

INFLUÊNCIA DO ÁCIDO CÍTRICO COMO RETARDADOR EM PASTAS E ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND CPV ARI*

Beatriz Cardoso Mendes¹

Márcia Maria Salgado Lopes²

Rita de Cássia Silva Sant'Anna Alvarenga³

Délio Porto Fassoni⁴

Leonardo Gonçalves Pedroti⁵

Afonso Rangel Garcez de Azevedo⁶

Sergio Neves Monteiro⁷

Fernanda Santos da Luz⁸

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade do uso e a influência do ácido cítrico nas propriedades de pastas e argamassas feitas com cimento Portland CPV ARI, tanto no estado fresco quanto no endurecido. As dosagens de ácido cítrico utilizadas foram 0, 0,4% e 0,8% em relação à massa do aglomerante. Nas pastas de cimento produzidas, foram feitos ensaios de determinação da água de consistência normal e tempo de início e fim de pega. Já nas argamassas foram realizados ensaios de determinação do índice de consistência, densidade de massa, teor de ar incorporado no estado fresco, resistência à compressão axial, nas idades de 7, 14 e 28 dias e análises por meio da técnica de DRX. Os resultados mostram que o ácido cítrico, além de melhorar a trabalhabilidade da massa, contribui para aumento na resistência mecânica nas idades superiores a 14 dias, desde que aplicado em teores aceitáveis.

Palavras-chave: Ácido Cítrico; Retardador; Cimento.

INFLUENCE OF CITRIC ACID AS RETARDER IN CPV PORTLAND CEMENT PASTES AND MORTARS

Abstract

This work aims to study the availability of using and the influence of citric acid in the properties of pastes and mortars made with Portland cement CPV ARI both in fresh and hardened form. The citric acid dosages were 0, 0.4%, and 0.8% relative to the cement mass. The produced cement pastes were tested to determine normal consistency water and initial and final setