Denise Carpena Coitinho Dal Molin (UFRGS)
Doutora pela Universidade de São Paulo

Doutorando Márlon Augusto Longhi (UFRGS)
Mestre pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

À minha mãe, Marilei.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Marilei, por ser meu alicerce ao longo da vida; pelo amor; pela paciência, e por proporcionar todas as condições para o desenvolvimento de meus sonhos e objetivos.

Ao Jorge, por me instigar a curiosidade acerca do mundo, desde muito pequeno.

À deinha, pelo amor, pela paciência, por estar sempre ao meu lado, e por ser a melhor pessoa com quem alguém pode conviver.

Às minhas tias, por me acolherem sempre, muitas vezes como um segundo filho.

À minha orientadora, professora Ana Paula Kirchheim, pela confiança depositada, por ser uma profissional ilustre, exemplo de motivação e dedicação e por ter me proporcionado a oportunidade de ingressar no NORIE.

Ao professor Erich David Rodríguez, pela motivação e pelo suporte incessante ao longo do desenvolvimento científico.

A todos os colegas e professores do NORIE, especialmente às colegas, Caroline Vieira, Julia Costa e Vanessa Scherer pelo auxílio e companheirismo durante o desenvolvimento deste trabalho.

À banca examinadora, Prof. Márlon Longhi e Prof^a. Denise Dal Molin, pelas ricas contribuições ao trabalho.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que me apoiaram direta e indiretamente ao longo desta caminhada, compreendendo os momentos de ausência e me incentivando e dando forças para superar os momentos de dificuldades.

But those I loved so much they underwent this change,
they're working forty hours,
they got caught in the game.
But now I'm working just like everyone else,
but I'll get out, I'll get out of here!

Operation Ivy

RESUMO

Os aditivos químicos para o concreto são elementos imprescindíveis ao atual patamar de inovação em que se encontra a construção civil. A sofisticação que as soluções de engenharia vêm implementando exigem a versatilidade de seus produtos componentes e, neste aspecto, os aditivos são responsáveis por modificarem as características dos sistemas, tanto no estado fresco quanto no estado endurecido, originando e inserindo no mercado novos materiais, como os concretos de alto desempenho. O entendimento das interações entre cimento e aditivo ainda não são totalmente compreendidos devido à complexidade dos mecanismos químicos envolvidos durante a hidratação do cimento na presença de aditivos orgânicos. Desta forma, o presente trabalho visa analisar a influência de três aditivos superplastificantes, de base polinaftaleno-sulfonatos (PNS) e policarboxilatos-éster (PCE), em sistemas baseados em pastas de cimento Portland com (CP IIF) e sem a presença fíler calcário (CPI). O programa experimental fundamentou-se em técnicas de calorimetria isotérmica de condução, ensaio de resistência à compressão uniaxial e mini *slump*, sendo possíveis análises do fluxo de calor de hidratação, resistência à compressão e espalhamento/abatimento dos sistemas, frente aos diferentes tipos de aditivos e cimentos utilizados. A partir da análise dos resultados, foi possível concluir que a incorporação de aditivos de base PNS e PCE, nos sistemas baseados em cimento CPI e CP IIF, retardaram o desenvolvimento do pico de hidratação para os sistemas com adição de PNS e PCE para todas as dosagens testadas, alcançando-se retardo máximo de ~12 h para um sistema com 0,8 % de aditivo PNS incorporado. Em relação ao desenvolvimento de resistência mecânica à compressão, os três tipos de aditivos incorporados influenciaram o ganho de resistência de todos os sistemas analisados. Para o caso de cimento CPI com adição de PCE, em teor de 0,4 %, foi atingida resistência 118 % superior à do sistema de referência, aos 28 dias, alcançando-se o máximo de 59 MPa. Em relação ao espalhamento e à perda de abatimento dos sistemas, os resultados indicaram aumento no espalhamento para todos os sistemas com incorporação de aditivo, conforme esperado. Foi observada maior eficiência no espalhamento para os sistemas baseados em cimento CP IIF, o qual apresentou aumento de 133 % de espalhamento para o sistema de referência, em relação ao sistema baseado em CP I.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama esquemático das etapas do trabalho	17
Figura 2: Comparação da área e volume de duas colunas de concreto não armado.....	20
Figura 3: Etapas do mecanismo de dispersão	26
Figura 4: Flocculação e dispersão	27
Figura 5: Estrutura química de um lignosulfonato.	28
Figura 6: Resistência à compressão em relação às diferentes idades de hidratação para sistemas baseados em pasta de cimento Portland, com adição de LS.	29
Figura 7: Estrutura de um naftaleno após a etapa de sulfonatação.....	30
Figura 8: Resistência à compressão em função da dosagem de aditivo PNS adicionado. ...	31
Figure 9: Estrutura comb-shaped de um PCE	31
Figura 10: Calor de reação para pastas de cimento com adição de quatro diferentes teores de aditivos de base policarboxilato adicionados – 0.3, 0.5 0.7 e 1.0 %.	40
Figura 11: (a) Composição das amostras (b) Taxa de calor liberado de pastas $C_3A-CaCO_3-CaSO_4.2H_2O$, com relação $a/c = 0,6$	43
Figura 12: Calorimetria isotérmica de hidratação de C_3S , com, e sem a presença de $CaCO_3$	44
Figura 13: Calorimetria isotérmica de hidratação de cimento Portland, com, e sem a presença de $CaCO_3$	44
Figura 14: Resistência à compressão de pastas de cimento Portland contendo diferentes quantidades de $CaCO_3$	45
Figura 15: Variáveis dependentes e independentes.	48
Figura 16: Representação esquemática da matriz experimental para ensaios de calorimetria isotérmica e resistência à compressão	49
Figura 17: Aspecto do cimento Portland com fíler calcário.	51
Figura 18: Aspecto da gipsita (a) pré e (b) pós moagem.	52
Figura 19: Aspecto do clínquer (a) pré e (b) pós moagem.	53
Figura 20: Os três aditivos utilizados neste trabalho: (a) PNS (b) PCE II (c) PCE I	54
Figura 21: Curva típica de calorimetria isotérmica de hidratação do cimento Portland. ...	57
Figura 22: Calorímetro TAM Air, com ampola de referência e amostra.	58
Figura 23: Modelo da prensa utilizada nos ensaios de resistência à compressão.....	60
Figura 24: Corpos de prova moldados para ensaio de resistência à compressão.	61

Figura 25: Minicone utilizado para o ensaio de mini abatimento.	63
Figura 26: Demonstração do ensaio de mini abatimento.	63
Figura 27: Fluxo de calor e calor acumulado de sistemas baseados em cimento CP IIF.....	66
Figura 28: Fluxo de calor e calor acumulado de sistemas baseados em cimento CP I	68
Figura 29: Resistência à compressão uniaxial.....	72
Figura 30: Resultados de espalhamento para os diferentes aditivos químicos incorporados	75
Figura 31: Perda de abatimento dos sistemas baseados em cimento CP IIF.....	76
Figura 32: Perda de abatimento dos sistemas baseados em cimento CPI.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Ensaio e tolerâncias.....	23
Tabela 2: Diferentes tipos de cimentos e suas respectivas normas	35
Tabela 3: Produção anual de cimento Portland, segundo os tipos (em 1000 toneladas).....	35
Tabela 4: Exigências químicas	36
Tabela 5: Exigências físicas e mecânicas	37
Tabela 6: Análise quantitativa do CP II-F pelo método de Rietveld.....	50
Tabela 7: Análise granulométrica do cimento via técnica de Mie.	51
Tabela 8: Parâmetros e resultados de moagem de gipsita em moinho de bolas.....	52
Table 9: Parâmetros e resultados da moagem do clínquer em moinho excêntrico.....	53
Tabela 10: Características dos aditivos.	55
Tabela 11: Composição do CP I com seu respectivo diâmetro médio.	56
Tabela 12: Proporções utilizadas nos sistemas ensaiados em calorimetria isotérmica.	59
Tabela 13: Ensaio de espalhamento para sistemas baseados em CP IIF e CPI.	74

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – American Institute for Testing and Materials

DECIV – Departamento de Engenharia Civil

EE – Escola de Engenharia

LAMTAC – Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído

NORIE – Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação

NBR – Norma Brasileira

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 DIRETRIZES DA PESQUISA	15
2.1 QUESTÃO DE PESQUISA	15
2.2 OBJETIVOS DA PESQUISA	15
2.2.1 Objetivo Principal	15
2.2.2 Objetivo Secundário	15
2.3 PRESSUPOSTO	15
2.4 PREMISA	16
2.6 DELIMITAÇÕES	16
2.7 DELINEAMENTO	16
3 ADITIVOS QUÍMICOS PARA MATERIAIS CIMENTÍCIOS	19
3.1. INTRODUÇÃO	19
3.2 NORMATIZAÇÃO	22
3.3 ADITIVOS REDUTORES DE ÁGUA	24
3.3.1 Lignosulfonatos (LN)	27
3.3.2 Polinaftaleno sulfonatos (PNS).....	29
3.1.3 Policarboxilatos Éster (PCE)	31
4. CIMENTO PORTLAND	34
4.1 INTRODUÇÃO	34
4.2 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO	38
4.3 RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO	40
4.4 ADIÇÕES MINERAIS	41
5. PROGRAMA EXPERIMENTAL	46
5.1.1 Variáveis Dependentes	46
5.1.2 Variáveis Independentes	47
5.1 MATERIAIS UTILIZADOS	50
5.1.1 Cimento.....	50
5.1.2 Gipsita.....	52
5.1.3 Clínquer	53
5.1.4 Aditivos.....	54
5.1.5 Água.....	55
5.2 COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS	55
5.3 TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS	56
5.3.1 Calorimetria de condução isotérmica.....	56

5.3.2 Ensaio de resistência à compressão uniaxial	60
5.3.3 Mini <i>slump</i>	61
6. RESULTADOS	65
6.1 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA	65
6.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO UNIAXIAL.....	71
6.3 MINI <i>SLUMP</i>.....	74
7. CONCLUSÃO.....	78
REFERÊNCIAS	80
Anexo A – Distribuições granulométricas	84
Anexo B – Resultados resistência à compressão uniaxial	87

1 INTRODUÇÃO

O concreto é o material de construção mais consumido no mundo, já produzido pelo homem. Contabilizando-se todos os produtos acessíveis, incluindo aqueles provenientes de fontes naturais, então encontra-se o concreto na segunda posição, ficando atrás apenas da água. Estima-se que o consumo anual *per capita* de concreto seja em torno de três toneladas por pessoa no planeta (Rubensteien, 2012).

Os aditivos químicos para o concreto são elementos imprescindíveis ao atual patamar de inovação em que se encontra a construção civil. A sofisticação que as soluções de engenharia vêm implementando exigem a versatilidade de seus produtos componentes e, neste aspecto, os aditivos são responsáveis por modificarem as características dos sistemas, tanto no estado fresco quanto no estado endurecido, originando e inserindo no mercado novos materiais, como os concretos de alto desempenho (RIXOM, R; MAILVAGANAM, N. 2001)

Dentre os diferentes tipos de aditivos existentes – plastificantes, retardadores, aceleradores, incorporadores de ar, superplastificantes (NBR 11768 – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2011), entre outros – os mais consumidos no mundo são os aditivos redutores de água, nos quais se incluem os aditivos plastificantes, superplastificantes e polifuncionais. Cerca de 800.000 toneladas desta classe de produto são consumidas anualmente (Aïtcin e Flatt, 2016). Seu grande sucesso deve-se à versatilidade que promovem às misturas em que são inseridos. Os aditivos superplastificantes possibilitam grandes reduções nos teores de água adicionados (até 30%) e/ou, no consumo de cimento Portland, quando dosados corretamente, conferindo a estes materiais um importante papel em relação à sustentabilidade e economia na produção dos concretos.

Aïtcin e Flatt (2016) expõem que, ao longo dos anos, diferentes fórmulas foram desenvolvidas para esta família de aditivos, iniciando-se com os precursores plastificantes de base orgânica, os lignosulfonatos, passando pelos superplastificantes de base polinaftaleno e melamina, e chegando, enfim, ao patamar dos superplastificantes com base policarboxilato éster, a última geração de superplastificantes já desenvolvida, sendo os últimos dois tipos, objetos deste trabalho.

O entendimento das interações entre cimento e aditivo ainda são objeto de estudos devido à complexidade dos mecanismos químicos envolvidos durante a hidratação do cimento na presença de aditivos orgânicos (MELO *et al.* 2008). Além disso, não se pode descartar a probabilidade de existir incompatibilidade entre os aditivos e certos sistemas cimentícios, gerando problemas de retardo ou aceleração exagerada da pega, segregação do concreto, incorporação excessiva de ar na mistura, entre outros (HARTMANN, 2002).

Dentre os fatores que determinam a eficiência dos aditivos redutores de água e superplastificantes, destacam-se: o teor de álcalis, a sua finura, a quantidade e tipo do sulfato de cálcio incorporado; a natureza química do aditivo; a massa molecular do superplastificante e o grau de sulfonatação (JIANG *et al.* 1994). Também pode ser agregado a estes fatores a influência das condições ambientais (como por exemplo temperatura, umidade relativa e velocidade do vento), visto que em certas condições perdas ou evaporação da água livre podem levar à redução de eficiência rapidamente..

Segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (2013), os cimentos mais produzidos no Brasil são os compostos, os quais contemplam alguma adição mineral. As adições minerais reduzem a quantidade requerida de clínquer na composição do cimento, reduzindo o alto consumo de energia demandado à produção (BURGOS-MONTES *et al.* (2013)). Estas adições minerais influenciam na hidratação dos sistemas e, também, na eficácia dos aditivos utilizados.

Desta forma, busca-se uma maior compreensão da influência do fíler calcário - como adição ao cimento Portland composto - no calor de hidratação, espalhamento, manutenção e na resistência à compressão de sistemas em pasta de cimento Portland com e sem adição deste fíler, quando na presença de três diferentes aditivos superplastificantes, baseados em cadeias orgânicas polinaftalenas e éster policarboxilato, dosados em diferentes teores.

2 DIRETRIZES DA PESQUISA

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

2.1 QUESTÃO DE PESQUISA

A questão de pesquisa do trabalho é: qual será a influência das diferentes bases químicas de aditivos superplastificantes frente à hidratação, resistência à compressão e ao espalhamento/manutenção de pastas de cimento Portland com e sem adição de fíler calcário?

2.2 OBJETIVOS DA PESQUISA

Os objetivos da pesquisa estão classificados em principal e secundário e são descritos a seguir.

2.2.1 Objetivo Principal

Avaliar o efeito da incorporação de três diferentes aditivos superplastificantes, variando suas dosagens, em pastas de cimento Portland com e sem adição de fíler calcário.

2.2.2 Objetivo Secundário

Os objetivos secundários deste trabalho são:

- avaliar a cinéticas de hidratação a partir do calor de hidratação liberado em pastas de cimento Portland com e sem adição de fíler calcário;
- avaliar o comportamento mecânico dos sistemas através de ensaios de resistência à compressão;
- avaliar o espalhamento/abatimento das pastas, através da técnica de mini *slump*.

2.3 PRESSUPOSTO

O trabalho tem por pressuposto que a adição de aditivos superplastificantes e a adição de fíler calcário interferem no calor de hidratação, na resistência à compressão e no espalhamento de pastas de cimento Portland.

2.4 PREMISSA

O trabalho tem por premissa que, dada a popularização e a crescente produção de aditivos superplastificantes para finalidades específicas, é necessário o estudo e a análise experimental destes materiais, uma vez que é comum observar interações inesperadas durante as fases de hidratação dos sistemas.

2.6 DELIMITAÇÕES

O trabalho delimita-se a:

- a) utilização de três tipos diferentes de aditivos;
- b) utilização apenas de cimento com adição de fíler, clínquer e gipsita;
- c) condução das análises em amostras em pasta de cimento Portland com relação água/aglomerante fixa.

2.7 DELINEAMENTO

O trabalho foi realizado seguindo a ordem das etapas abaixo:

- a) pesquisa bibliográfica;
- b) elaboração do programa experimental;
- c) caracterização dos materiais;
- d) condução dos ensaios de calorimetria isotérmica, resistência à compressão e *mini slump*;
- e) análise dos resultados;
- f) conclusões.

A Figura 1 apresenta, de forma esquemática, as etapas de desenvolvimento do trabalho.

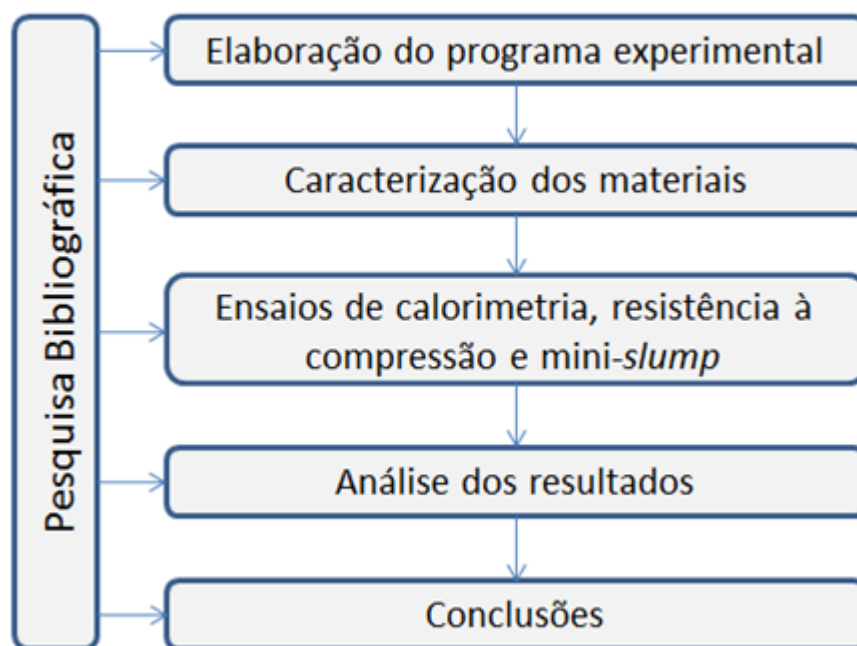


Figura 1: Diagrama esquemático das etapas do trabalho

(fonte: elaborado pelo autor)

A etapa referente à **pesquisa bibliográfica** permeou todas as etapas deste trabalho. Esta etapa teve como objetivo a fundamentação teórica sobre o assunto desenvolvido. Envolveu a leitura e interpretação de trabalhos técnicos e científicos, contemplou o acesso a livros técnicos, artigos científicos (das diferentes bases de dados como Scopus, ScienceDirect, Springerlink, Scielo, entre outras), teses de doutorado, dissertações de mestrado, trabalhos de conclusão de curso e anais de congresso, que serviram de base para traçar o panorama histórico-científico – descrito nos capítulos seguintes - e para que fosse possível situar o trabalho em um escopo atualizado em relação à área do conhecimento a que se propõe.

Na sequência, foi elaborado o **programa experimental**, o qual apresentou a estrutura em que foram conduzidas as etapas práticas do trabalho. Inicialmente foi feita caracterização dos materiais e, após embasamento teórico, foram traçados os parâmetros para a realização dos ensaios de calorimetria isotérmica, resistência à compressão e mini *slump*.

Definido o programa experimental, a próxima etapa contemplou os ensaios de **caracterização dos materiais**.

Uma vez concluída a caracterização dos materiais e definido os parâmetros físicos e as proporções de dosagens para os sistemas, iniciou-se a **condução dos ensaios de calorimetria**. Na sequência, foram desenvolvidos os corpos de prova para os **ensaios de resistência à compressão axial** e os **ensaios de mini-slump**, contemplando os 14 traços, definidos na etapa do programa experimental.

De posse dos resultados relativos à caracterização dos materiais e aos ensaios de calorimetria, resistência à compressão e mini-slump (KANTRO, 1980) iniciou-se a **análise dos resultados**. Nesta etapa foram interpretados os resultados provenientes das três técnicas experimentais adotadas, objetivando a compreensão da cinética de reação dos sistemas através: do calor de hidratação liberado, em função dos teores e da natureza dos aditivos adicionados; da resistência à compressão axial dos corpos de prova em função do tipo e dosagem de aditivo, e da idade de hidratação do mesmo; e do espalhamento da mistura frente à natureza e dosagem de aditivo adotado.

Finalmente, os resultados analisados foram comparados a bibliografias e artigos científicos atuais e, após uma análise comparativa, foram compilados no capítulo **conclusões**, finalizando a proposta do trabalho.

3 ADITIVOS QUÍMICOS PARA MATERIAIS CIMENTÍCIOS

3.1. INTRODUÇÃO

O uso de aditivos em argamassas e concretos é tão antigo quanto a própria descoberta de ligantes cimentícios. Segundo Coutinho (1997), no antigo império romano, era comum utilizar albumina (sangue, clara de ovo), leite ou banha nos concretos, objetivando melhorar a trabalhabilidade das misturas. No Brasil, há relatos da utilização, no século XIX, de óleo de baleia como aditivo em rebocos de argamassas, objetivando efeito impermeabilizante na mistura.

Ainda que a utilização de aditivos seja contemporânea ao desenvolvimento dos primeiros ligantes cimentícios, para Ramachandran (1998), o primeiro marco histórico para a tecnologia do concreto foi, em 1940, a descoberta acidental dos benefícios da incorporação de ar na mistura, através de aditivos químicos. Esta inovação proporcionou a produção de concretos mais duráveis na América do Norte, de forma que a partir deste marco, houve forte avanço no desenvolvimento de outras adições químicas, objetivando otimizar diferentes propriedades do concreto, como fluidez, início de pega e resistência inicial.

Ainda, para o autor, o segundo maior desenvolvimento para a tecnologia do concreto foi a introdução de aditivos redutores de água e superplastificantes, no início da década de 1960, os quais proporcionaram o desenvolvimento de misturas com baixa relação água/cimento e concretos fluidos. Estes avanços configuram o alicerce dos atuais concretos de alto desempenho (CAD) e concretos autoadensáveis.

Segundo Zhang et al. (2010),

Os aditivos superplastificantes têm sido utilizados extensivamente como dispersantes de partículas de materiais cimentantes, otimizando a trabalhabilidade de concretos em aplicações práticas. Em climas quentes, os superplastificantes com efeitos retardantes são comumente utilizados para reduzir a taxa de hidratação do cimento e para aumentar o tempo de trabalho, reduzindo problemas relacionados ao bombeamento do concreto.

Outro aspecto fundamental à expressiva utilização de aditivos que vem sendo observada nos últimos anos, refere-se à sustentabilidade. Aditivos superplastificantes redutores de água possibilitam reduções consideráveis no consumo de cimento Portland e/ou água adicionada, quando são dosados corretamente. Quando utilizados com a finalidade de aumento da resistência à compressão – com consecutiva redução na quantidade de água adicionada – reduzem consideravelmente as seções mínimas portantes, reduzindo o volume total da estrutura e dos materiais utilizados. De forma ilustrativa, Aïtcin e Flatt (2016) expõem o exemplo de um pilar não armado de concreto que necessita suportar uma carga L . Duas opções são apresentadas, uma com resistência à compressão de 25 MPa e outra com resistência à compressão de 75 MPa. No primeiro caso, a área da seção transversal é três vezes maior que no segundo caso e o consumo de cimento necessário para o primeiro caso é de 300 kg/m^3 , sem a utilização de nenhum aditivo. No segundo caso, o consumo de cimento é 450 kg/m^3 mais alguns litros de aditivo redutor de água, que propiciou reduzir a relação água/aglomerante. Ainda que houve incremento em 50 % o consumo de cimento, foi possível elevar em 3 vezes a resistência à compressão do pilar. No primeiro caso seria necessário utilizar duas vezes mais cimento e três vezes mais água e agregados para suportar a mesma carga e atingir maiores resistências, reduzindo a relação água/cimento a partir da utilização de aditivos redutores de água.

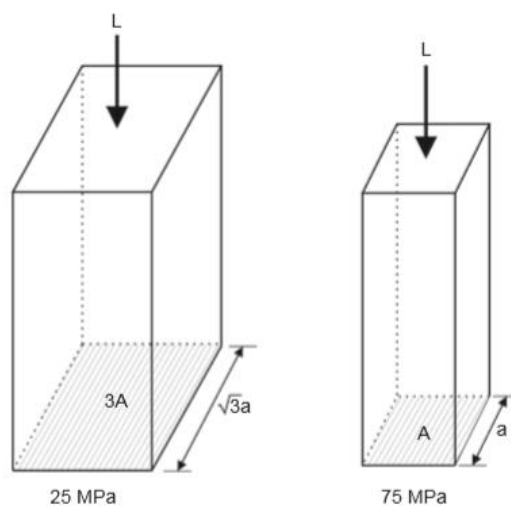


Figura 2: Comparação da área e volume de duas colunas de concreto não armado, suportando a mesma carga L e construídas, respectivamente, com concretos de 25 MPa e 75 MPa

(fonte: Aïtcin e Flatt (2016))

Pagé e Spiratos (2000) reforçam que nas últimas duas décadas, os aditivos superplastificantes vêm se tornando componentes essenciais a determinados tipos de concretos com adições minerais. Por exemplo, o uso de sílica ativa, quando adicionada ao concreto é otimizada pela presença de aditivos plastificantes, visto que estes são materiais que exigem uma considerável demanda de água adicionada para garantir a trabalhabilidade adequada ao concreto. Com o crescente apelo à sustentabilidade norteador o mercado cimenteiro, possibilitar a substituição parcial de cimento Portland por subprodutos industriais significa que menores quantidades de CO₂ serão emitidas na atmosfera e que menos energia será utilizada.

A contribuição dos aditivos superplastificantes à sustentabilidade não se restringe apenas a sua atuação direta, como redutores do consumo de cimento, água e agregados. Hoje é necessário construir com um horizonte temporal que otimize ao máximo o investimento e o gasto energético investido. A baixa relação água/cimento proporcionada pela incorporação dos aditivos superplastificantes contribuem com a durabilidade, reduzindo a ocorrência de manutenções inesperadas. Quando as dosagens, definições de traço e especificações de materiais não são feitas evitando o surgimento de manifestações patológicas, tanto no estado fresco quanto no estado último endurecido, corre-se o risco de comprometer a estrutura, ocasionando prejuízos consideráveis. Por exemplo, os Estados Unidos gastam em média US\$ 2.2×10^{12} em reparos de infraestrutura a cada cinco anos (ASCE, 2009). Este valor alarmante deve-se muito às manifestações patológicas associadas ao concreto e, neste aspecto, os aditivos superplastificantes ocupam um importante papel, pois vem contribuindo com o aumento da durabilidade das estruturas. Como bem apontado por Monfardini (2014):

A utilização dos superplastificantes está crescendo com a maior demanda de sustentabilidade, especialmente com o ponto de vista na durabilidade. Para fazer um concreto durável aos agentes e ambientes agressivos temos que reduzir a porosidade por meio da redução de água, pois com uma menor quantidade de água no sistema podemos avançar um concreto com menor permeabilidade de água e assim reduzir drasticamente a migração por cloretos e a carbonatação do concreto.

3.2 NORMATIZAÇÃO

No Brasil, a regulamentação técnica para o uso de aditivos é feita pela NBR 11768 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2011) a qual classifica os aditivos em função de sua finalidade, nas seguintes categorias:

- a) plastificante: aditivo que aumenta o abatimento e a fluidez de argamassas ou concretos frescos sem o uso de água adicional; ou que, para um mesmo abatimento permite reduzir a quantidade de água necessária à mistura. Redução de água mínima de 6 %;
- b) superplastificante tipo I: 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 reduzir significativamente a quantidade de água necessária à mistura. Redução de água mínima de 12 %;
- c) 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 uma elevadíssima redução na quantidade de água necessária à mistura. Redução de água mínima de 20%;
- d) acelerador de pega: reduzem o tempo de transição entre o estado plástico e o estado endurecido do concreto. Redução do tempo de pega inicial entre 1 min e 3:30 min;
- e) retardador de pega: aumentam o tempo de transição entre o estado plástico e o estado endurecido do concreto. Aumento do tempo de pega inicial entre 1 min e 3:30 min;
- f) acelerador de resistência: aditivo que aumenta a taxa de desenvolvimento das resistências iniciais do concreto, podendo ou não modificar o tempo de pega. Resistência à compressão superior a 120 % na idade de 24 h e superior a 90 % na idade de 28 dias, em relação ao sistema de referência;
- g) incorporador de ar: aditivo que permite incorporar, durante o amassamento do concreto, uma quantidade controlada de pequenas bolhas de ar. Exsudação de água máxima de 2 %.

Com o objetivo de manter um critério sobre o controle de qualidade em relação aos aditivos utilizados, a norma brasileira especifica ensaios e tolerâncias para verificação da uniformidade de um lote, ou equivalência de lotes diferentes, que devem ser atendidos por todos os aditivos, independente em qual tipo de cimento que forem aplicados. Estas tolerâncias são apresentadas na Tabela 1, extraída da NBR 11768:

Tabela 1: Ensaios e tolerâncias

Ensaios		
	pH	± 1
Teor de sólidos	Líquidos	$\pm 5\%$
	Não líquidos	$\pm 4\%$
Massa específica		$\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$
Teor de cloretos		$\pm 10\%^{(A)}$

(A) Esta tolerância aplica-se apenas no caso em que o teor do cloreto do aditivo for maior do que 0,1%.

Notas: a) O ensaio com espectrofotômetro de infravermelho pode ser efetuado para comparar qualitativamente a composição de amostra diferente.

b) Outros ensaios podem ser adotados mediante entendimento prévio entre o consumidor e o fabricante.

(fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2011, p. 4)

Além das tolerâncias mínimas para utilização dos aditivos, há ainda a normatização que fixa o procedimento para verificação do desempenho dos aditivos para o concreto. A norma responsável por esta verificação é a NBR 12317 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992), a qual explicita as condições gerais nas quais os produtos devem ser testados. Segundo este documento,

Os ensaios para a verificação do desempenho de materiais a serem utilizados como aditivos para concreto são realizados por processo comparativo. Deve ser fixada uma dosagem de concreto sem aditivo, e realizados os ensaios previstos nesta Norma. Esta dosagem é denominada dosagem de referência (ou de controle). Deve ser preparada outra dosagem com aditivos de características semelhantes à primeira e repetidos os ensaios.

A norma apresenta, na sequência, um procedimento analítico, envolvendo variáveis como a dosagem do concreto, o teor de ar incorporado e a redução de água. Após as devidas correções – que devem ser adotadas nos casos correspondentes a cimentos com adições minerais -, os resultados devem ser comparados, então, aos limites apresentados pela NBR 11768.

O controle de qualidade visa, entre outros fatores, a prevenção de manifestações patológicas nas misturas ainda no estado fresco, que são problemas gravíssimos se não percebidos há tempo.

Para Nakamura (2009), aditivos redutores de água, quando utilizados em altas dosagens, retardam o início de pega e elevam o risco de segregação e enrijecimento prematuro da mistura e, no caso de aditivos superplastificantes, há grande risco de segregação e de limitada duração do efeito fluidificante quando da ocorrência de dosagens equivocadas.

Este trabalho contempla o estudo de duas espécies químicas de aditivos redutores de água. A natureza química, bem como os mecanismos de funcionamento de cada aditivo, são descritos a seguir.

3.3 ADITIVOS REDUTORES DE ÁGUA

Dentre todos os tipos de aditivos existentes para o concreto, os redutores de água (plastificantes/superplastificantes) – também conhecidos como dispersores – são os mais utilizados no mundo. Cerca de 800.000 toneladas deste produto são consumidas anualmente (Flatt et al, 2012). Os aditivos redutores de água são utilizados como controladores de trabalhabilidade, em concretagens de difíceis configurações estruturais, bem como para redução da relação água/cimento das misturas.

Para Neville e Brooks (2010), as funções dos aditivos redutores de água podem ser elencadas em três propósitos:

- (I) alcançar maior resistência através da diminuição da relação água/aglomerante, mantendo-se a mesma trabalhabilidade da mistura sem aditivo;
- (II) alcançar a mesma trabalhabilidade através da diminuição do conteúdo de cimento, de forma a reduzir o calor de hidratação em massa;

(III) aumentar a trabalhabilidade de forma a facilitar a aplicação da mistura em lugares inacessíveis.

Plank et al. (2009) relatam que concretos de alto desempenho, produzidos com relações água/cimento muito baixas ($<0,25$), têm sido desenvolvidos recentemente. Estes sistemas apresentam grande conteúdo de adições de finos, com variada natureza química.

Estas partículas, mais finas que as partículas de cimento, são introduzidas nos sistemas com o objetivo de preencher o espaço intragranular e atingir um empacotamento denso, o que torna o uso de aditivos plastificantes e superplastificantes elementos fundamentais para o desenvolvimento destes novos produtos.

Segundo Mehta e Monteiro (2014), aditivos plastificantes são considerados elementos de superfície ativa, constituídos por longas cadeias de moléculas orgânicas, as quais possuem partes hidrofílicas e partes hidrofóbicas. Quando o aditivo, que contém parte da cadeia hidrofílica, é adicionado ao sistema água-cimento, a parte polarizada da cadeia carbônica é adsorvida e envolve a partícula de cimento, reduzindo a tensão superficial da água. Desta forma, a partícula torna-se hidrofílica. Como resultado de inúmeras camadas de dipolos de água circundando as partículas hidrofílicas de cimento, um sistema com ótima dispersão é alcançado.

A Figura 3 ilustra as últimas etapas do fenômeno de dispersão.

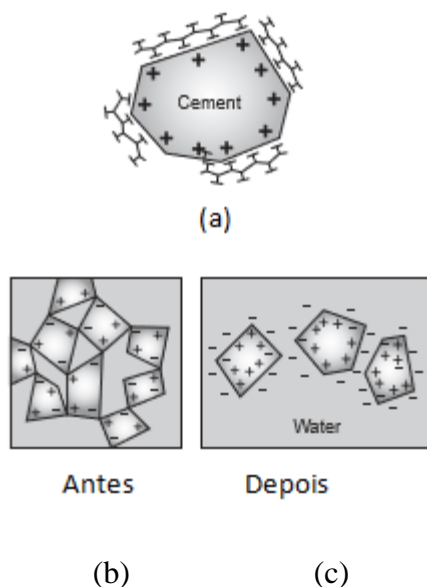


Figura 3: (a) Parte polar da cadeia adsorvida na partícula de cimento (b) Formação flocular, antes da adição de aditivo e (c) dispersão dos flocos, após adição de plastificante.

(fonte: adaptado de Mehta e Monteiro (2014))

Sobre o efeito proporcionado pelo aditivo plastificante, Neville e Brooks (2010) ressaltam que a habilidade de dispersão dos aditivos redutores de água resulta em uma grande superfície de contato do cimento exposta à hidratação, e, por esta razão, há um aumento da resistência nas primeiras idades, quando compara-se com uma mistura sem o aditivo e mantida a mesma relação água/aglomerante. De maneira semelhante, a resistência a longas idades também pode aumentar devido a melhor distribuição do cimento disperso ao longo da matriz do concreto.

A Figura 4 ilustra o efeito de dispersão proporcionado pela presença de aditivo superplastificante, evitando sítios de floculação de sistemas baseados unicamente em cimento e água.

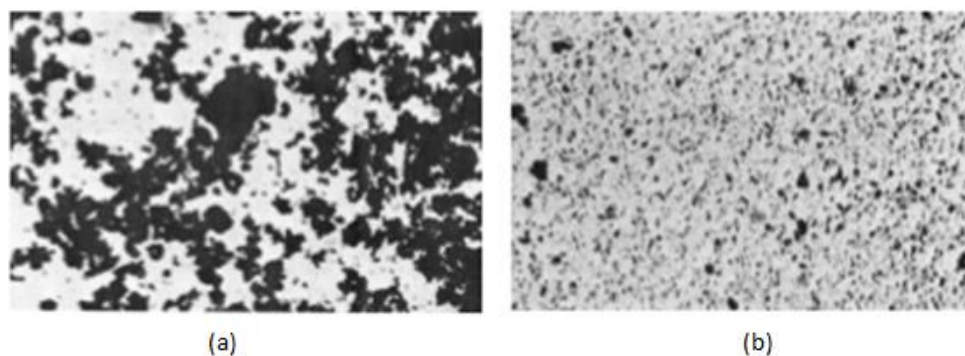


Figura 4: (a) Floculação da mistura contendo cimento e água (b) Dispersão do sistema após a inserção de aditivo superplastificante

(fonte: adaptado de Mehta e Monteiro (2014))

3.3.1 Lignosulfonatos (LN)

Os aditivos LN foram os primeiros dispersantes desenvolvidos e utilizados como redutores de água em misturas de concretos. Segundo Aïtcin e Flatt (2016), os LN têm sido utilizados desde 1930, e são obtidos a partir do rejeito líquido do processo de extração da celulose da madeira.

A estrutura química do LS (Figura 5) é descrita como um conjunto de macromoléculas polieletrólitas ramificadas aleatoriamente, contendo grupos funcionais, como ácido carboxílico, hidróxido fenólico, catecol, metóxi, ácido sulfônico e combinações entre eles (Rixom e Mailvaganam, 2001).

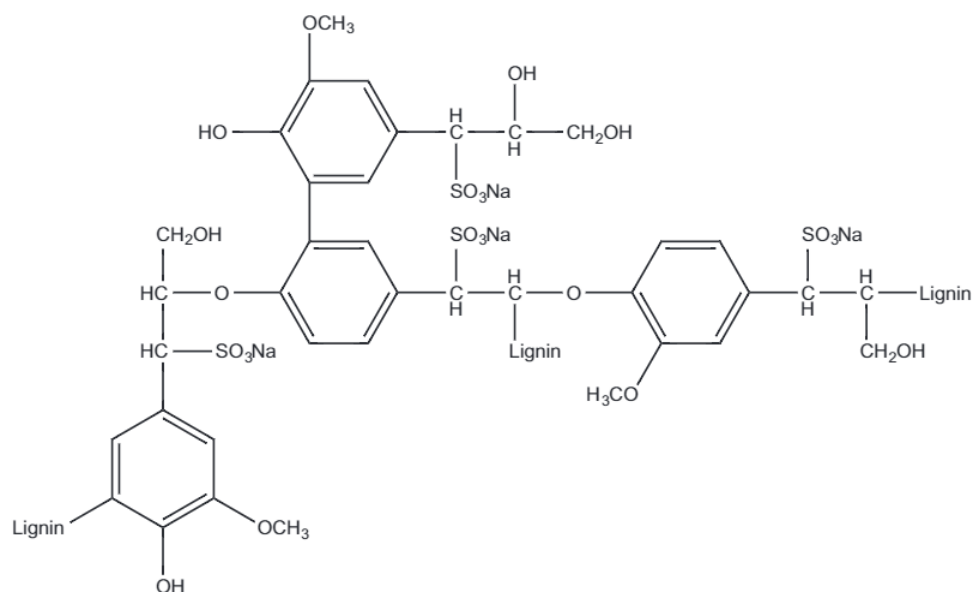


Figura 5: Estrutura química de um lignosulfonato.

(fonte: Aïtcin & Flatt (2016))

Segundo Corrêa (2010), o mecanismo de ação dos lignosulfonatos é baseado na redução da tensão superficial da água e na repulsão eletrostática instalada entre o cimento e a água em função da característica bipolar negativo do aditivo. Essas características conferem ao produto ótima capacidade de dispersão dos grãos e aumento da plasticidade, favorecendo o processo de hidratação do cimento e a trabalhabilidade do concreto. Zhang *et al.* (2010) justificam o extenso uso dos LN ao seu relativo baixo custo e simplicidade de produção.

Porém, a eficácia dos LN é limitada. Segundo Aïtcin e Flatt (2016), os LN apresentam uma limitada capacidade de redução de água em concretos (entre 8 % e 10 %), sendo dosados em média entre 0,1 e 0,3 % por massa de cimento. Por esta razão, embora os LN sejam os aditivos redutores de água mais utilizados comercialmente, dificilmente serão capazes de contemplar sistemas de alto desempenho, como concretos de alta resistência.

Em relação ao desempenho mecânico, segundo El-Gamal *et al* (2012), a adição de lignosulfonatos em dosagens entre 0,15 e 0,5 %, proporciona aumento gradual no desempenho mecânico, em todas as idades estudadas. Este aumento é associado ao elevado grau de dispersão que o aditivo causa no sistema durante a hidratação, quebrando sítios floculares e acelerando a hidratação dos silicatos presentes no cimento. Desta forma, há a

diminuição do número de poros intrafloculares e o consequente aumento do desempenho mecânico (Figura 6).

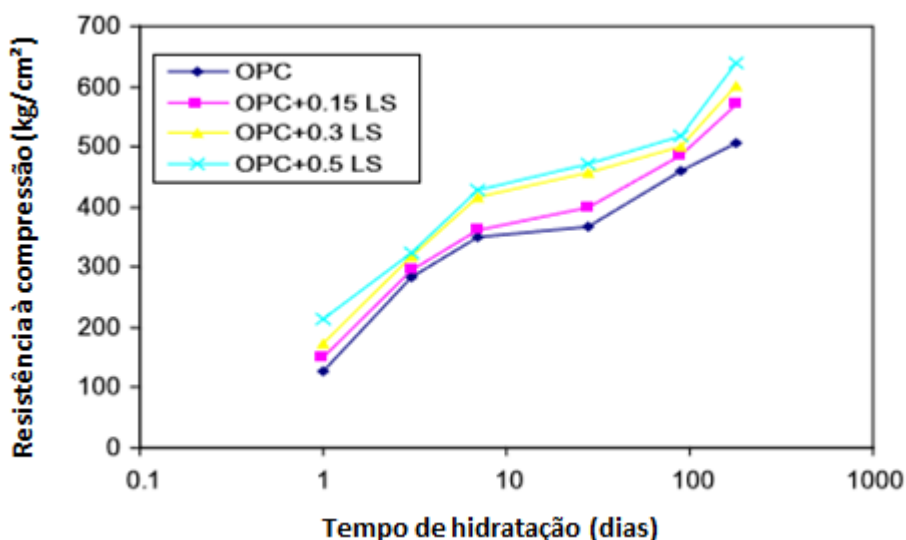


Figura 6: Resistência à compressão em relação às diferentes idades de hidratação para sistemas baseados em pasta de cimento Portland (OPC), com adição de aditivo de base lignosulfonato (LS).

(fonte: adaptado de El-Gamal *et al* (2012))

3.3.2 Polinaftaleno sulfonatos (PNS)

Os aditivos PNS foram os primeiros superplastificantes produzidos e os mais comercializados até o início dos anos 2000. Foram desenvolvidos no Japão no final da década de 1960 e introduzidos como aditivos plastificantes de alto desempenho (EDMEADES; HEWLETT, 1998).

Segundo Aïtcin e Flatt (2016), os PNS são cadeias carbônicas obtidas a partir de uma sequência de reações que contemplam: sulfonação, condensação, neutralização e filtração. Os autores observam que uma das grandes vantagens na utilização de PNS é o fato de não haver alteração na estabilidade da rede de poros de concretos com ar incorporado que estão sujeitos ao fenômeno de congelamento-degelo, o que explica seu uso em larga escala nos países da América do Norte.

Em relação ao mecanismo de funcionamento dos PNS, Corrêa (2010) descreve que:

Apesar de o mecanismo de reação dos PNS ser por repulsão eletrostática como nos plastificantes, as características de reação são diferenciadas uma vez que os sulfatos com maior peso molecular têm alto efeito dispersante e plastificante e o fato de apresentarem poucos efeitos secundários, como retardamento de pega e incorporação de ar, permitem uma maior dosagem, proporcionando maior dispersão.

A estrutura química de um naftaleno, após a etapa de sulfonatação, está ilustrada na Figura 7.

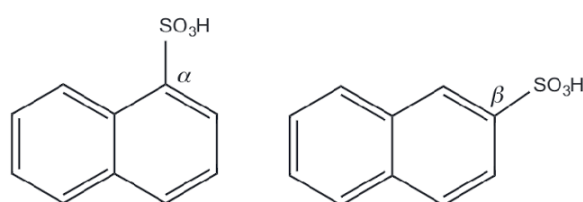


Figura 7: Estrutura de um naftaleno após a etapa de sulfonatação.

(fonte: Gelardi *et al.* (2016))

Dependendo das condições em que ocorrem as reações de polimerização, obtêm-se diferentes estruturas moleculares. Segundo Gelardi *et al.* (2016), a estrutura final formada possui extrema importância nas propriedades de dispersão, pois são essas moléculas que irão adsorver à superfície das partículas cimentantes e propiciar o efeito de dispersão. Os autores ainda reforçam que moléculas com tamanho de cadeia elevado são muito densas, obstaculizam a adsorção, levando à baixa eficácia da dispersão. Porém, quando sintetizados em condições ótimas, os PNS podem chegar a valores de redução de água de até 30 %.

Em relação à influência dos PNS na resistência à compressão, a Figura 8 apresenta o resultado da análise feita por Topçu e Atesin (2016) de um aditivo plastificante de base PNS na resistência à compressão de argamassas de cimento Portland. Os resultados demonstram a dependência do ganho de resistência com o tempo e com a dosagem do aditivo. Com 1 % de aditivo adicionado foi observado o contínuo e ligeiramente superior ganho de resistência. Já, nas dosagens seguintes de 3 %, 4 % e 5 %, houve queda de resistência, associada a problemas de superdosagem.

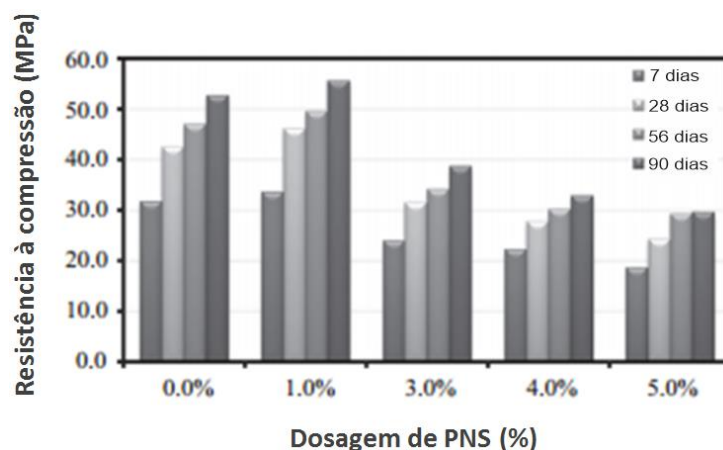


Figura 8: Resistência à compressão em função da dosagem de aditivo PNS adicionado.

(fonte: adaptado de Topçu e Atesin (2016))

3.1.3 Policarboxilatos Éster (PCE)

Segundo Aïtcin e Flatt (2016), os PCE são considerados a última geração de superplastificantes existentes no mercado. São comumente denominados “*comb-shaped superplasticizers*” por possuírem sua estrutura formada por uma cadeia principal, denominada de “espinha dorsal” (*backbone*), constituída por grupos carboxílicos, e por cadeias laterais não iônicas, formadas por poliésteres, atreladas à cadeia principal (*backbone*).

A Figura 9 apresenta, de forma ilustrativa, a estrutura química de um PCE.

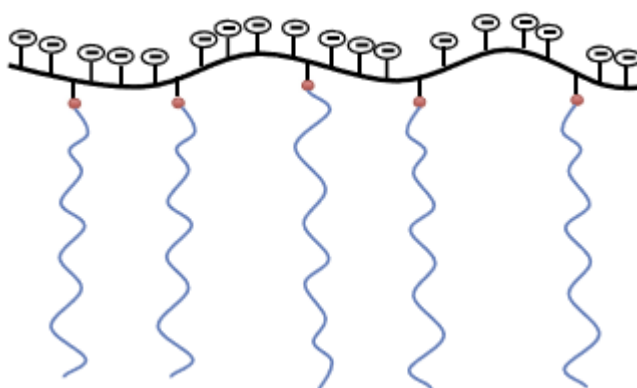


Figura 9: Esquema ilustrativo de uma estrutura comb-shaped de um PCE. A parte horizontal da cadeia refere-se aos grupos carboxílicos, enquanto que as ramificações verticais correspondem aos poliésteres atrelados à cadeia principal.

(fonte: adaptado de Aïtcin e Flatt (2016))

Em relação ao mecanismo de ação dos PCE's, Mehta e Monteiro (2014) descrevem que ao invés do mecanismo de ser governado por dispersão eletrostática, o que acontece com os PCE's é a inibição de sítios reativos ao longo da dispersão. Através da repulsão dos ésteres, pequenas barreiras são criadas entre as partículas de cimento após a adsorção da cadeia na superfície da partícula. Uma vez que o efeito de repulsão dos ésteres é mais eficaz que a repulsão eletrostática, há grande influência no aumento *slump*, ainda com dosagens consideradas inferiores aos aditivos plastificantes comuns.

Para Aïtcin e Flatt (2016) a chave para o sucesso na utilização dos PCS reside no fato de eles oferecerem uma larga versatilidade na composição de suas estruturas moleculares. Uma vez que a estrutura molecular afeta diretamente o desempenho dos aditivos dispersantes, a ampla possibilidade de adequação das cadeias possibilita a produção de PCE's específicos para situações pontuais. Ainda, para os autores, os principais fatores determinantes da performance dos policarboxilatos são devidos ao:

- comprimento da cadeia principal;
- natureza química da cadeia principal (acrílica, meta-acrílica, maleica, etc);
- comprimento das cadeias laterais;
- natureza das cadeias laterais (PEG, óxidos de polipropileno, etc);
- distribuição das cadeias laterais ao longo da cadeia principal (uniforme, randômica);
- densidade de carga aniônica;
- acoplamento entre a origem da cadeia principal e os elementos das cadeias laterais (éster, éter, amida, etc).

A influência da estrutura molecular dos aditivos à base de policarboxilatos na hidratação do cimento é enfatizada por Rojas e Cincoto (2013), onde as autoras apontam o retardo na hidratação devido à formação de uma camada que envolve os grãos de cimento durante o efeito de dispersão, impedindo, desta forma, o contato direto com a água e sua dissolução. As autoras salientam, também, que quanto maior a densidade de carga aniônica do aditivo utilizado (comprimento e densidade de cadeias laterais pequenas), maior será o retardo gerado.

Kumar *et al* (2012), ao investigarem o efeito da combinação de sulfato de sódio e superplastificantes na hidratação de um cimento Portland CP I, observaram que a adição do superplastificante à base de policarboxilatos reduz o tamanho dos poros gerados, diminui a água de percolação e aumenta a resistência à compressão aos 28 dias.

Três aditivos distintos são estudados neste trabalho. Um deles corresponde a um superplastificante de base polinaftaleno sulfonato (PNS). Os outros dois, são base policarboxilato éster (PCE).

4. CIMENTO PORTLAND

4.1 INTRODUÇÃO

Segundo Mehta e Monteiro (2014), o cimento Portland é obtido através da moagem do clínquer manufaturado, e da adição de sulfatos de cálcio (5-10%), na forma de dihidrato (gipsita) ou anidrita, em cada cimento específico, para moderar e retardar o início da pega. O pó de cimento é composto por grãos de vários tamanhos e formas, geralmente variando de 1 μm a 50 μm .

Neville (2010) define a produção do cimento Portland como:

Essencialmente a mistura de um material cálcico, como calcário ou giz, com a sílica e a alumina encontradas em argilas ou folhelhos. O processo de produção consiste em moer as matérias primas cruas até a obtenção de um pó bastante fino, misturá-las intimamente em proporções predeterminadas e queimá-las em um grande forno rotativo em uma temperatura próxima a 1400° C. no forno ocorre a sinterização do material e sua fusão parcial na forma de clínquer, que após ser resfriado recebe uma determinada quantidade de gipsita (sulfato de cálcio), sendo então novamente moído até resultar em um pó fino. O produto resultante é o cimento Portland comercial, utilizado em todo o mundo.

Atualmente no Brasil, o mercado de cimentos conta com 11 diferentes tipos de produtos normatizados e livres para a comercialização. Há, ainda, derivações destes cimentos – é o que ocorre com os cimentos compostos, que possuem subdivisão, relativa ao grau e à natureza do composto adicionado. Por possuírem composições variáveis, cada tipo de cimento recebe normatização adequada ao seu funcionamento.

Na Tabela 2, estão indicados os tipos de cimento com suas respectivas normativas.

Tabela 2: Diferentes tipos de cimentos e suas respectivas normas

CP I	NBR 5732 – CIMENTO PORTLAND COMUM
CP I – S	
CP II – E	NBR 11578 – CIMENTO PORTLAND COMPOSTO
CP II – Z	
CP II – F	
CP III	NBR 5735 – CIMENTO PORTLAND DE ALTO FORNO
CP IV	NBR 5736 – CIMENTO PORTLAND POZOLÂNICO
CP V - ARI	NBR 5733 – CIMENTO PORTLAND DE ALTE RESISTÊNCIA INICIAL
RS	NBR 5737 – CIMENTO PORTLAND RESISTENTE À SULFATOS
BC	NBR 13116 – CIMENTO PORTLAND DE BAIXO CALOR DE HIDRATAÇÃO
CPB	NBR 12989 – CIMENTO PORTLAND BRANCO

Segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (2013), dentre os cimentos comercializados no Brasil, os cimentos compostos, classificados como CP II, têm elevada demanda no mercado, chegando a representar, no ano de 2013, mais de 58 % do volume total produzido. A Tabela 3 revela a produção anual de cimento Portland no Brasil entre 2008 e 2013.

Tabela 3: Produção anual de cimento Portland, segundo os tipos (em 1000 toneladas).

ANO / YEAR	TIPOS DE CIMENTO / CEMENT TYPE						SUBTOTAL	AJUSTES*/ADJUSTMENTS*	TOTAL
	CP I	CP II	CP III	CP IV	CP V	Branco / White			
2008	346	33.080	8.879	5.714	3.577	86	51.682	288	51.970
2009	84	34.662	7.967	5.097	3.377	-	51.187	560	51.747
2010	88	38.474	8.345	6.686	4.211	-	57.804	1.313	59.117
2011	103	38.659	9.347	8.247	4.973	-	61.329	2.764	64.093
2012	98	39.743	10.000	9.612	5.580	-	65.033	3.776	68.809
2013	263	41.249	9.405	9.863	5.660	-	66.440	3.721	70.161

(*) Dados estimados. / Estimated data.

(fonte: Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (2013))

De acordo com a NBR 11578 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1991), o cimento Portland composto é definido como:

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

As adições minerais que compõem estes cimentos estão classificadas em três categorias distintas: materiais pozolânicos, escória graduada de alto forno e materiais carbonáticos. Burgos-Montes et al. (2013) reforçam os principais motivos que induzem à incorporação das adições minerais ao cimento Portland:

As adições minerais são utilizadas em cimentos por razões econômicas e ambientais, assim como para elevar parâmetros como resistência e durabilidade de concretos e argamassas. Adições minerais reduzem a quantidade requerida de clínquer na composição do cimento Portland, reduzindo o alto consumo de energia demandado à produção.

Além das exigências nas proporções dos materiais componentes do cimento, a norma também especifica exigências químicas, físicas e mecânicas aos cimentos compostos. As tabelas 4 e 5, extraídas da NBR 11578, explicitam estes limites:

Tabela 4: Exigências químicas

Determinações químicas	Limites (% da massa)		
	CP II-E	CP II-Z	CP II-F
Resíduo Insolúvel (RI)	≤ 2,5	≤ 16,0	≤ 2,5
Perda ao fogo (PF)	≤ 6,5		
Óxido de magnésio (MgO)	≤ 6,5		
Trióxido de enxofre (SO ₃)	≤ 4,0		
Anidrido carbônico (CO ₂)	≤ 5,0		

(fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1991, p. 3)

Tabela 5: Exigências físicas e mecânicas

Características e propriedades		Unidade	Limites de classe		
			25	32	40
Finura	Resíduo na peneira 75µm	%	≤12,0	≤12,0	≤10,0
	Área específica	m ² /kg	≥240	≥260	≥280
Tempo de início de pega		h	≥1	≥1	≥1
Expansibilidade a quente		mm	≤5	≤5	≤5
Resistência à compressão	3 dias de idade	MPa	≥8,0	≥10,0	≥15,0
	7 dias de idade	MPa	≥15,0	≥20,0	≥25,0
	28 dias de idade	MPa	≥25,0	≥32,0	≥40,0

(fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1991, p. 3)

Segundo a NBR 11578, o cimento CP II-F tem adição de fíler calcário (material carbonático), em teor entre 6 e 10%. A mesma norma define material carbonático como “Materiais finamente divididos constituídos em sua maior parte de carbonato de cálcio”. A origem dos cimentos compostos com fílers calcários remete à crise energética ocorrida na Europa, no início da década de 1970. Conforme Livesey (1991),

Cimentos compostos com fíler calcário têm sido desenvolvidos nos últimos quinze anos. A crise do petróleo do início da década de 70 levou o governo francês a rever o consumo de energia, pressionando a indústria cimenteira a utilizar consideráveis proporções de adições secundárias, com o objetivo de reduzir o consumo de clínquer. Ao mesmo tempo, a redução do uso de termoelétricas e o esgotamento da produção de aço no país, reduziu o suprimento de cinza volante e de escória de alto forno. Neste contexto, a indústria cimenteira francesa voltou-se à utilização de calcário como material suplementar alternativo, chegando a inserir no mercado cimentos com até 35 % de substituições.

O fíler adicionado ao clínquer é obtido através da moagem fina de calcário e materiais carbonáticos. Ramezani pour et. al. (2009) relatam que em termos de durabilidade, permeabilidade e resistência, os cimentos compostos com fíler calcário são similares aos cimentos sem adições, uma vez que apresentam alta resistência à compressão quando presentes adições de fíler de até 10 %, sendo necessário, todavia, o controle do conteúdo

químico, teores de impurezas e tamanho das partículas que irão constituir o fíler, pois terão influencia direta no empacotamento do sistema formado.

Segundo Rahhal *et. al* (2012), as interações físicas e químicas decorrentes das adições podem incorrer em retardo ou aceleração da hidratação das fases, dependendo da natureza do material adicionado como composto.

4.2 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

Quando o cimento Portland é misturado com água, seus constituintes sofrem uma série de reações químicas que irão provocar o enrijecimento do sistema. Essas reações são conhecidas como “hidratação do cimento”. Cada uma das reações ocorre em tempos e taxas diferentes. O conjunto dos produtos formados em diferentes taxas e tempos irá definir como o sistema desenvolverá resistência e enrijecimento ao longo do tempo.

Segundo Mehta e Monteiro (2014), a partícula de cimento é um sólido multifásico com grande quantidade de grãos de silicatos de cálcio em uma matriz de aluminatos e ferroaluminatos. Cada um possui uma reação específica com a água, os quais produzem diferentes compostos para, ao fim, formar um sólido denso e com resistência. A hidratação do cimento Portland abrange um conjunto de reações interdependentes de suas fases, com cinéticas diferenciadas, de maneira que os grãos de cimento anidro iniciais vão sendo progressivamente dissolvidos, dando origem a uma estrutura de fases hidratadas (MEHTA E MONTEIRO, 2014).

Conforme explicitado por Ramachadran e Malhorta (1998), embora os estudos direcionados à hidratação do cimento em suas fases puras sejam úteis para o entendimento de reações específicas, eles não são suficientes para ser aplicados aos cimentos reais, dada a complexidade de interações, assim como as diferentes cinéticas nos processos de dissolução que ocorrem quando analisa-se todas as fases em conjunto. Nos cimentos Portland, os componentes não existem separados em formas puras. As taxas de hidratação variam de acordo com o teor de cada elemento presente na mistura.

Assim como muitas reações químicas de composição, a hidratação dos componentes presentes no cimento Portland são reações exotérmicas. Segundo Neville e Brooks (2010), a

quantidade de calor por grama de cimento não-hidratado, é definida como o calor de hidratação. A temperatura em que a hidratação ocorre, influi diretamente na taxa de calor liberado durante o processo, a qual, para fins práticos, é um parâmetro mais importante do que a quantidade total de calor liberado.

Os aditivos superplastificantes, por alterarem o grau de dispersão das fases do cimento, acabam por interferir, também, no processo de hidratação e, conseqüentemente, nas taxas de calor liberado dos sistemas.

Para Pagé e Spiratos (2000), a primeira etapa que ocorre na hidratação do cimento Portland é a fase mais exotérmica entre todas as fases do processo. Caracterizada pela rápida dissolução de íons advindos de todas as fases da mistura, os grãos de cimento passam a ser cobertos por silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e por trissulfoaluminato de cálcio (etringita). Nesta etapa, a presença de aditivos superplastificantes tende a reduzir o calor de hidratação liberado, uma vez que há a adsorção das moléculas do aditivo. Ainda, para os mesmos autores, a hidratação do cimento Portland finaliza quando uma de três situações é alcançada: quando não existem mais fases anidras a serem hidratadas (caso de misturas bem curadas e com alta relação a/c); quando a água não mais consegue atingir as fases anidras (sistemas muito densos e altamente floclados); quando não existe mais água disponível (sistemas com relação a/c muito baixos). A adição de superplastificantes possui efeito retardante nas duas últimas das três situações mencionadas.

Puertas *et al.* (2005) ao investigar o efeito de superplastificantes de base policarboxilato na hidratação de pastas de cimento Portland, demonstram, nas primeiras horas, o retardo na hidratação do cimento, proporcional ao aumento de dosagem de aditivo, devido às interações das espécies orgânicas nas fases de difusão, nucleação, crescimento e, por fim, no processo de hidratação. Através da Figura 11, observa-se que as taxas de calor liberado são atenuadas no primeiro pico da curva de hidratação do sistema à medida em que é aumentado o teor de aditivo adicionado, o que indica uma desaceleração na hidratação inicial do cimento, devido à presença do aditivo.

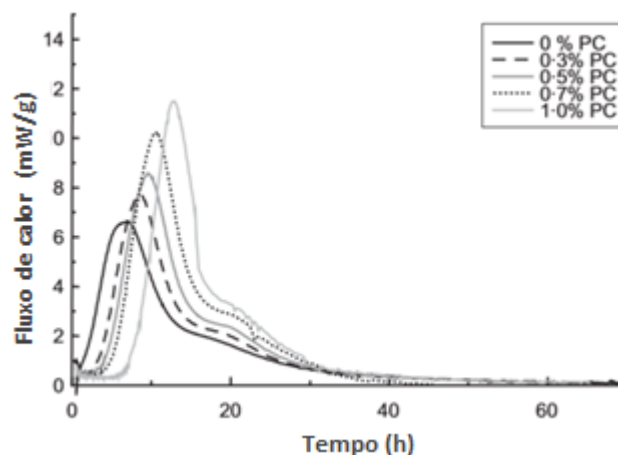


Figura 10: Calor de reação para pastas de cimento com adição de quatro diferentes teores de aditivos de base policarboxilato (PC) adicionados – 0.3, 0.5 0.7 e 1.0 %.

(fonte: adaptado de Puertas *et al.* (2005))

4.3 RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO

A relação água/cimento (a/c) é o fator fundamental que governa todas as propriedades (seja em estado fresco ou endurecido) dos concretos, argamassas, grottes, entre outras. As quantidades de água adicionada às misturas devem ser suficientes para envolver as partículas do cimento e, então, promover a hidratação das fases presentes (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Segundo Aïtcin e Flatt (2016), a relação a/c é a característica mais importante de um concreto, uma vez que é o fator chave para a durabilidade do sistema final formado. Dado a sua importância, é fundamental aos projetistas, otimizarem os traços das misturas através de aditivos, promovendo assim economia e sustentabilidade, ao reduzir o consumo de cimento e a pegada de carbono associada. Ainda, os autores apontam que, ao contrário do que muitos pesquisadores pensam, o parâmetro mais importante de controle da resistência à compressão do concreto não é a quantidade de cimento presente no concreto, expressa em kg/m^3 ou os diferentes teores de silicatos e aluminatos presentes no clínquer, mas sim a relação a/c do sistema.

Uma das maiores funcionalidades atribuídas aos aditivos superplastificantes é o fato de eles possibilitarem a redução da relação a/c das misturas (segundo ACI, até 30%). Entre as vantagens associadas à esta redução se destacam:

- aumento na resistência mecânica;
- diminuição da permeabilidade e do fissuramento do concreto;
- aumento na coesão;
- diminuição do risco de segregação;

4.4 ADIÇÕES MINERAIS

As adições minerais figuram-se, hoje, como materiais básicos na formulação dos cimentos comercializados. Estas adições são geralmente utilizados em grandes quantidades, com a finalidade de reduzir custos, e, ao mesmo tempo, contribuir com características específicas das misturas no estado fresco e endurecido.

Para Neville (2010), as adições minerais são materiais finos, moídos em granulometrias próximas às dos constituintes fundamentais do cimento Portland. Estes materiais, devido a suas propriedades físicas, promovem efeitos benéficos em determinadas propriedades do concreto, como trabalhabilidade, densidade, permeabilidade e empacotamento.

Segundo Tutikian e Dal Molin (2008), as adições minerais contribuem com a resistência à segregação das misturas no estado fresco, além de influenciarem na resistência e durabilidade do concreto. As adições minerais podem ser inertes, quando agem fisicamente no concreto, melhorando a compactidade, ou quimicamente ativas, quando reagem com o hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 durante a hidratação do cimento, dando origem a silicatos hidratados de cálcio (C-S-H) que acabam por ocupar os vazios de maiores dimensões, aumentando o desempenho mecânico e a durabilidade do concreto.

4.4.1 Fíler Calcário

O fíler calcário configura-se como um tipo de adição mineral “inerte” para o cimento Portland.

O efeito físico ocorre devido à sua finura, preenchendo os espaços vazios existentes entre as partículas maiores da mistura (empacotamento). Já o efeito químico, ocorre pelo fato de o fíler calcário não ser verdadeiramente inerte, funcionando como agente de nucleação para a

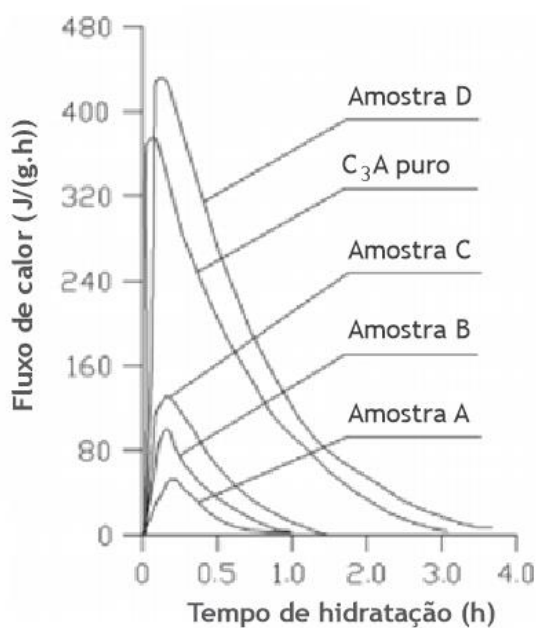
formação de monocarboaluminatos de cálcio, com propriedades aglutinantes, de menor intensidade que os silicatos hidratados de cálcio. Outro efeito químico produzido pelo fíler calcário é acelerar a hidratação dos minerais mais reativos do clínquer, contribuindo para o aumento da resistência do concreto nas primeiras idades (MARANGON, 2006).

Segundo Lothenbach et al (2008), do ponto de vista do concreto no estado endurecido, adições de até 5 % de fíler calcário, por massa de cimento, afetam ligeiramente os efeitos macroscópicos a curto e longo prazos. Os pequenos ganhos de resistência mecânica nas primeiras idades se dão pelo melhor empacotamento do sistema, através do efeito fíler. Ainda, para os mesmos autores, em sistemas com adição inferior a 5 %, modificações no calor de hidratação em idades iniciais são observados, dependendo da finura do fíler calcário presente, fato esse devido aos pequenos grãos servirem como sítios de nucleação, durante a hidratação inicial do cimento. Já, o fluxo de calor em idades avançadas é levemente menor, quando compara-se a um sistema sem fíler calcário, devido à menor fração de clínquer hidratado.

A influência da presença de fíler calcário na reação do C_3A foi estudada por Zhang e Zhang (2008), em teores de substituição de até 40 %. Observou-se que a presença de $CaCO_3$ em proporção de 40 % (amostra D), acelera a reação de hidratação do C_3A , aumentando o calor de reação liberado, conforme ilustrado na Figura 11. Observa-se, também, a atenuação do calor liberado nos sistemas que possuem gipsita (amostras B e C), proveniente da reação do C_3A com sulfatos de cálcio, formando etringita ($C_6A\$H_{32}$) e retardando a reação do sal.

Amostra	Componentes
	$C_3A-CaCO_3-CaSO_4 \cdot 2H_2O$
A	$C_3A+40\% CaSO_4 \cdot 2H_2O$
B	$C_3A+8\% CaCO_3+32\% CaSO_4 \cdot 2H_2O$
C	$C_3A+24\% CaCO_3+16\% CaSO_4 \cdot 2H_2O$
D	$C_3A+40\% CaCO_3$

(a)



(b)

Figura 11: (a) Composição das amostras (b) Taxa de calor liberado de pastas $C_3A-CaCO_3-CaSO_4 \cdot 2H_2O$, com relação $a/c = 0,6$.

(fonte: Zhang e Zhang (2008))

Pera *et al* (1999), em sua análise da influência do fíler calcário na hidratação do cimento Portland, elucidam a influência desta adição mineral na hidratação do C_3S . A Figura 12 expõe os resultados de calorimetria isotérmica para dois sistemas: um composto por 300 mg de C_3S e, outro, composto por 150 mg de C_3S e 150 mg de $CaCO_3$. Ainda, na Figura 13, observa-se o efeito do fíler calcário na hidratação do cimento Portland, acelerando, novamente, a hidratação dos minerais compostos da mistura.

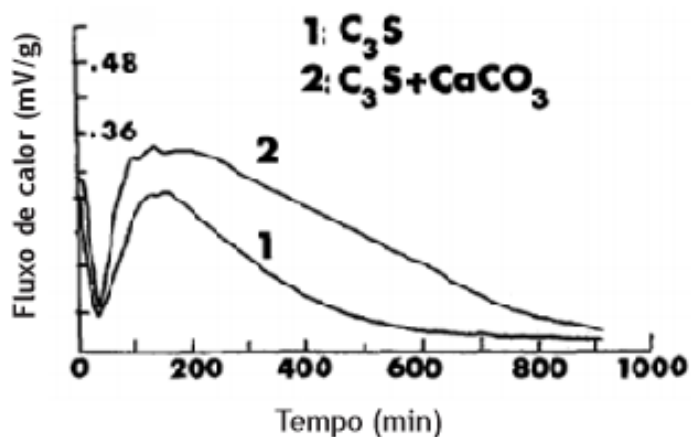


Figura 12: Calorimetria isotérmica de hidratação de C_3S , com, e sem a presença de $CaCO_3$.

(fonte: adaptado de Pera et al (1999))

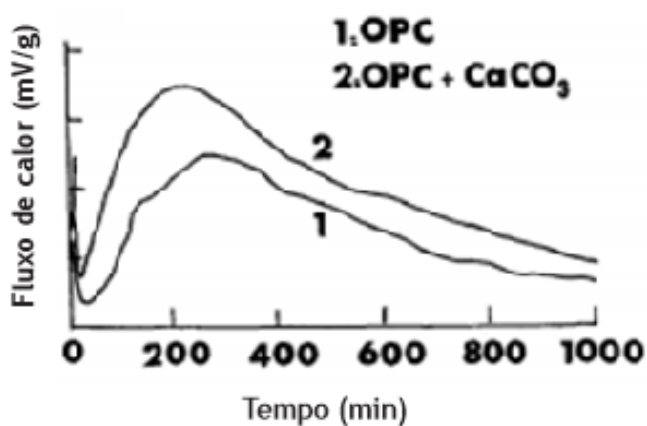


Figura 13: Calorimetria isotérmica de hidratação de cimento Portland, com, e sem a presença de $CaCO_3$.

(fonte: adaptado de Pera *et al* (1999))

Ao ocorrer a aceleração da hidratação do cimento Portland nas primeiras idades devido à presença de fíler calcário, o ganho de resistência do sistema também é afetado.

Pera *et al* (1999) compararam diferentes sistemas de cimento Portland com teores de $CaCO_3$ entre 0 e 50 % em substituição. Os resultados indicam aumento na resistência nas primeiras idades, para sistemas com 10 % de $CaCO_3$ e diminuição na resistência para os teores mais elevados, inclusive para as idades seguintes.

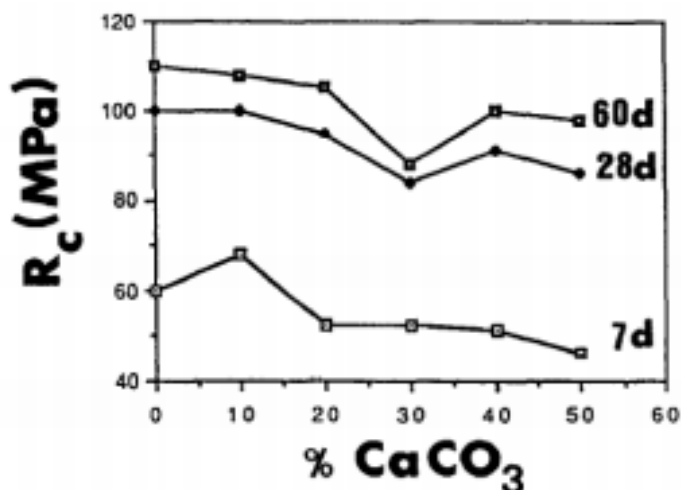


Figura 14: Resistência à compressão de pastas de cimento Portland contendo diferentes quantidades de CaCO_3 .

(fonte: de Pera *et al* (1999))

Segundo a NBR 11578 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2011), para ser considerado cimento CP II-F, o cimento deve possuir adição de fíler calcário em teor entre 6 e 10%. Contudo, outras classes, tais como CPV, podem apresentar quantidades de até 5 % desta adição. Limites estes em que se observa adição segura deste material, sem comprometimento significativo nas características mecânicas e na durabilidade destes materiais.

5. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados a estrutura do programa experimental, bem como os materiais utilizados, as técnicas e os procedimentos experimentais adotados na pesquisa.

5.1 VARIÁVEIS

As variáveis dependentes estão relacionadas com as características e/ou qualidade dos produtos avaliados. São as respostas dos ensaios realizados. São os parâmetros necessários à avaliação das variáveis independentes.

As variáveis independentes são os parâmetros que podem influenciar as variáveis dependentes, de forma a modificar a estrutura dos sistemas a fim de verificar se há mudança nos resultados finais.

5.1.1 Variáveis Dependentes

Neste trabalho, as variáveis dependentes estão relacionadas diretamente com a técnica experimental utilizada e, são elas:

- a) resistência à compressão;
- b) liberação de calor de hidratação;
- c) diâmetro do espalhamento.

A resistência à compressão está vinculada ao ensaio de resistência à compressão uniaxial. A liberação de calor de hidratação é o resultado obtido através dos ensaios de calorimetria isotérmica e o diâmetro do espalhamento está relacionado ao resultado obtido pelo método de *mini slump*.

5.1.2 Variáveis Independentes

Neste trabalho, as variáveis independentes foram:

- a) tipo de cimento;
- b) tipo de aditivo;
- c) teor de aditivo.

Os tipos de cimento utilizados (CP II-F e CP I) se apresentam como fatores fundamentais, uma vez que este trabalho, entre outros pontos, objetiva observar qual a influência do fíler calcário presente no cimento industrializado. Desta forma, a matriz experimental se subdivide em uma ramificação contemplando o cimento industrializado (CP II-F) e em outra contemplando o cimento produzido a partir do mesmo clínquer, mesma gipsita (e mesma proporção de gipsita) para produzir um CP I, para enfim poder-se comparar a influência da inclusão do fíler no sistema.

Os três tipos de aditivos utilizados – um, de base PNS e dois de base PCE (PCE I e PCE II) - possuem diferentes funções, as quais irão influenciar o comportamento de cada sistema. O aditivo PNS é um aditivo polifuncional (de funções plastificantes e superplastificantes). Os aditivos PCE são aditivos superplastificantes, sendo que o aditivo PCE I, é um aditivo com função de abertura/espalhamento, contendo 75 % de cadeias policarboxilato-éster em sua composição, enquanto que o aditivo PCE II é um aditivo com função de manutenção, contendo em sua composição, 25 % de cadeias policarboxilato-éster.

Os teores de aditivos são fundamentais para o programa experimental, uma vez que é esta a variável determinante na diferenciação dos traços. As porcentagens adotadas, de 0,4 %, 0,6 %, 0,8 %, 1,5 % e 2,0 % são valores propostos pelos fabricantes como coerentes para o uso técnico-prático dos produtos.

As variáveis dependentes e independentes estão representadas de forma esquemática na Figura 15.

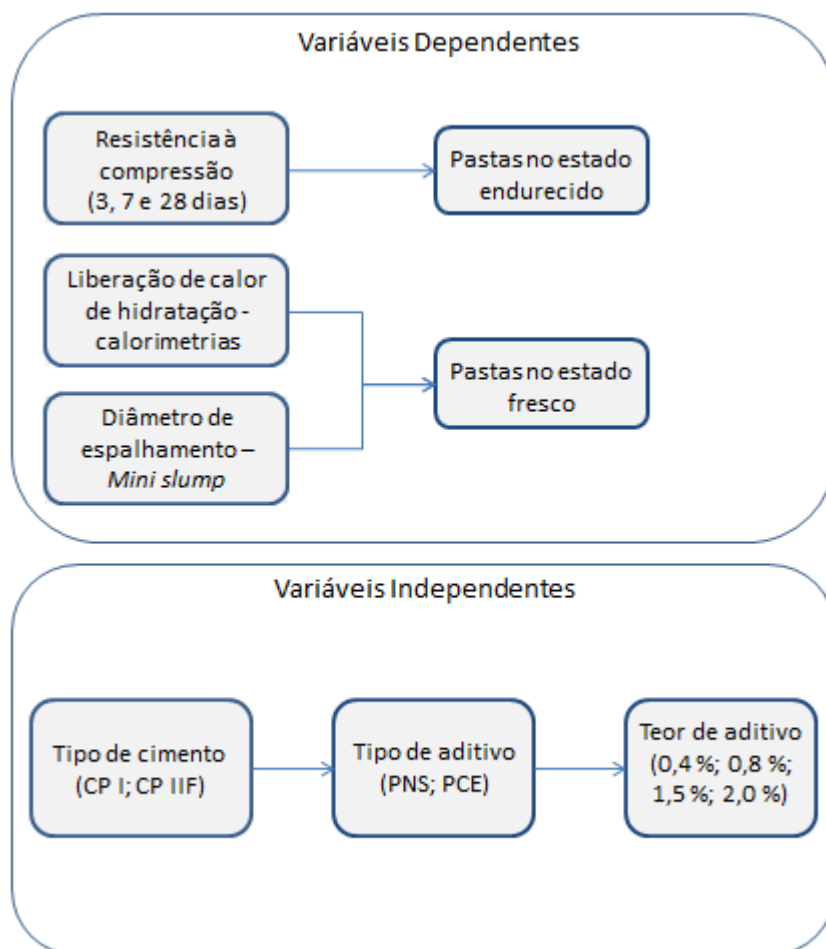


Figura 15: Variáveis dependentes e independentes.

A Figura 16 apresenta, de forma esquemática, a distribuição do programa experimental, contemplando as técnicas experimentais, os tipos de cimentos utilizados e os aditivos químicos com suas respectivas dosagens.

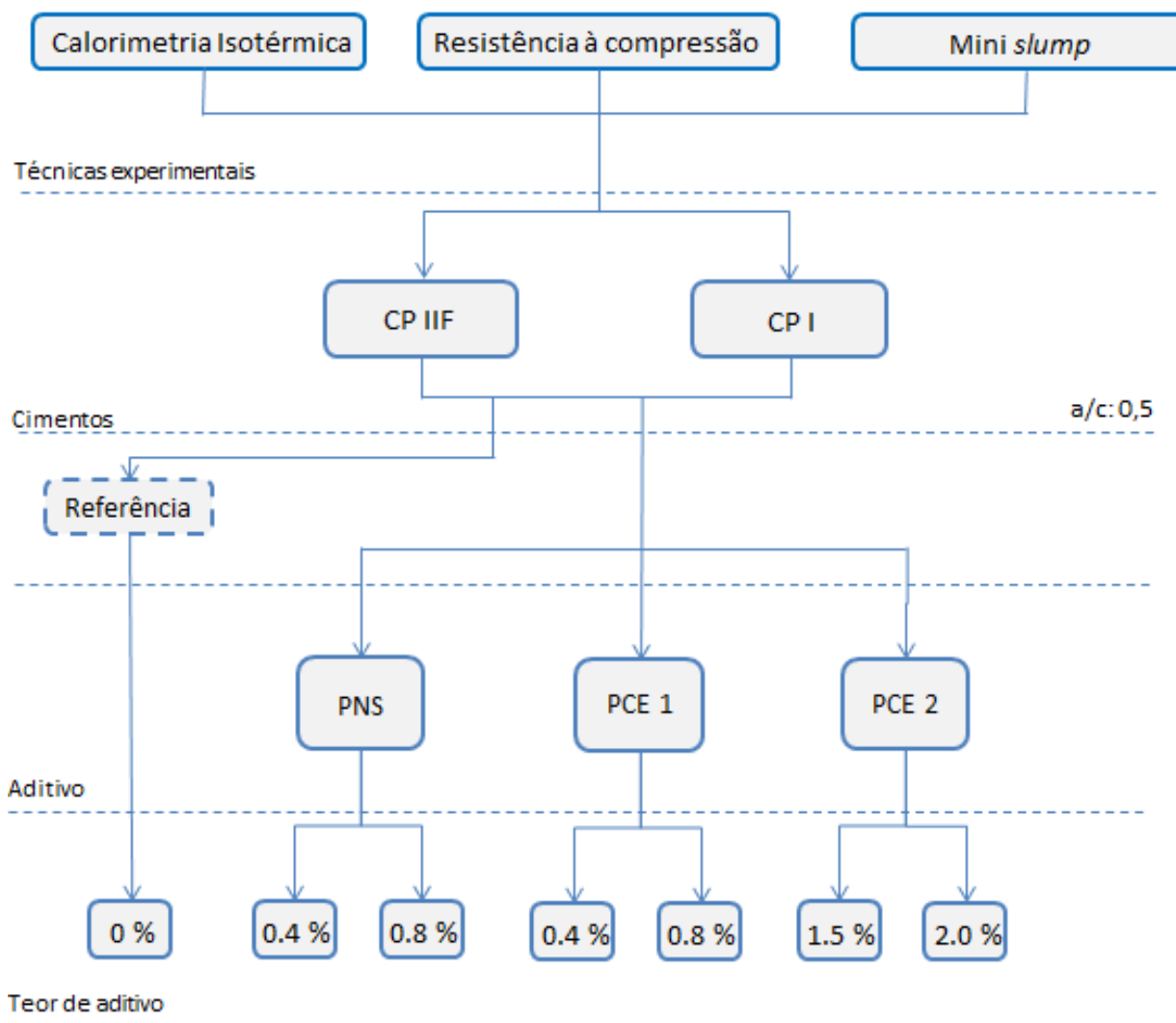


Figura 16: Representação esquemática da matriz experimental para ensaios de calorimetria isotérmica e resistência à compressão.

Nota: **a/c**: relação água/aglomerante; **CP IIF**: cimento Portland com presença de fíler calcário; **CP I**: cimento Portland comum; **PNS**: aditivo polifuncional de base polinaftaleno-sulfonatos; **PCE I**: aditivo superplastificante de base policarboxilato-éster com função de abertura; **PCE II**: aditivo superplastificante de base policarboxilato-éster com função de manutenção.

5.1 MATERIAIS UTILIZADOS

O cimento, clínquer e gipsita utilizados neste trabalho são provenientes de uma cimenteira situada na Tailândia. Os aditivos de base PNS e PCE são oriundos de uma indústria multinacional com filial no estado de São Paulo.

As caracterizações do cimento, clínquer, gipsita, e dos aditivos utilizados neste trabalho estão apresentadas nos itens a seguir.

5.1.1 Cimento

O cimento utilizado trata-se de um cimento Portland com adição de fíler calcário, como pode-se observar na Tabela 6, pela presença de material calcítico e dolomítico, através da análise Rietveld dos resultados de difração de raios-X do material.

Tabela 6: Análise quantitativa do CP II-F pelo método de Rietveld.

Compostos	Quantidade (%)
C ₃ S	64,6
C ₂ S	7,3
C ₃ A	7,1
C ₄ AF	10,2
CaO	0,6
Portlandita	0,7
Sulfato de Potássio	0,2
Gipsita	5,0
Bassanita	0,1
Calcita	3,4
Dolomita	0,7
ΣTotal	100

(fonte: Fornecedor (2016))

O cimento utilizado foi submetido à análise da distribuição granulométrica das partículas, utilizando-se um granulômetro à laser, modelo Cilas 1180, através o método de análise Mie,

com coeficiente de refração igual a 1.6. Os ensaios de granulometria foram conduzidos no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), situado na Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O diâmetro médio, bem como o diâmetro a 10 e 90 %, estão apresentados na Tabela 7. O aspecto do cimento Portland com presença de fíler calcário está ilustrado na Figura 17.

Tabela 7: Análise granulométrica do cimento via técnica de Mie.

Amostra	Diâmetro a 10 % (μm)	Diâmetro a 90 % (μm)	Diâmetro médio (μm)
C	3,47	34,87	16,66



Figura 17: Aspecto do cimento Portland com fíler calcário.

A determinação do diâmetro médio das partículas do cimento industrializado foi parte fundamental deste trabalho, uma vez que este valor norteou a moagem do clínquer e da gipsita puros para compor o cimento CP I. O objetivo principal, ao se compor o CP I, foi o de atingir a mesma ordem de grandeza do tamanho dos grãos, para que fosse possível comparar diretamente a cinética e o grau de hidratação dos sistemas contendo cimento industrializado (com fíler) e CP I (clínquer + gipsita).

5.1.2 Gipsita

A gipsita foi fornecida pela cimenteira em forma de sal cristalizado, conforme ilustrado na Figura 18a. Inicialmente, uma amostra do material cristalizado foi submetido à granulometria à laser, porém, o mesmo não pode ser mensurado, pois possuía diâmetro superior ao máximo aceito pelo instrumento. Sendo assim, iniciou-se o processo de moagem da gipsita, utilizando-se um moinho de bolas, localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), da mesma universidade. Fixou-se a quantidade de esferas cerâmicas (300g) e a massa de gipsita adicionada (150 g) e variou-se o tempo de moagem até atingir ordem de grandeza suficiente para compor o CP I. A Tabela 8 apresenta os resultados de moagem da gipsita.

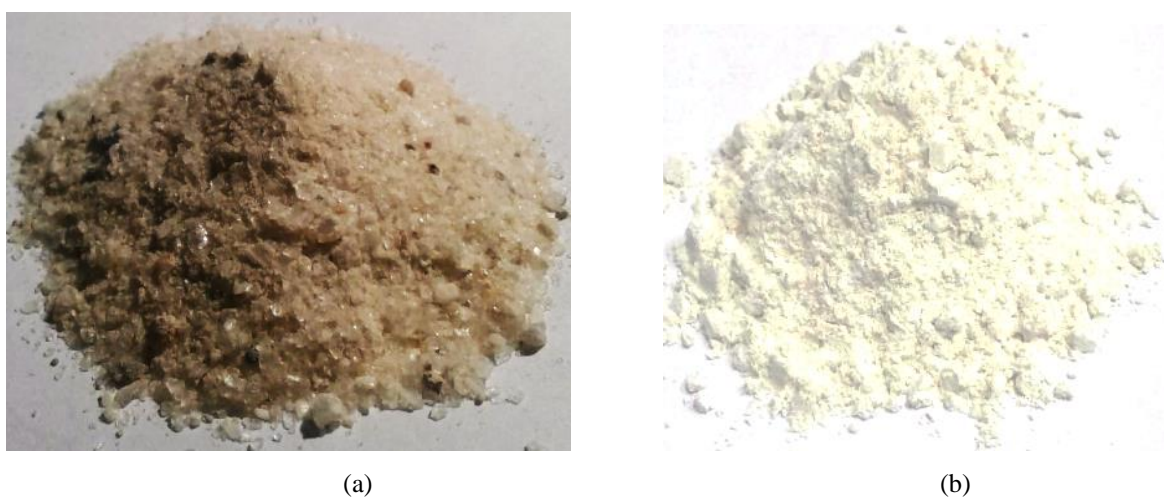


Figura 18: Aspecto da gipsita (a) pré e (b) pós moagem.

Tabela 8: Parâmetros e resultados de moagem de gipsita em moinho de bolas.

Amostra	Esferas cerâmicas (g)	Gipsita (g)	Tempo de moagem (min)	Diâmetro a 10 % (μm)	Diâmetro a 90 % (μm)	Diâmetro médio (μm)
G10	300	150	10	5,56	85,72	38,10
G20	300	150	20	4,62	72,57	31,67
G30	300	150	30	4,33	53,98	24,73

Uma vez atingido o diâmetro médio de 24,73 μm , correspondente ao tempo de moagem de 30 min, elencou-se este diâmetro para efetuar a composição do CP I.

5.1.3 Clínquer

Da mesma forma que a gipsita, o clínquer também foi fornecido pela cimenteira não moído. Para a moagem do clínquer, inicialmente conduziu-se moagens em moinhos de bolas, porém, verificou-se inviável este processo, uma vez que o tempo de moagem de 150 g de material para se atingir granulometrias próximas ao esperado foi de aproximadamente 48 horas. Sendo assim, optou-se por um moinho excêntrico de alta energia. Neste processo, fixou-se em 180 g a quantidade de clínquer adicionado à cuba de moagem, e variou-se o tempo de moagem, até atingir-se a granulometria desejada. A Tabela 9 apresenta os resultados de moagem do clínquer. A Figura 19 apresenta o aspecto do clínquer pré e pós moagem.



Figura 19: Aspecto do clínquer (a) pré e (b) pós moagem.

Table 9: Parâmetros e resultados da moagem do clínquer em moinho excêntrico.

Amostra	Clínquer (g)	Tempo de moagem (min)	Diâmetro a 10 % (μm)	Diâmetro a 90 % (μm)	Diâmetro médio (μm)
CP I30	180	30	4,08	32,05	15,65

Uma vez atingido o diâmetro médio de 15,65 μm , correspondente ao tempo de moagem de 30 min, elencou-se este diâmetro para efetuar a composição do CP I, compondo-se, o mesmo, conforme a Tabela 11.

5.1.4 Aditivos

Foram utilizados três tipos de aditivos neste trabalho – um, de base PNS e dois de base PCE (PCE I e PCE II) - com diferentes funções. O aditivo PNS é um aditivo polifuncional (de funções plastificantes e superplastificantes). Os aditivos PCE são aditivos superplastificantes, sendo que o aditivo PCE I, é um aditivo com função de abertura/espalhamento, contendo 75 % de cadeias policarboxilato-éster em sua composição, enquanto que o aditivo PCE II é um aditivo com função de manutenção, contendo em sua composição, 25 % de cadeias policarboxilato-éster.

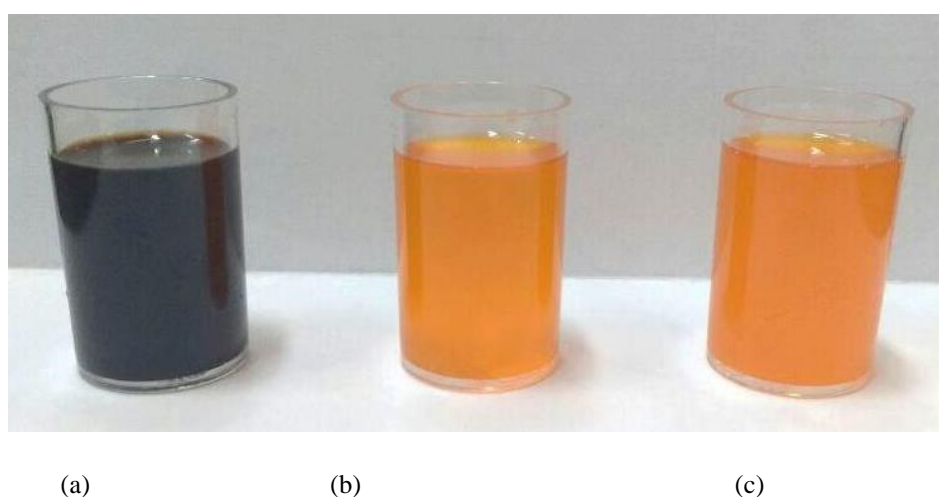


Figura 20: Os três aditivos utilizados neste trabalho: (a) PNS (b) PCE II (c) PCE I

As características dos aditivos utilizados estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10: Características dos aditivos.

Ensaio	PNS	PCE I	PCE II
Aparência	Líquido marrom escuro de baixa viscosidade	Líquido laranja de baixa viscosidade	Líquido laranja de baixa viscosidade
Teor de sólidos (%)	50 - 53	22,7	22,5
pH a 25 °C	8 - 11	4,07	4,87
Peso específico a 25 °C (g/cm³)	1,27 – 1,31	1,04	1,04
Cloretos (%)	-	0,0002	0,0002
Função	Polifuncional	Abertura	Manutenção

(fonte: Fornecedor)

5.1.5 Água

A água utilizada para a produção dos sistemas foi água deionizada.

5.2 COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS

Com o objetivo de estudar a influência do fíler calcário presente no cimento Portland com fíler (CP IIF), optou-se por compor, paralelamente, um cimento em laboratório, a partir da mistura do clínquer e da gipsita, para, então, estabelecer-se um estudo comparativo ao longo do trabalho. Tanto o clínquer, quanto a gipsita utilizados para compor o CP I, foram fornecidos pelo fabricante do cimento industrializado. O teor de gipsita presente no CP IIF foi determinado a partir do método de Rietveld a partir da difração de raios-X, conforme Tabela 6, equivalendo a 5 %.

Baseado nos resultados de granulometrias expostos nos itens 5.1.2 e 5.1.3, bem como na porcentagem de gipsita presente no CP IIF, produziu-se o CP I, correspondendo à mistura de clínquer e gipsita nas proporções indicadas na Tabela 11. O diâmetro médio final do CP I foi calculado por média ponderada.

Tabela 11: Composição do CP I com seu respectivo diâmetro médio.

Material	Massa (%)	Diâmetro médio (μm)
Clínquer	95	15,65
Gipsita	5	24,73
Clínquer + Gipsita (CP I)	100	16,11

A presença de água em todos os sistemas obedeceu à relação água/aglomerante igual a 0,5. A dosagem de aditivo incorporado foi calculada multiplicando-se o teor de aditivo indicado pela massa de material aglomerante. Após a pesagem da massa de aditivo, o mesmo foi misturado à água relativa ao traço para posterior mistura com a parcela seca.

5.3 TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS

Nos próximos itens serão descritos os métodos e os procedimentos experimentais utilizados para a condução do programa experimental.

5.3.1 Calorimetria de condução isotérmica

A técnica de calorimetria isotérmica fornece diretamente a taxa de energia produzida na reação de hidratação do cimento, sob condições de temperatura constante. O princípio de funcionamento do instrumento é por meio de um transdutor de fluxo de calor, que converte a diferença de temperatura em força eletromotriz, possibilitando o registro dos gradientes durante a realização do experimento. O equipamento possui 16 canais de leitura de sinais. Oito destes canais, alinhados com a identificação “B” (conforme Figura 22a), são destinados à inserção de ampolas vazias, com o intuito de medir as trocas de calor com o ambiente. As perdas de calor com o ambiente são subtraídas das leituras das amostras, de forma a se obter somente o calor de hidratação da amostra. Os outros oito canais, rotulados como “A”, são destinados à inserção das ampolas com as amostras.

Segundo a ASTM C 1679-09, os estudos em pastas são preferidos quando objetiva-se estudar a mecânica das reações exotérmicas, pois obtêm-se importantes picos para cada configuração particular de calorimetria. A Figura 21 ilustra a configuração típica da curva de calorimetria isotérmica de hidratação do cimento Portland, indicando os principais estágios de hidratação das principais fases.

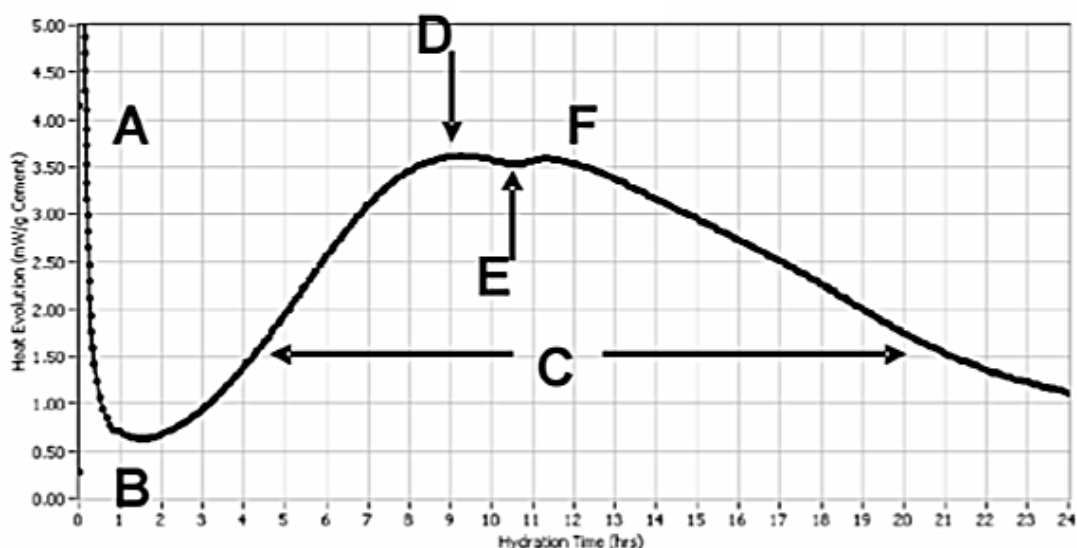


Figura 21: Curva típica de calorimetria isotérmica de hidratação do cimento Portland.

Nota: (A) liberação de calor inicial, devida à dissolução do cimento e inicia de hidratação; (B) período de dormência associado com baixíssimo calor de reação liberado, indicando hidratação controlada; (C) pico principal de hidratação, associado à reações de hidratação relacionadas ao tempo de pega e ao desenvolvimento de resistência mecânica, com seu máximo em (D); em (E), esgotamento do consumo de sulfatos, seguido de (F) acelerada hidratação de aluminatos de cálcio remanescentes.

(fonte: ASTM C 1679 (2009))

Os ensaios de calorimetria isotérmica foram executados em um calorímetro modelo TAMAir, TA *Instruments*, localizado no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC/NORIE), no departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

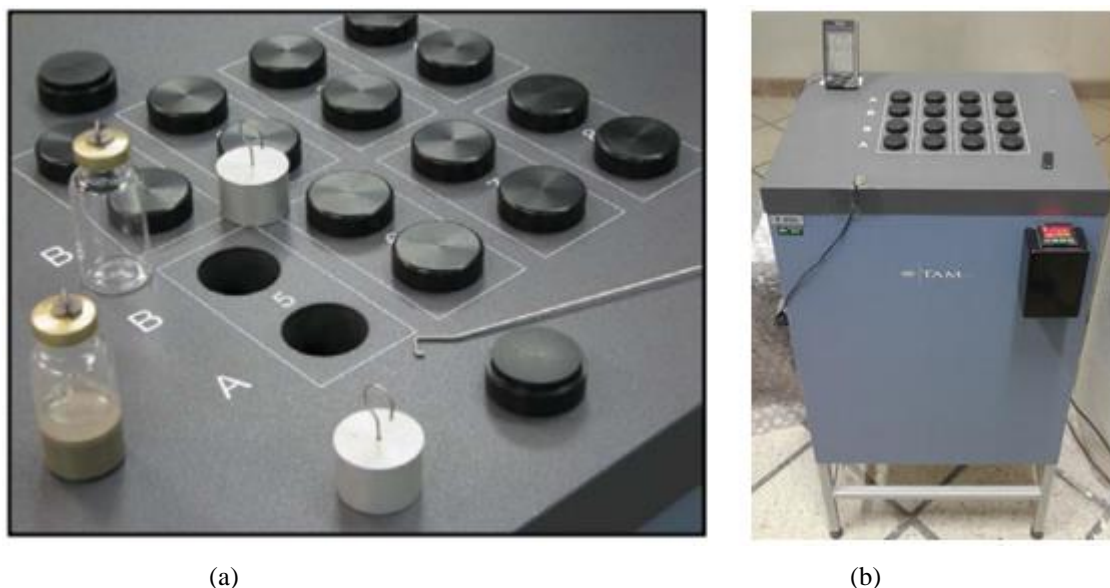


Figura 22: (a) e (b) Calorímetro TAM Air utilizado, com ampola de referência e amostra.

Os ensaios de calorimetria isotérmica foram divididos em dois momentos: o primeiro, contemplando CP IIF e aditivos; e o segundo, com CP I e aditivos. Em todos os ensaios, a temperatura de estabilização do equipamento foi de 25 °C, com tempo de estabilização superior a 48 h. Todos os materiais utilizados, bem como os instrumentos e acessórios para manipulação das ampolas, foram mantidos em sala climatizada, em temperatura de 25 °C +/- 1,5 °C, objetivando não haver desestabilização térmica dos sistemas no momento da mistura.

Cada amostra foi dosada com 2 g de material aglomerante – 2 g CP IIF, nos ensaios com cimento industrializado e 1,9 g de clínquer + 0,1 g de gipsita, nos ensaios com CP I.

As proporções de aditivos adicionadas nos sistemas estão ilustradas na Tabela 12. Com o auxílio de uma seringa com agulha, foram dosadas as quantidades de água (fixa em 1g para todos os sistemas) adicionadas com a quantidade de aditivo relativa a cada traço. A tabela 13 ilustra as quantidades de materiais presentes em cada sistema ensaiado.

Tabela 12: Proporções utilizadas nos sistemas ensaiados em calorimetria isotérmica.

Sistema	CP IIF (g)	Clínquer (g)	Gipsita (g)	Água (g)	Aditivo	Aditivo (%)	Aditivo (g)
RCP I	-	1,9	0,1	1,0	-	-	-
RCP IIF	2,0	-	-	1,0	-	-	-
PNS04CP I	-	1,9	0,1	1,0	PNS	0,4	0,008
PNS04CP IIF	2,0	-	-	1,0	PNS	0,4	0,008
PNS06CP IIF*	2,0	-	-	1,0	PNS	0,6	0,012
PNS08CP I	-	1,9	0,1	1,0	PNS	0,8	0,016
PNS08CP IIF	2,0	-	-	1,0	PNS	0,8	0,016
PI04CP I	-	1,9	0,1	1,0	PCE I	0,4	0,008
PI04CP IIF	2,0	-	-	1,0	PCE I	0,4	0,008
PI08CP I	-	1,9	0,1	1,0	PCE I	0,8	0,016
PI08CP IIF	2,0	-	-	1,0	PCE I	0,8	0,016
PII15CP I	-	1,9	0,1	1,0	PCE II	1,5	0,030
PII15CP IIF	2,0	-	-	1,0	PCE II	1,5	0,030
PII20CP I	-	1,9	0,1	1,0	PCE II	2,0	0,040
PII20CP IIF	2,0	-	-	1,0	PCE II	2,0	0,040

*Nota: o sistema PNS06CP IIF foi utilizado apenas para o ensaio de calorimetria isotérmica.

Nos sistemas baseados em CP I, a mistura anidra do clínquer com a gipsita foi feita manualmente no interior de cada ampola até que fosse obtida a homogeneização dos dois materiais. Este tempo foi estipulado em 5 minutos de agitação manual para cada amostra.

A adição dos líquidos (água + aditivos) e a mistura externa deram-se da seguinte maneira:

I - inserção dos líquidos, com o auxílio de uma seringa, dentro da ampola, já contendo os materiais aglomerantes;

II – mistura manual durante 2 minutos, com o auxílio de uma haste plástica em formato de “L”, em movimentos circulares, utilizando-se luva espessa, com o objetivo de não trocar calor das mãos do operador com o sistema em reação;

III- inserção das ampolas no equipamento, com o auxílio da haste ilustrada na Figura 22a.

Após a inserção das amostras no equipamento, acompanhou-se o desenvolvimento inicial das curvas de liberação de calor e, então, o ensaio seguiu-se ininterrupto durante 72 horas.

5.3.2 Ensaio de resistência à compressão uniaxial

A tensão de ruptura por compressão uniaxial é indicativa da resistência dos elementos quando submetidos a pressões de cargas. O ensaio é exigível para todas as utilizações possíveis de um elemento estrutural rochoso, natural ou artificialmente.

O equipamento utilizado para a condução do ensaio de resistência à compressão uniaxial foi uma prensa EMIC DL 20000, com célula de carga de 200 kN, precisão de 1 N, e passo de 0,5 mm/min.



Figura 23: Modelo da prensa utilizada nos ensaios de resistência à compressão.

Foram moldados 140 corpos de prova, correspondendo a 10 corpos de prova para cada um dos 14 traços. Os corpos de prova foram moldados em fôrmas acrílicas com arestas cúbicas de 2,0 x 2,0 x 2,0 cm, conforme Figura 24. O processo de mistura foi manual, sendo contabilizado o tempo de 2 minutos de mistura, a partir do contato dos líquidos (água + aditivos) com o cimento.



Figura 24: (a) Corpos de prova moldados para ensaio de resistência à compressão. Na imagem, moldagem dos traços PNS04CP I e PNS04CPIIF (parte superior da imagem) (b) Corpos de prova prontos para ensaio de compressão axial, após serem regularizados e medidos.

Após a moldagem, as fôrmas contendo os corpos de prova foram hermeticamente isoladas com plástico-filme, durante 18 horas. Após este período, atingida a resistência suficiente para o desmolde, os corpos de prova foram armazenados em água saturada com cal, em temperatura ambiente, até a idade de ruptura.

Previamente a cada ruptura, os corpos de prova foram lixados superficialmente, com lixa nº 100, com o intuito de regularizar rebarbas circundantes, e manter a planicidade das faces, de forma a reduzir as variabilidades associadas ao ensaio de ruptura. Após a regularização, as arestas dos corpos de prova foram medidas com paquímetro digital e, então, submetidos ao ensaio.

Os corpos de prova foram rompidos nas idades de 3, 7 e 28 dias a contar da data de moldagem. Nas primeiras duas idades, 3 e 7 dias, foram rompidos três corpos de prova para cada traço correspondente e, em 28 dias, foram rompidos quatro unidades por traço..

5.3.3 Mini slump

O ensaio de *slump* foi originalmente desenvolvido para a determinação da trabalhabilidade (ou consistência) de concretos no estado fresco. Este ensaio tem sido utilizado em muitos campos devido à sua simplicidade de operação e suficiente acurácia em seus resultados (GAO e FOURIER, 2015).

O ensaio consiste em preencher, cuidadosamente, um cilindro tronco-cônico com a mistura em questão e, então, retirar verticalmente o molde do cilindro em velocidade constante. O slump, então, fica definido como a diferença de altura entre o molde e a altura de material acumulado após estabilizar o seu escoamento.

Para Gao e Fourier (2015), uma forma alternativa de avaliação, utilizando o princípio do ensaio de *slump*, é mensurar o diâmetro final do material espalhado, podendo-se, então, estimar as forças de cisalhamento do escoamento. Esta forma de avaliação se torna útil para a verificação do desempenho de aditivos superplastificantes e redutores de água, uma vez que estes impactam diretamente no comportamento das tensões de cisalhamento presentes nas misturas, ao ocasionarem a repulsão de grãos minerais durante a hidratação do cimento.

Kantro, em 1980, desenvolve um método de avaliação de pastas de cimento Portland na presença de aditivos superplastificantes, com dimensões adequadas ao escopo do estudo com estes aditivos, propondo aparato com dimensão reduzida.

Segundo Monte (2003),

O método de mini abatimento foi desenvolvido por Kantro (1980) e adotado em pesquisas nacionais e internacionais para a determinação da consistência de pastas de cimento com aditivos superplastificantes.

Este método compreende o preenchimento de um molde tronco-cônico (Figura 25) com a mistura da pasta de cimento Portland e aditivo superplastificante, posicionada sobre uma placa de vidro centralizada sobre papel milimetrado graduado.

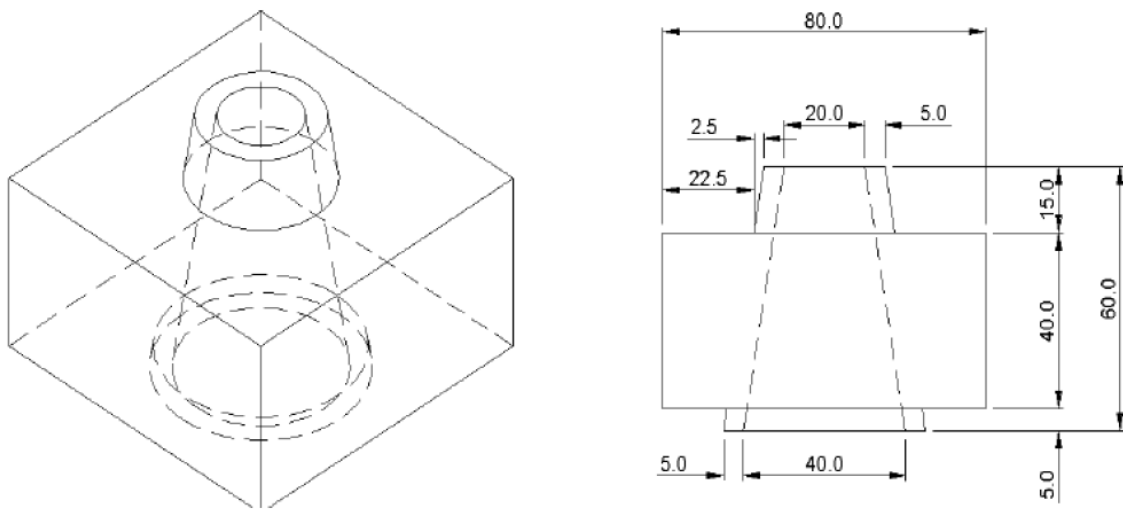


Figura 25: Minicone utilizado para o ensaio de mini abatimento.

(fonte: Monte (2003))

Após a elevação do minicone e consequente espalhamento da mistura, calcula-se a média de dois diâmetros medidos, obtendo-se, então, o espalhamento equivalente ao sistema avaliado. A Figura 26 ilustra a execução do ensaio de mini abatimento, sendo executado sobre uma chapa de vidro e auxílio de papel milimetrado.



Figura 26: Demonstração do ensaio de mini abatimento.

(fonte: Monte (2003))

Os ensaios foram conduzidos em uma câmara úmida, com temperatura controlada (23 ± 2 °C), com o intuito de não haver evaporação acelerada proveniente de condições externas. Todos os sistemas foram misturados manualmente durante 2 minutos, previamente a cada ensaio. Os sistemas ensaiados são os apresentados na Tabela 12.

6. RESULTADOS

A seguir são apresentados os resultados referentes aos ensaios de calorimetria isotérmica, resistência à compressão uniaxial e mini *slump*.

6.1 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA

As Figuras 27 e Figura 28 apresentam os fluxos de calor liberados e o calor acumulado de cada sistema, frente ao tipo de aditivo adicionado.

As análises dos resultados de calorimetria isotérmica indicam, de forma geral, a presença de dois picos principais. O primeiro, de maior intensidade, correspondente à dissolução das fases mais reativas do clínquer (C_3A e C_3S), e o segundo, referente à formação dos produtos de hidratação.

A Figura 27A, B e C ilustra a influência do tipo dos aditivos na cinética de hidratação dos sistemas baseados em CP IIF, enquanto que a Figura 28A, B e C ilustra a influência nos sistemas baseados em CPI. Observa-se que cada espécie de aditivo químico resultou em um padrão específico de calor liberado, quando comparado ao sistema referência associado (pasta sem aditivo, representada pelas curvas pretas).

Na Figura 27A, foi possível observar o deslocamento do pico de hidratação dos sistemas, em função da dosagem de PNS adicionado. O sistema de referência exibiu o pico de hidratação localizado em 8,1 h, enquanto que os sistemas com 0,4 %, 0,6 % e 0,8 % atingiram picos de hidratação em ~11,5 h, ~18 h e ~21 h, respectivamente, sendo possível atribuir a função de retardo da hidratação destes sistemas com o aumento do teor de aditivo. Em relação ao pico de dissolução, o sistema com dosagem 0,4 % de PNS apresentou o maior fluxo de calor, equivalente a 104 mW/g, seguido do sistema de referência, com 98 mW/g, e os sistemas com 0,8 % e 0,6 % de adição, liberaram 84 mW/g e 81 mW/g, respectivamente.

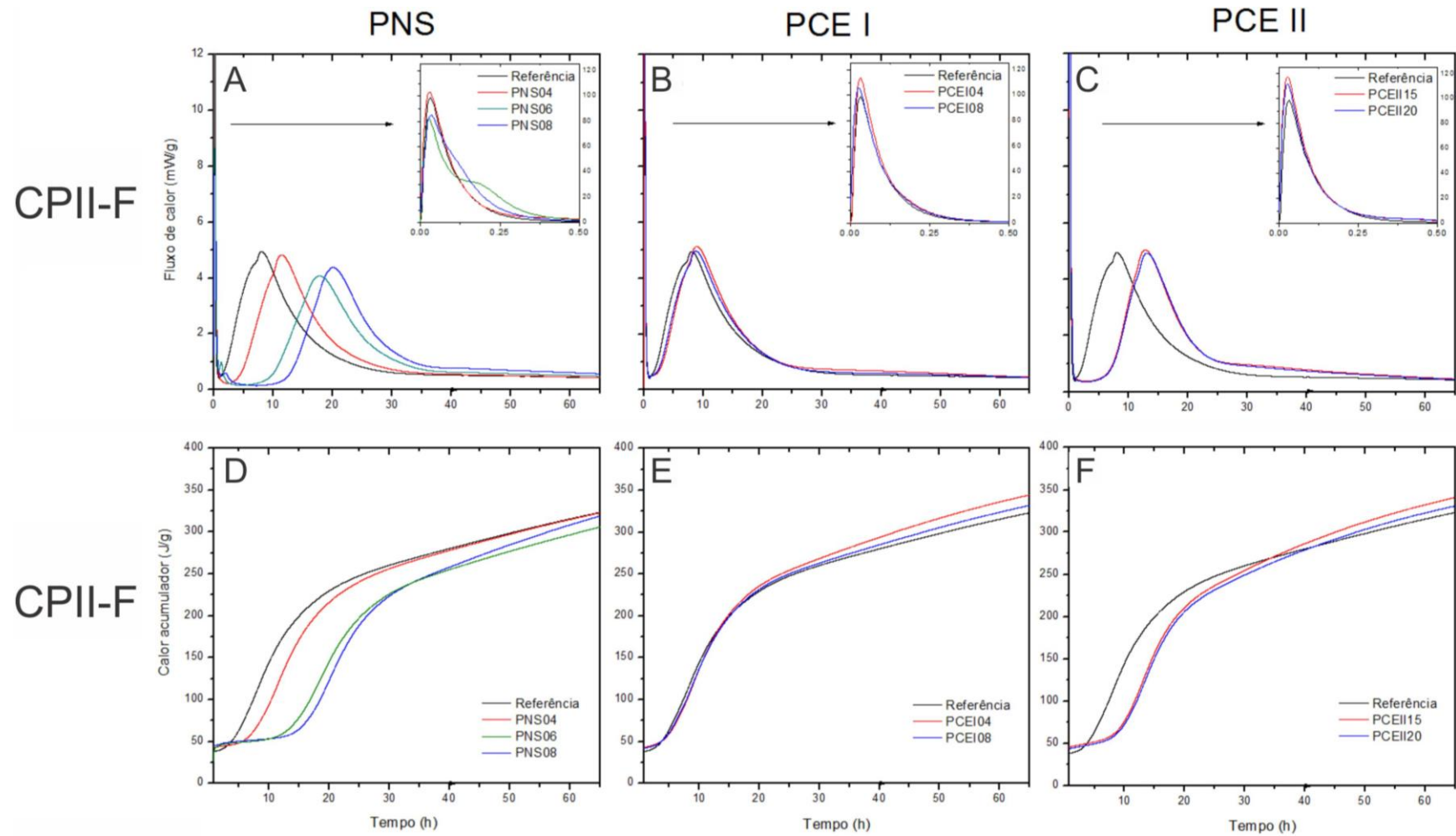


Figura 27: Fluxo de calor de sistemas baseados em cimento CP IIF com incorporação de (A) PNS, (B) PCE I e (C) PCE II. Calor acumulado de sistemas baseados em cimento CP IIF com incorporação de (D) PNS, (E) PCE I e (F) PCE II.

Na Figura 27B, observou-se o efeito da adição do PCE I em sistemas CP IIF. Em relação ao pico de dissolução, notou-se uma maior intensidade nos sistemas com a presença do aditivo, com fluxos de calor equivalentes a $\sim 113 \text{ mW/g}$, para 0,4 % e $105,45 \text{ mW/g}$ para 0,8 % de adição. Ambos valores superiores até 16 % em relação ao sistema de referência. Este aumento no fluxo de calor durante a fase de dissolução foi observado em todos os sistemas com adição de aditivo base policarboxilato-éster (PCE I e PCE II). Este efeito deveu-se à maior dispersão proporcionada pelo aditivo superplastificante nas primeiras horas da reação, proporcionando maior reatividade e evitando sítios de floculação (MEHTA; MONTEIRO, 2014). O segundo pico de hidratação foi observado aproximadamente em 9 h para ambos sistemas (0,4 % e 0,8 %, de PCE I). Estes picos não sofreram deslocamento significativo em relação ao sistema de referência.

O gráfico da Figura 27C apresenta os resultados da adição do PCE II nos sistemas baseados em CP IIF. Em relação ao período de dissolução, observou-se o maior fluxo de calor liberado para o sistema com 0,4 % do aditivo, equivalente a 117 mW/g , seguido do sistema com 0,8 %, equivalente a 111 mW/g . Ambos valores superiores até 19 % ao sistema de referência. Novamente, efeito causado pela dispersão do aditivo superplastificante e consequente aumento na hidratação dos compostos presentes no clínquer. Em relação aos picos de hidratação, observou-se deslocamento de $\sim 5 \text{ h}$ para as duas dosagens, em comparação ao sistema de referência, atribuído ao retardo da hidratação destes sistemas.

Avaliando o calor total liberado dos sistemas (Figura 27D, E e F) no tempo final de 65 h, as diferenças nos valores são menores que 12 %, frente à referência ($\sim 317 \text{ J/g}$). Porém, a idades próximas a 13 h, nos sistemas com PNS, o calor acumulado do sistema de referência foi de 190 J/g , enquanto que o calor acumulado do sistema com 0,8 % foi de 57 J/g , valor 70 % inferior. Para as outras dosagens, observou-se efeito semelhante, obtendo-se para o mesmo período de 13 h, calor acumulado de 61 J/g e 148 J/g , para os sistemas com 0,6 % e 0,4 %, valores 68 % e 22 % inferiores, respectivamente. Para o caso com PCE I, não foram observadas mudanças significativas no calor total liberado. Já, para os sistemas com incorporação de PCE II, houve um menor grau de hidratação nas primeiras 35 h, devido ao retardo previamente identificado no fluxo de calor, ilustrado na Figura 27C. Observou-se deslocamento na curva de calor acumulado. Para o período de 10 h, o calor acumulado do sistema de referência foi de 153 J/g enquanto que o calor acumulado de ambos sistemas, com 1,5 % e 2,0 % de PCE II, foi de 53 J/g , valor 65 % inferior.

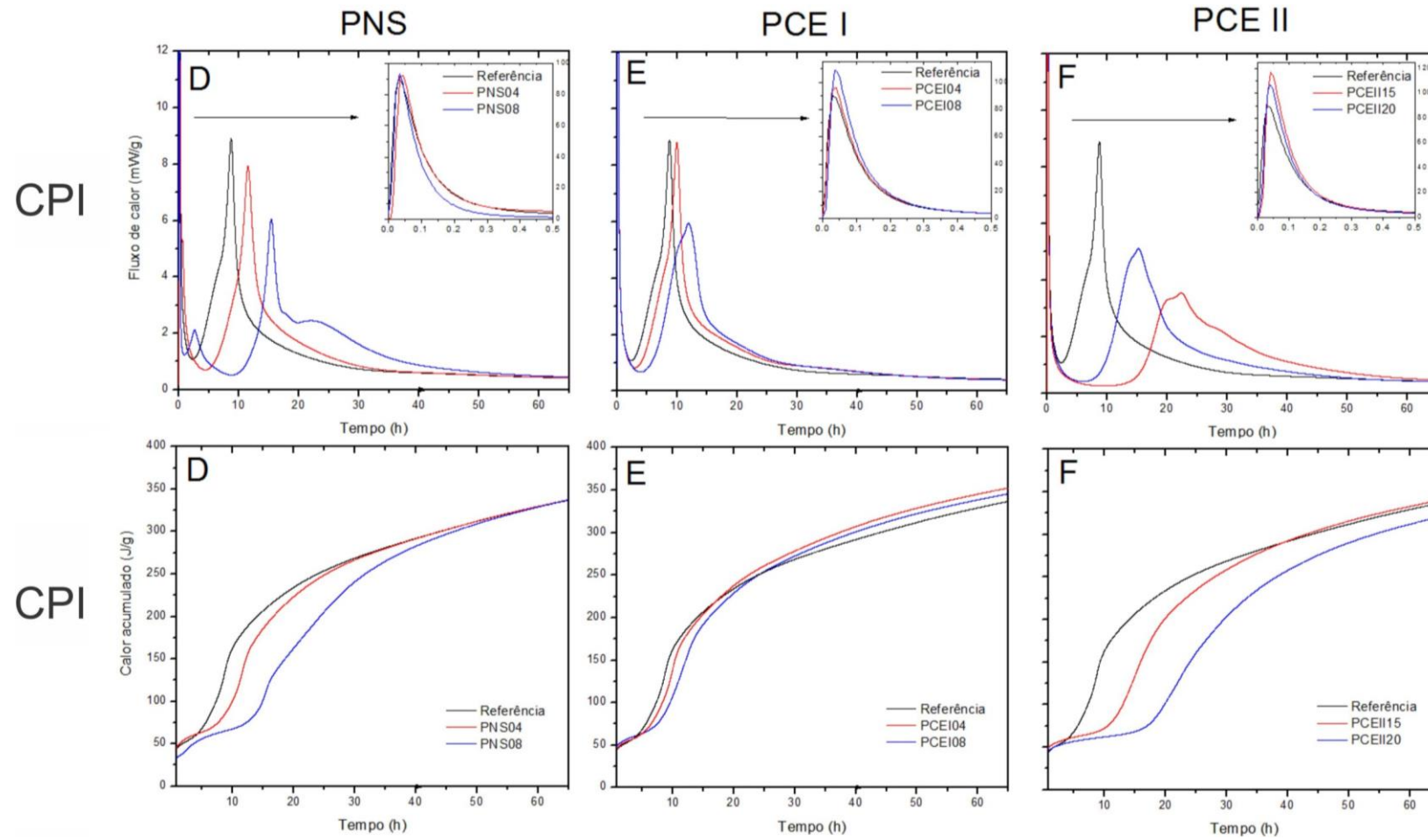


Figura 28: Fluxo de calor de sistemas baseados em cimento CP I com incorporação de (A) PNS, (B) PCE I e (C) PCE II. Calor acumulado de sistemas baseados em cimento CP I com incorporação de (D) PNS, (E) PCE I e (F) PCE II.

Os sistemas baseados em CPI com adição de PNS estão apresentados na Figura 28A. Nesses sistemas, não houve diferença significativa no fluxo de calor relativo ao pico de dissolução (com um máximo de 93 mW/g). Os picos referentes à hidratação dos sistemas na Figura 28A ocorreram em ~9 h, ~11 h e 15 h, respectivamente para os sistemas de referência, 0,4 % e 0,8 %. Ainda, observa-se o diferente comportamento do pico de hidratação entre a Figura 27A e a Figura 28A, devido à influência do fíler calcário na reação de hidratação. No caso do sistema CPI com 0,8 % de PNS, é possível identificar claramente uma elevação secundária após o pico de hidratação, localizado a ~25 h, referente à conversão de etringita em monossulfato (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Isto permite identificar que o aditivo teve um efeito na hidratação do C₃A e na cinética de hidratação de seus produtos formados. Nota-se, também, em ~2,5 h, a formação de um pico intermediário, porém, para a elucidação de seu significado, faz-se necessário ensaios complementares de caracterização, como difração de raios-X referente à essa fase de reação, por exemplo. Esperava-se um incremento na intensidade do pico de hidratação por efeito de incorporação de fíler calcário, tal como é reportado amplamente na literatura (MEHTA; MONTEIRO, 2014. Pera *et al*, 1999), porém este não foi observado no presente estudo. Isto pode ser atribuído ao fato de o fíler calcário apresentar uma distribuição granulométrica maior comparado ao clínquer, e, desta forma, o efeito de nucleação não ocorreu.

Já, com a incorporação de PCE I nos sistemas baseados em CPI (Figura 28B), observou-se o maior fluxo de calor liberado para o sistema com 0,8 % do aditivo, equivalente a 110 mW/g, seguido do sistema com 0,4 %, equivalente a 96 mW/g. Ambos os valores superiores ao sistema de referência, equivalente a 90 mW/g. Os picos referentes à hidratação dos sistemas ocorreram em ~9 h, ~10 h e ~12 h, respectivamente para os sistemas de referência, 0,4 % e 0,8 %. Notou-se a redução da intensidade no pico de hidratação do sistema com 0,8 % de PCE I em relação aos outros sistemas do mesmo gráfico.

A adição de PCE II em sistemas baseados em CPI é apresentada na Figura 28C. Em relação à dissolução, observou-se o maior fluxo de calor liberado para o sistema com 1,5 % do aditivo, equivalente a 117 mW/g, seguido do sistema com 2,0 %, equivalente a 106 mW/g. Os picos referentes à hidratação dos sistemas ocorreram em ~9 h, ~15 h e ~21 h, respectivamente para os sistemas de referência, 1,5 % e 2,0 %. Notou-se uma progressiva redução do fluxo de calor no pico de hidratação entre o sistema de referência, o sistema com 1,5 % e o sistema com 2,0 %. Observando o fluxo de calor durante a fase de dissolução, nota-

se que o sistema que mais liberou calor na fase de dissolução, foi o que sofreu a maior atenuação durante a fase de hidratação, seguido do sistema intermediário, e, então do sistema de referência.

Em relação aos sistemas baseados em CPI, observou-se deslocamento na curva de calor acumulado para os sistemas baseados em PNS, para as duas dosagens ensaiadas (Figura 28D). Para o período de 10 h, o calor acumulado do sistema referência foi de 180 J/g enquanto que o calor acumulado do sistema com 0,8 % de PNS foi de 65 J/g, e do sistema com 0,4 % de PNS, 90 J/g. Valores 64 % e 50 % inferiores, respectivamente. A adição de PCE I aos sistemas baseados em CPI (Figura 28E) ocasionou ligeiro deslocamento da curva de calor acumulado para as dosagens de 0,4 % e 0,8 % do aditivo até o tempo de hidratação de 20 h. Após este período, os sistemas com presença de aditivo passaram a liberar maior quantidade de calor acumulado, atingindo aumento de até 6 % em relação ao sistema de referência. Os sistemas baseados em CPI com adição de PCE II (Figura 28F) apresentaram considerável deslocamento da curva de calor acumulado. Para o período de 15 h, o calor acumulado do sistema de referência foi de 211 J/g enquanto que o calor acumulado do sistema com 1,5 % de PCE II foi de 146 J/g, e, do sistema com 2,0 % de PCE II, 69 J/g. Valores 31 % e 67 % inferiores, respectivamente.

De forma geral, observa-se diferentes comportamentos para cada um dos tipos de aditivos analisados. Deslocamentos dos picos de hidratação, em função da dosagem de aditivo, são observados em sistemas com presença de PNS e não presentes nos casos com PCE I e PCE II. A incorporação do aditivo PCE I acaba por não afetar de forma significativa as cinéticas de hidratação dos sistemas baseados em CP IIF, porém parece interferir na formação das fases dos sistemas baseados em CPI, uma vez que o aspecto da curva de hidratação é modificado. Já, os sistemas com PCE II incorporado, apresentaram retardo no desenvolvimento do pico de hidratação em ambos os casos avaliados (CP IIF e CPI).

6.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO UNIAXIAL

O rompimento dos corpos de prova para todos os sistemas analisados foi realizado em 3, 7 e 28 dias após a data de moldagem. Os resultados de resistência à compressão estão apresentados na Figura 29.

Os dados brutos referentes ao ensaio de resistência à compressão uniaxial estão presentes no Anexo B. Objetivando-se o tratamento de dados expúrios, foram desconsiderados valores absolutos de resistência à compressão que estiveram enquadrados fora da margem de 1,5 desvios padrões para mais ou para menos. A Figura 29A expressa o efeito do aditivo PNS nos sistemas baseados em CP IIF. É possível observar ganho na resistência de 24 % ao longo do tempo para o sistema com adição de 0,8 % do aditivo, o qual atingiu, em 28 dias, 46 MPa. Para o sistema com 0,4 % de PNS foi observada redução de 42 % na resistência, quando comparado ao sistema de referência, o qual atingiu resistência equivalente a 35 MPa, aos 28 dias. As Figuras 29B, C, ilustram o efeito dos aditivos PCE I e PCE II nos sistemas baseados em CP IIF. A inserção de PCE I conferiu aumento de 18 % na resistência para a adição de 0,8 % aos 28 dias, atingindo-se 42 MPa, enquanto que, para o sistema com 0,4 % de adição, não foram observadas mudanças significativas na resistência aos 28 dias, em relação ao sistema de referência. A inserção do aditivo PCE II contribuiu de forma mais significativa na dispersão e hidratação dos sistemas, quando comparado aos com PCE I. Observa-se aumento de 17 % e 36 % na resistência à compressão para os sistemas com adição de 1,5 % e 2,0 % de aditivo, atingindo-se 41 MPa e 54 MPa, respectivamente.

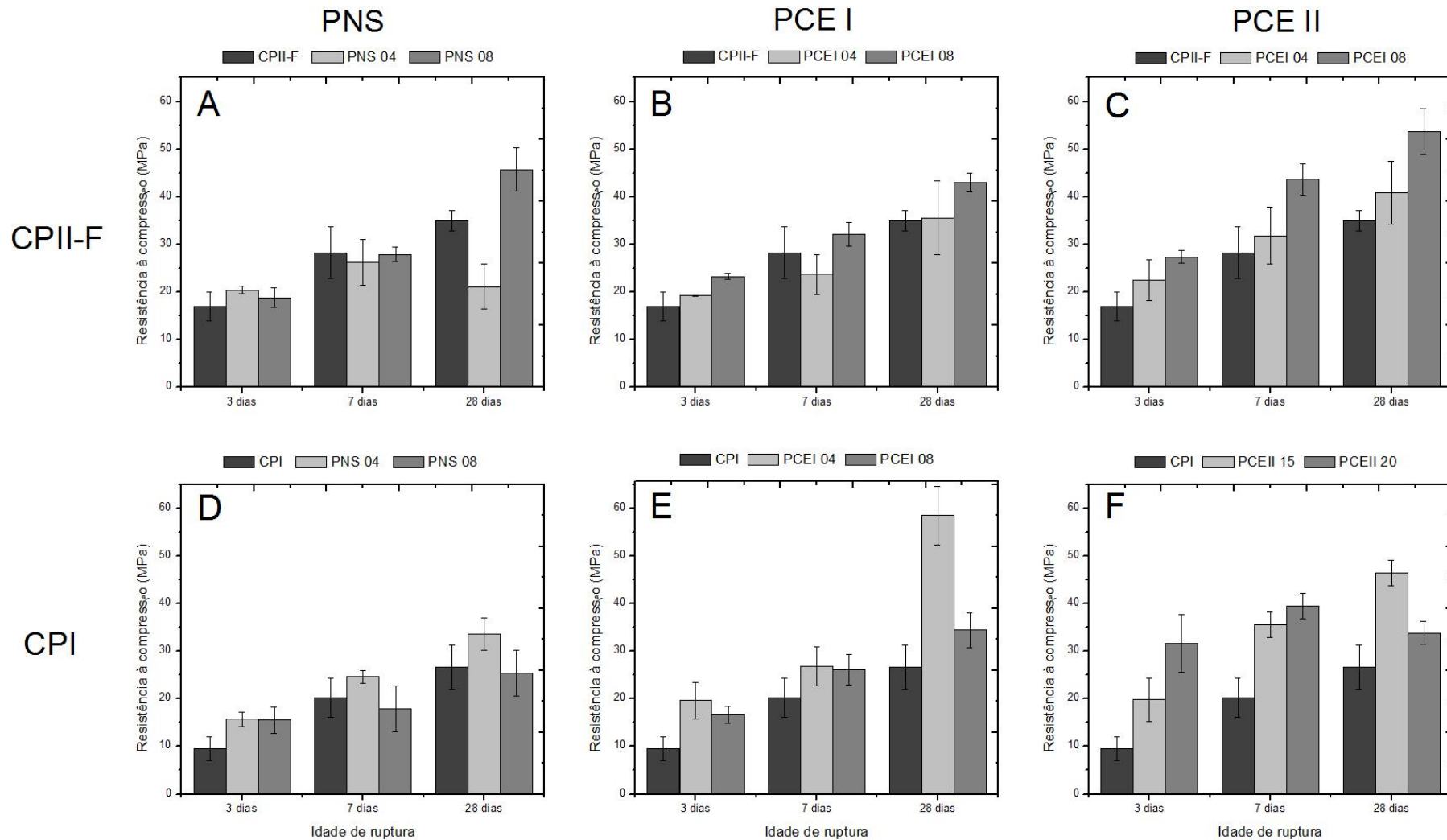


Figura 29: Resistência à compressão uniaxial de sistemas baseados em cimento CP IIF com incorporação de (A) PNS, (B) PCE I e (C) PCE II. Resistência à compressão uniaxial de sistemas baseados em cimento CP I com incorporação de (D) PNS, (E) PCE I e (F) PCE II.

Os efeitos dos aditivos PNS, PCE I e PCE II nos sistemas baseados em CPI estão ilustrados nas Figuras 29D, E e F. Para o aditivo PNS, a inserção de 0,4 % do mesmo, resultou em ganho de 20 % na resistência mecânica aos 28 dias, atingindo-se o valor de 34 MPa, enquanto que teor de incorporação no sistema de 0,8 %, não apresentou diferenças significativas em relação ao sistema de referência, o qual atingiu ~27 MPa, aos 28 dias. Conforme ilustrado na Figura 29E, a inserção do aditivo PCE I na proporção de 0,4 % conferiu o maior ganho de resistência à compressão entre todos os sistemas estudados neste trabalho, atingindo-se ~59 MPa, em 28 dias, valor 118 % superior ao sistema de referência. Para o sistema com 0,8 % de PCE I, o aumento atingindo foi de 20 %, também aos 28 dias. Na Figura 29F, observa-se o desenvolvimento na resistência à compressão proporcionados pela inserção do aditivo PCE II. Em todas as idades, os sistemas com a presença do aditivo apresentaram maiores resistências, sendo este aumento de 43 % (~47 MPa) para o sistema com 1,5 %, e de 22 % (~34 MPa) para o sistema com 2,0 % de incorporação do PCE II.

De maneira geral, percebe-se que a presença de fíler calcário contribuiu com o ganho de resistência à compressão dos sistemas baseados em CP IIF. Tal aumento deve-se, possivelmente, ao efeito de nucleação proporcionado pela presença do fíler.

6.3 MINI *SLUMP*

Os ensaios de espalhamento e perda de abatimento foram realizados em duas datas distintas. Os fatores externos, como temperatura e umidade relativa, bem como os resultados de espalhamento, estão apresentados na Tabela 13 e na Figura 30.

Tabela 13: Ensaio de espalhamento para sistemas baseados em CP IIF e CPI.

	Traço	T (°C)	U (%)	Φ_1 (mm)	Φ_2 (mm)	Φ_3 (mm)	$\Phi_{\text{Médio}}$ (mm)
CP IIF	Referência	24.7	91	70.9	69.1	74.2	71.4
	PNS 04	24.7	91	125.4	123.2	121.8	123.5
	PNS 08	24.7	91	144.7	144.3	141.8	143.6
	PCEI 04	25.0	90	155.4	157.2	157.8	156.8
	PCEI 08	24.7	91	223.0	214.0	232.0	223.0
	PCEII 15	25.0	90	203.0	199.0	204.0	202.0
	PCEII 20	24.7	91	208.0	216.0	214.0	212.7
CPI	Referência	24.7	91	165.2	166.6	166.8	166.2
	PNS 04	24.7	91	194.8	192.9	191.3	193.0
	PNS 08	25.0	90	211.0	222.0	212.0	215.0
	PCEI 04	25.0	90	216.0	244.0	243.0	234.3
	PCEI 08	25.0	90	210.0	266.0	242.0	239.3
	PCEII 15	25.0	90	197.0	228.0	234.0	219.7
	PCEII 20	25.0	90	265.0	229.0	255.0	249.7

A Figura 30 apresenta os resultados de espalhamento para os sistemas baseados em CPI e CP IIF, com adição dos três tipos de aditivos PNS, PCE I e PCE II. Observou-se aumento de 133 % no espalhamento entre os sistemas de referência baseados em CP IIF e CP I, correspondendo a 71.4 mm e 166.2 mm respectivamente. Conforme esperado, a presença dos aditivos nos sistemas aumentou o espalhamento para todos os casos avaliados.

Os resultados indicam maior eficiência no espalhamento, quando adicionado aditivos, para os sistemas baseados em cimento CP IIF. Para o traço PCEI 08 – maior dosagem do aditivo de abertura – o aumento no diâmetro médio equivalente foi equivalente a 212 % (223,0 mm). Já, para o sistema PCEII 20 – superplastificante de manutenção - este aumento foi equivalente a 198 % (212,7 mm). O efeito do aditivo PNS – polifuncional - no espalhamento dos sistemas

baseados em CP IIF foi mais brando em comparação aos sistemas com incorporação de aditivos PCE. Para o sistema PNS 04, o aumento foi de 73 %, enquanto que para o PNS 08, este aumento correspondeu a 101 %.

Para os sistemas baseados em CP I com incorporação de PNS, observou-se aumento de 16 % e 29 %, para as dosagens de 0,4 % e 0,8 %, respectivamente. Em relação aos sistemas baseados em PCE's, a maior incorporação de PCE I, equivalente a 0,8 %, apresentou aumento de 44 % (239,3 mm), enquanto que a incorporação de 2,0 % de PCE II apresentou o maior ganho em relação aos sistemas baseados em CP I, equivalente a 50 % (249,7 mm). Em relação aos sistemas baseados em cimento CP I, nota-se que mesmo o maior aumento no espalhamento, de 50 % (PCEII 20), foi inferior ao menor ganho apresentado nos sistemas baseados em CP IIF, de 73 % (PNS 04).

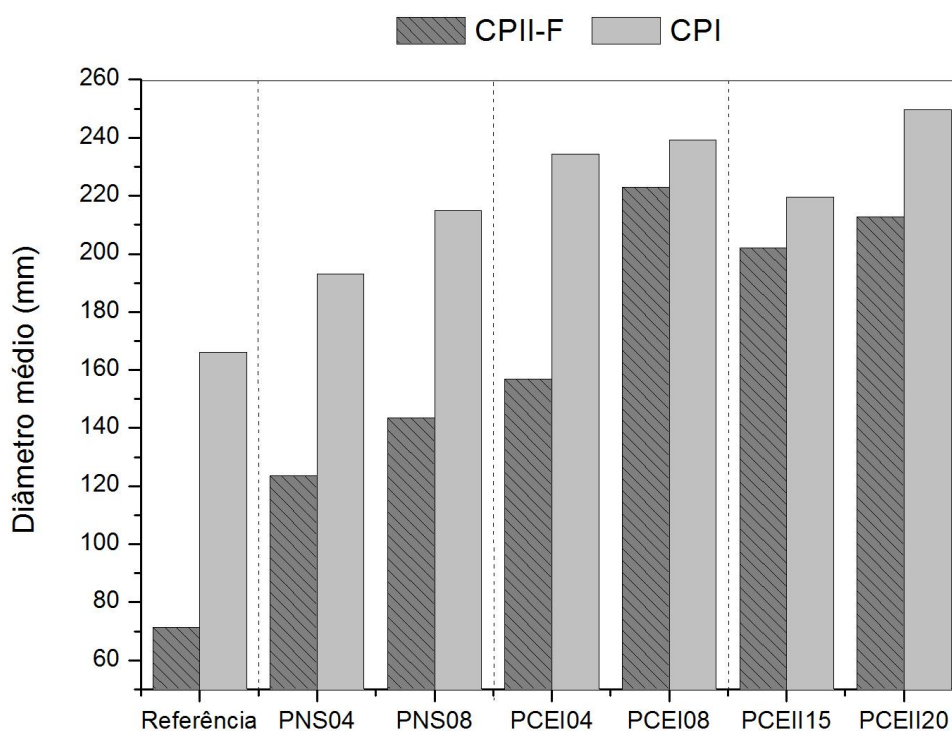


Figura 30: Resultados de espalhamento inicial para os diferentes aditivos químicos incorporados.

Como pôde-se observar na Figura 31, houve ganho no espalhamento dos sistemas baseados em CP IIF, quando da adição dos aditivos PNS e PCE I. A perda de abatimento foi maior para o sistema com adição de PNS, o qual apresentou, no tempo inicial, espalhamento de 123 mm, e, em 90 min, espalhamento de 72 mm, redução equivalente a 42 %. Para o caso do sistema com PCE I, o espalhamento inicial foi de 156 mm, no tempo inicial e, em 90 min, 119 mm. Redução equivalente a 24 %. Observa-se que o aditivo PCE I apresentou melhor manutenção no abatimento, em comparação ao aditivo PNS.

O sistema baseado em CP IIF com adição de PCE II não pôde ser computado neste trabalho pois apresentou exsudação e segregação durante o ensaio de manutenção do abatimento, impossibilitando a exposição dos resultados com acurácia.

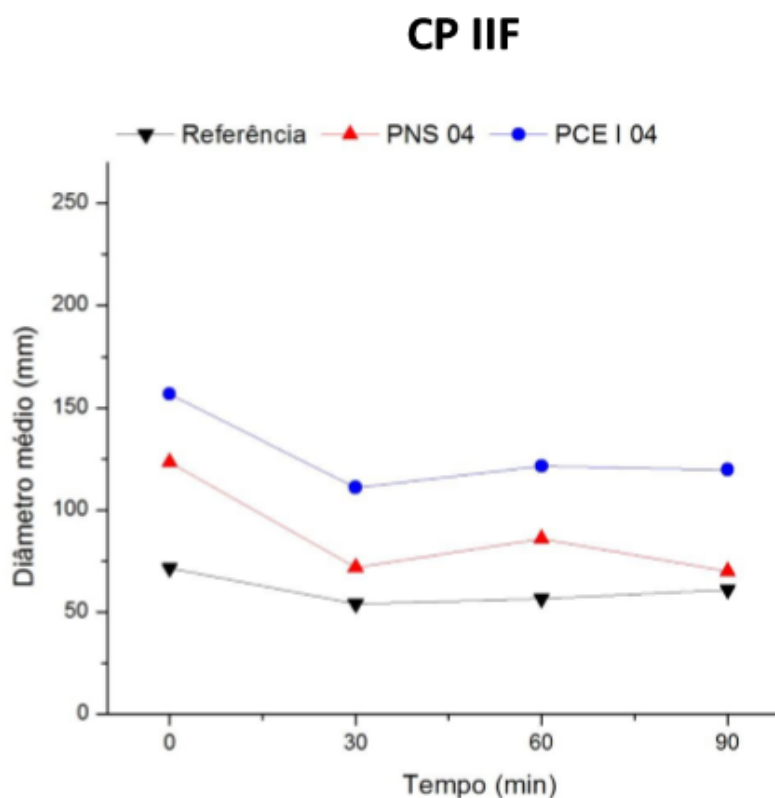


Figura 31: Perda de abatimento dos sistemas baseados em cimento CP IIF.

A Figura 32 apresenta os resultados de perda de abatimento dos sistemas baseados em CPI. O aditivo PCE I foi o que apresentou maior espalhamento ao longo do tempo, com 235 mm

no tempo zero e, 185 mm, em 90 min, com perda de abatimento de 21 %. Os aditivos PNS e PCE II apresentaram perdas de abatimento de 23 % e 16 %, respectivamente; valores, estes, relativos ao espalhamento de 193 mm, no tempo inicial, e 149 mm em 90 min, para o PNS e 218 mm, no tempo zero e 184 mm, em 90 min, para o PCE II.

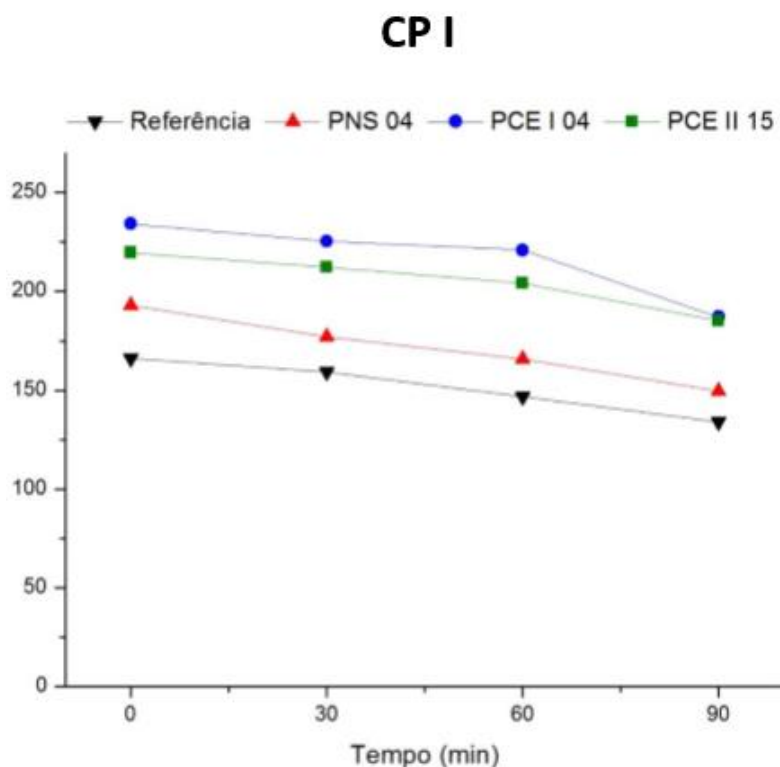


Figura 32: Perda de abatimento dos sistemas baseados em cimento CPI.

Comparando-se a Figura 31 e Figura 32, observa-se que os espalhamentos absolutos nos sistemas baseados em CPI foram maiores do que aqueles baseados em sistemas com CP IIF. Em relação à manutenção, os sistemas baseados em CPI apresentaram menores perdas de abatimento, com 16 %, 21 % e 23 %, quando comparados aos sistemas baseados em CP IIF, com 24 % e 42 %.

7. CONCLUSÃO

O objetivo principal deste trabalho foi a avaliação da hidratação, resistência à compressão e espalhamento de pastas de cimento Portland, com e sem a adição de fíler calcário, frente a adição de três diferentes aditivos superplastificantes, de bases polisulfonatos e policarboxilatos-éster. As técnicas experimentais utilizadas para a avaliação dos sistemas foram calorimetria isotérmica de condução, ensaio de resistência à compressão uniaxial e mini *slump*. Definiu-se uma matriz experimental com 14 traços, os quais contemplaram a utilização de dois tipos distintos de cimento (um com fíler calcário e, outro, sem), três tipos de aditivos químicos e duas dosagens correspondentes à cada tipo de aditivo.

Foi possível concluir que a incorporação de aditivos de base naftaleno-sulfonatos e policarboxilatos-éster nos sistemas baseados em cimento CPI e CP IIF, retardaram o desenvolvimento do pico de hidratação para os sistemas com adição de PNS e PCE II para todas as dosagens testadas, alcançando-se retardo máximo de ~12 h para o sistema com 0,8 % de aditivo PNS incorporado. Ainda, para os sistemas baseados em CPI, observou-se atenuação na intensidade do pico de hidratação, para todas as dosagens e tipos de aditivos incorporados. No que se refere ao calor total acumulado dos sistemas, não foram observadas diferenças significativas, sendo a atenuação de 6 % do calor total acumulado do sistema com CPI e 0,4 % de PCEI incorporado, a mais representativa.

Em relação ao desenvolvimento de resistência mecânica à compressão, os três tipos de aditivos incorporados influenciaram o ganho de resistência de todos os sistemas analisados. Para o caso de cimento CPI com adição de um de policarboxilato-éster, em teor de 0,4 %, foi atingida resistência 118 % superior ao sistema de referência, aos 28 dias, alcançando-se o máximo de 59 MPa. Ainda, para sistema baseado em cimento Portland CP IIF, observou-se que para o aditivo de base naftalenosulfonatos, o teor de 0,4 % ocasionou diminuição de 42 % na resistência à compressão aos 28 dias, alcançando 21 MPa, enquanto que a incorporação de 0,8 % do mesmo aditivo resultou em ganho de 22 % de resistência, correspondente a 35 MPa. Observou-se, também, de forma geral, ganho de resistência nos sistemas com presença

de fíler calcário, em comparação àqueles baseados em CP I, resultado provavelmente associado ao efeito de nucleação das partículas de fíler calcário durante a hidratação do clínquer.

Em relação ao espalhamento e à perda de abatimento dos sistemas, os resultados indicaram aumento no espalhamento para todos os sistemas com incorporação de aditivo. Ainda, foi observada maior eficiência no espalhamento para os sistemas baseados em cimento CP IIF, o qual apresentou diferença de 133 % de espalhamento para o sistema de referência, em relação ao sistema baseado em CP I. Para o traço CP II F, com 0,8 % de PCE I – maior dosagem do aditivo de abertura – o aumento no diâmetro médio equivalente foi equivalente a 212 % (223,0 mm). Já, para o sistema PCEII 20 – superplastificante de manutenção - este aumento foi equivalente a 198 % (212,7 mm). Em relação aos sistemas baseados em CP I, a maior incorporação de PCE I, equivalente a 0,8 %, apresentou aumento de 44 % (239,3 mm), enquanto que a incorporação de 2,0 % de PCE II apresentou o maior ganho – para os sistemas CP I - equivalente a 50 % (249,7 mm), valores consideravelmente inferiores àqueles ganhos apresentados pelos sistemas baseados em CP IIF. Em relação à perda de abatimento, o sistema baseado em cimento CP IIF com incorporação de 0,4 % de PNS foi o que apresentou a menor manutenção, equivalente a uma redução de 42 % do espalhamento inicial, após 90 minutos. Já, a melhor manutenção no abatimento foi atingida pelo sistema baseado em cimento CPI, com incorporação de 1,5 % de aditivo PCE II – aditivo de manutenção -, atingindo perda de abatimento de 16 %, após 90 minutos de dosagem.

Salienta-se que os resultados e conclusões apresentados neste trabalho referem-se às condições específicas apresentadas ao longo do programa experimental, sendo válidas apenas para sistemas que contemplem as características expostas.

REFERÊNCIAS

AİTCIN, P. C., FLATT, J. R., **Science and Technology of Concrete admixtures**. Cambridge, Woodhead Publishing, 2016.

AİTCIN, P. C., JOLICOEUR, C MACGREGOR, J. G., **Superplasticizers: How they work and why they occasionally don't**. Concrete International. p. 45-52. 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **ASTM – C1679**: Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry. West Conshohochen, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto. Rio de Janeiro, 2014.

_____. **NBR 12317**: Verificação do desempenho de aditivos para o concreto. Rio de Janeiro, 2011a.

_____. **NBR 11578**: Cimento Portland composto. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 11768**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – requisitos. Rio de Janeiro, 2011a.

ASCE. **Report Card for America's Infrastructure**. 2009. Disponível em: <<http://ascelibrary.org/doi/book/10.1061/9780784410370>> Acesso em: 22 maio. 2016.

BURGOS-MONTES, O. ALONSO, M. M. PUERTAS, F. **Viscosity and water demand of limestone and fly ash blended cement pastes in the presence of superplasticisers**. Construction and Building Materials. n. 48. 2013.

CORRÊA, A. C. A. **Estudo do desempenho dos aditivos plastificantes e polifuncionais em concretos de cimento Portland tipo CP III-40**. 2010. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Fluminense.

COUTINHO, A. S. **Fabrico e Propriedades do Betão**. Vol. I. ed. LNEC. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil. 1997. 610 p.

EDMEADES, R. M.; HEWLETT, P. C. Cement admixtures. In: HEWLETT, P. C. (Ed.). **Lea's chemistry of cement and concrete**. 4th ed. Oxford: Elsevier Science e Technology Books, c1998

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.

FLATT, R. J.; ROUSSEL, N.; CHEESEMAN, C. R. **Concrete: An eco material that needs to be improved.** Journal of the European Ceramic Society, v. 32, n. 11, p. 2787-2798, 2012.

EL-GAMAL, S. M. A. AL-NOWAISER, F. M. AL-BAITY. A. O. **Effect of superplasticizers on the hydration kinetic and mechanical properties of Portland cement pastes.** Journal of Advanced Research. Vol. 3. Issue 2. P. 119-124. 2012.

GAO, J. FOURIE, A. **Spread is better: An investigation on the mini-slump test.** Minerals Engineering. Vol. 71. P. 120-132. 2015.

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.

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.

KUMAR, M.; PRATAP, N. SANJEY, K. BAHADUR, N. **Combined effect of sodium sulphate and superplasticizer on the hydration of fly ash blended Portland cement.** Mat. Res. vol.13 no.2 São Carlos Apr./June 2010.

LIVESEY, P. **Strength characteristics of Portland-limestone cements. Construction and Building Materials.** v. 5. 1991.

LOTHENBACH, B. LE SAOUT, G. GALLUCCI, E. SCRIVENER, K. **Influence of limestone on the hydration of Portland cements.** Cement and Concrete Research. V. 38. P. 848-860. 2008.

MARANGON, E. **Desenvolvimento e caracterização de concretos autoadensáveis reforçados com fibra de aço.** 2006. Dissertação – Programa de Pós Graduação de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: microstructure, properties and materials.** 3rd ed. New York, McGraw-Hill, 2014.

MONFARDINI, L. **Hiperplastificantes e superplastificantes para concreto: alto desempenho com apelo sustentável.** Construchemical. n. 16. 2014. (p.10-18).

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.

NAKAMURA, J. **Aditivos e Adições.** Revista Técnica. n. 150. 2009

NEVILLE, A. M. BROOKS, J. J. **Concrete technology.** 2nd ed. 2010.

PAGÉ, M. SPIRATOS, N. **The role of superplasticizers in the development of environmentally-friendly concrete.** CANMET/ACI International Symposium on Concrete Technology for Sustainable Development. Vancouver, BC, Canada. April, 2000.

PERA, J. HUSSON, B. GUILHOT, B. **Influence of finely ground limestone on cement hydration.** Cem. Concr. Compos. Nº 21. Pg 99–105. 1999.

PLANK, J. SCHROEFL, C. GRUBER, M. LESTI, M. SIEBER, R. **Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizers in Ultra-High Strength Concrete: The Importance of PCE Compatibility with Silica Fume.** Journal of Advanced Concrete Technology. Vol 7. No. 1, 5-12. Fev. 2009.

PUERTAS, F. SANTOS, H. PALACIOS, M. MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. **Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes.** Advances in Cement Research. n. 2. 2005.

RAMACHANDRAN, V. S. **Superplasticizers: properties and applications in concrete.** Materials Technology Laboratory, CANMET. Canadá. 1998. 404 p.

RAMEZANIANPOUR, A.A. GHIASVAND, E. NICKSERESHT, I. MAHDIKHANI, M. MOODI, F. **Influence of various amounts of limestone powder on performance of Portland limestone cement concretes.** Cement and Concrete Compos. 2009.

RIXOM, R., MAILVAGANAM, N. **Chemical Admixtures for Concrete.** 3rd ed. Taylor & Francis, 2001.

ROJAS, C. M. CINCOTTO, M. A. **Influência da estrutura molecular dos policarboxilatos na hidratação do cimento Portland.** Ambiente Construído. vol.13 no.3 Porto Alegre July/Sept. 2013.

RUBENSTEIN, M. **Emissions from the Cement Industry.** 2009. Disponível em: <<http://blogs.ei.columbia.edu/2012/05/09/emissions-from-the-cement-industry/>> Acesso em: 22 maio. 2016.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. **Relatório Anual.** Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <<http://www.snica.org.br/pdf/RelatorioAnual2013final.pdf>>. Acesso em: 07 jun. 2016.

THOMAZ, E. C. S. IME. **Hidratação do Cimento Portland.** 2011. Disponível em <http://aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/cimentos_concretos/Hidratacao_do_cimento.pdf> Acesso em: 31 maio. 2016.

TOPÇU, Í. B. ATESIN, Ö. **Effect of high dosage lignosulphonate and naphthalene sulphonate based plasticizer usage on micro concrete properties.** Construction and Building Materials. v. 120. 2016.

TUTIKIAN, B. F. DAL MOLIN, D. C. **Concreto auto-adensável.** 1ª ed. São Paulo: PINI, 2008.

V. RAHHAL A , V. BONAVETTI A , L. TRUSILEWICZ B , C. PEDRAJAS C , R. TALERO. **Role of the filler on Portland cement hydration at early ages.** Construction and Building Materials 27 (2012) 82–90

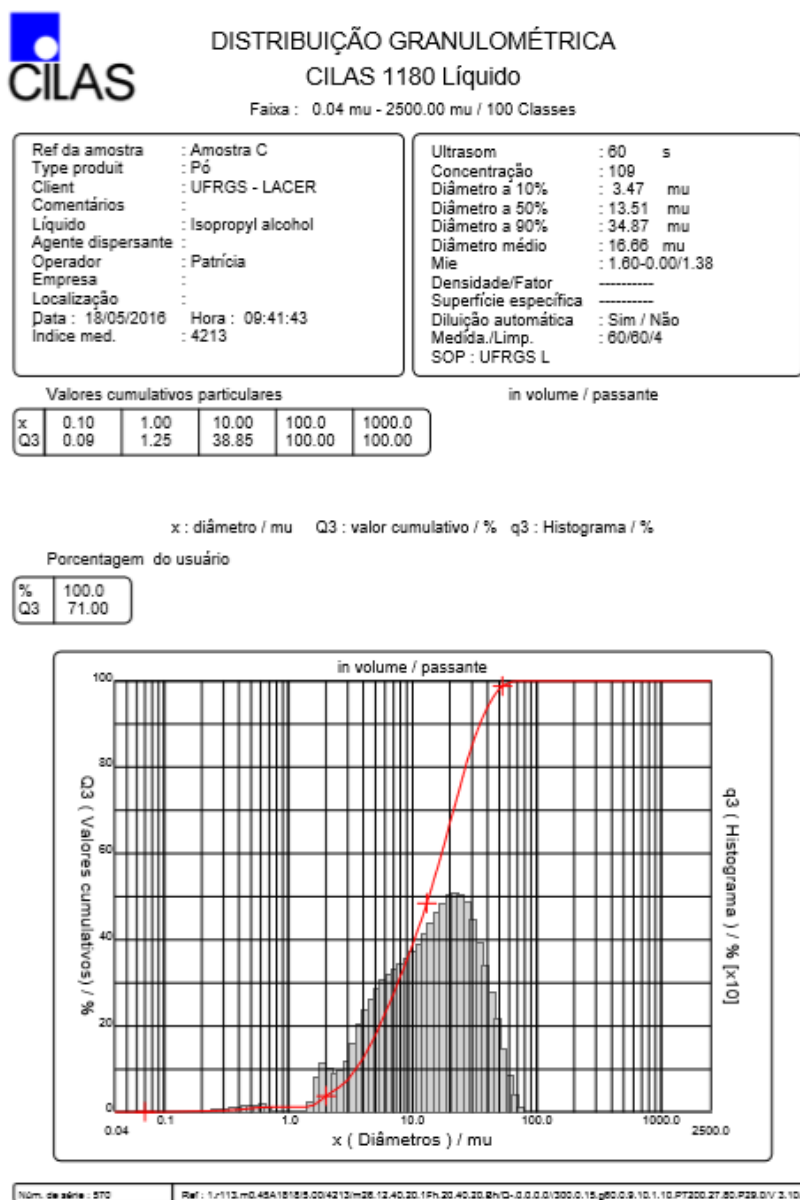
ZHANG, M. SISOMPHON, K. SIONG, T. SUN, DAO JUN. **Effect of superplasticizers on workability retention and initial setting time of cement pastes.** Construction and building materials. n. 24. 2010.

ZHANG, Z. ZHANG, X. Research on effect of limestone and gypsum on C3A, C3S and PC clinker system. *Construction and Building Materials*. V. 22. P. 1634-1642. 2008.

ZINGG, A. WINNEFELD, F. HOLZER, L. PAKUSCH. BECKER, S. FIGI, R. GAUCKLER, L. **Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cement containing diferent C3A amouts.** Volume 31, Issue 3, March 2009, P.153–162.

Anexo A – Distribuições granulométricas

1- CIMENTO COM FÍLER CALCÁRIO



2 CLÍNQUER

Moído durante 30 minutos, em moinho excêntrico.



DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA CILAS 1180 Líquido

Faixa : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Ref da amostra	: CC 30	Ultrasom	: 60	s
Type produit	: cimento	Concentração	: 88	
Client	: UFRGS - LACER	Diâmetro a 10%	: 4.08	mu
Comentários	: Após calibração	Diâmetro a 50%	: 12.45	mu
Líquido	: Water (eau)	Diâmetro a 90%	: 32.05	mu
Agente dispersante	:	Diâmetro médio	: 15.65	mu
Operador	: Natália	Mie	: 1.60-0.00/1.33	
Empresa	:	Densidade/Fator	: -----	
Localização	:	Superfície específica	: -----	
Data	: 08/09/2016	Hora	: 15:51:36	
Índice med.	: 4509	Diluição automática	: Sim / Não	
		Medida./Limp.	: 60/60/4	
		SOP	: UFRGS L	

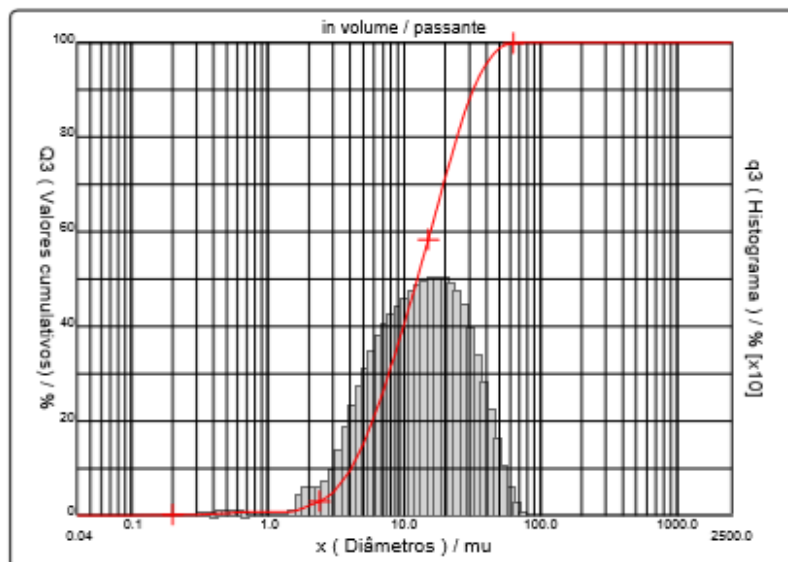
Valores cumulativos particulares					
x	0.10	1.00	10.00	100.0	1000.0
Q3	0.00	0.76	40.49	100.00	100.00

in volume / passante

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

Porcentagem do usuário

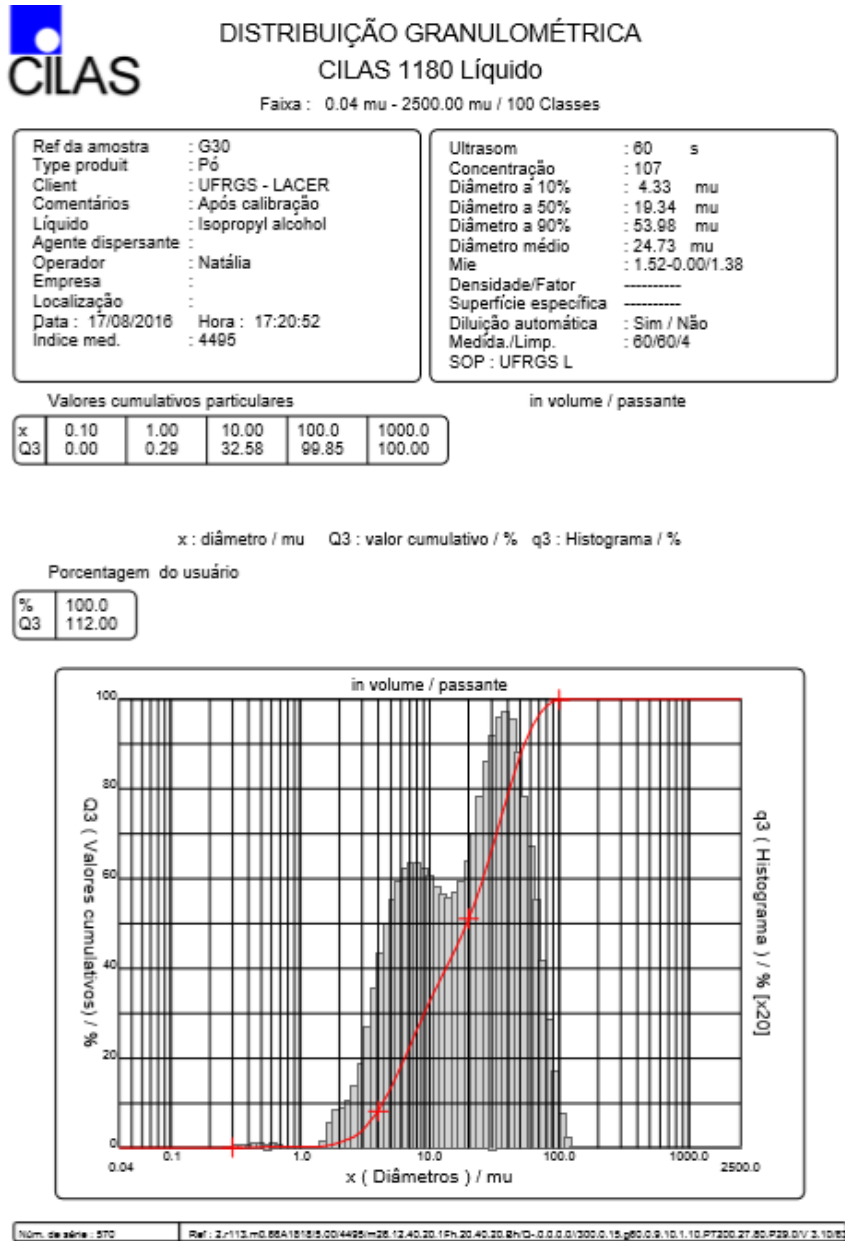
%	100.0
Q3	71.00



Núm. de série : 570 Ref : 1-113-m0.45A18185.004509-m28.12.40.20.1Ph.20.40.20.2hD-0.0.0.0/300.0.15.g60.0.9.10.1.10.PT300.27.80.P29.0/V.3.10.E3

3 GIPSITA

Moída durante 30 minutos, em moinho de bolas.



Anexo B – Resultados experimentais – resistência à compressão uniaxial

Dados Brutos relativos aos ensaios de resistência à compressão uniaxial

	Traço	Aresta 'a' (mm)	Aresta 'b' (mm)	Carga (N)	Resistência (MPa)	Média (Mpa)	Desvio padrão
3 dias	RCC	20.4	19.49	3140	7.90	9.54	2.43
		20.18	19.78	3350	8.39		
		19.18	20.36	4815	12.33		
	RCI	20.11	19.78	5793	14.56	16.98	3.05
		19.38	20.61	8151	20.41		
		20.52	20.05	6575	15.98		
	PNS 04 CP I	20.24	19.85	6056	15.07	15.68	1.47
		19.9	20.22	5879	14.61		
		19.55	20.55	6976	17.36		
	PNS 04 CP II F	19.92	20.78	8072	19.50	20.45	0.83
		20.27	20.06	8519	20.95		
		20.53	20.26	8696	20.91		
	PNS 08 CP I	20.33	19.94	5662	13.97	15.53	2.71
		20.39	18.85	7173	18.66		
		19.5	19.64	5347	13.96		
	PNS 08 CP II F	19.8	19.97	8066	20.40	18.83	2.02
		21.87	19.72	8434	19.56		
		20.03	20.45	6779	16.55		
	PCE I 04 CP I	20.96	19	7908	19.86	19.62	3.85
		21.03	20.38	6706	15.65		
		19.76	20.69	9544	23.34		
	PCE I 04 CP II F	20.08	20.1	7803	19.33	19.27	0.09
		20.55	20.11	5852	14.16		
		19.98	19.81	7600	19.20		
	PCE I 08 CP I	19.56	20.81	7061	17.35	16.68	1.75
		19.69	20.93	6056	14.70		
		18.81	21.25	7199	18.01		
PCE I 08 CP II F	19.23	19.23	8427	22.79	23.33	0.53	
	19.5	21.03	9577	23.35			
	19.28	22.25	10227	23.84			
PCE II 15 CP I	17.94	19.8	6201	17.46	19.80	4.59	
	18.85	19.47	6187	16.86			
	18.77	20.12	9478	25.10			
PCE II 15 CP II F	20.09	19.78	10930	27.51	22.58	4.29	
	19.03	19.59	7343	19.70			
	19.86	19.9	8112	20.53			

	PCE II 20 CP I	17.45	20.05	8552	24.44	31.69	6.09
		18.06	19.91	9846	27.38		
		18.32	20.05	13222	36.00		
	PCE II 20 CP II F	19.85	19.51	10227	26.41	27.37	1.37
		16.64	19.82	9347	28.34		
		15.93	19.51	3928	12.64		
7 dias	RCC	20.4	19.81	6266	15.51	20.23	4.12
		20.18	20.18	9419	23.13		
		19.18	20.09	8493	22.04		
	RCI	20.11	20.42	13196	32.13	28.30	5.42
		19.38	19.72	9353	24.47		
		20.52	19.57	8322	20.72		
	PNS 04 CP I	20.24	20.06	9629	23.72	24.62	1.28
		19.9	20.42	10371	25.52		
		19.55	20.35	6102	15.34		
	PNS 04 CP II F	19.92	19.48	11488	29.61	26.20	4.81
		20.27	20.31	9386	22.80		
		20.53	25.3	5511	10.61		
	PNS 08 CP I	20.33	19.79	7961	19.79	17.98	1.58
		20.39	20.91	7192	16.87		
		19.5	19.21	6470	17.27		
	PNS 08 CP II F	19.8	20.06	12381	31.17	27.92	4.60
		21.87	20.03	10805	24.67		
		20.03	19.64	6056	15.39		
	PCE I 04 CP I	20.96	20.37	5425	12.71	26.80	4.15
		21.03	21.68	13557	29.73		
		19.76	21.7	10233	23.86		
	PCE I 04 CP II F	20.08	21.05	5202	12.31	23.69	4.12
		20.55	19.97	8526	20.78		
		19.98	19.94	10601	26.61		
	PCE I 08 CP I	19.56	21.04	8394	20.40	26.13	3.23
		19.69	20.75	9741	23.84		
		18.81	21.03	11238	28.41		
	PCE I 08 CP II F	19.23	19.35	12637	33.96	32.19	2.50
19.5		19.58	5439	14.25			
19.28		19.34	11344	30.42			
PCE II 15 CP I	17.94	21.8	14989	38.33	35.59	2.65	
	18.85	21.87	13623	33.05			
	18.77	21.44	14240	35.39			
PCE II 15 CP II F	20.09	21.78	15928	36.40	31.87	6.03	
	19.03	19.78	10293	27.34			
	19.86	19.85	9846	24.98			
		17.45	18.74	12086	36.96	39.48	2.60

	PCE II 20 CP I	18.06	21.94	15587	39.34	43.63	3.33
		18.32	20.91	16145	42.15		
	PCE II 20 CP II F	19.85	20.56	13307	32.61		
		16.64	20.44	15639	45.98		
28 dias	RCC	15.93	19.51	12828	41.27	26.70	4.63
		20	19.92	10168	25.52		
		21.7	19.6	12421	29.20		
		21.4	19.83	13288	31.31		
	RCI	20.4	20.46	8664	20.76	34.96	2.18
		21.96	20.07	16086	36.50		
		29.39	17.41	17097	33.41		
		19.54	20.27	18595	46.95		
	PNS 04 CP I	19.35	21.2	9261	22.58	33.57	3.45
		20.34	20	15265	37.52		
		20.49	20.73	14805	34.86		
		21.49	20.8	14523	32.49		
	PNS 04 CP IIF	21.47	20.22	12769	29.41	21.13	4.73
		22.8	20.14	11330	24.67		
		19.99	20.31	8440	20.79		
		19.61	20.25	9721	24.48		
	PNS 08 CP I	19.72	20.04	5754	14.56	25.44	4.79
		20.16	19.16	7777	20.13		
		21.13	19.78	10674	25.54		
		20.77	21.06	13879	31.73		
	PNS 08 CP IIF	19.77	20.02	9636	24.35	45.76	4.55
		19.83	20.84	20677	50.03		
		19.91	20.33	19725	48.73		
		20.45	21.65	17728	40.04		
	PCE I 04 CP I	21.81	20.18	19462	44.22	58.49	6.14
		20.54	19.8	16243	39.94		
		20.89	19.16	25150	62.84		
		21.52	16	23370	67.87		
PCE I 04 CP IIF	20.62	20.56	22956	54.15	35.60	7.68	
	22.44	19.76	18194	41.03			
	21.2	20.15	12887	30.17			
	20.25	19.79	9964	24.86			
PCE I 08 CP I	20.82	20.4	9905	23.32	34.43	3.65	
	20.57	20.67	15869	37.32			
	21.91	19.46	13642	32.00			
	20.77	19.22	15081	37.78			
PCE I 08 CP IIF	20.12	19.99	12322	30.64	43.05	1.98	
	19.84	19.47	2726	7.06			
		19.22	19.38	16559	44.46		

		19.91	19.66	16303	41.65		
		19	19.72	11304	30.17		
	PCE II 15 CP I	18.92	20.95	19153	48.32	46.42	2.69
		18.96	20.19	10614	27.73		
		19.32	20.05	10273	26.52		
		19.19	21.15	18069	44.52		
		19.45	22.09	15574	36.25		
	PCE II 15 CP IIF	18.9	21.83	18799	45.56	40.91	6.59
		18.97	20.1	4131	10.83		
		19.69	21.15	25879	62.14		
		21.11	19.7	22221	53.43		
	PCE II 20 CP I	20.82	18.62	12440	32.09	33.81	2.43
		20.97	18.86	6187	15.64		
		21.37	19.58	14864	35.52		
		21.8	17.71	29255	75.77		
	PCE II 20 CP IIF	21.58	19.35	20992	50.27	53.69	4.83
		21.94	19.45	24369	57.11		
		21.59	20	10687	24.75		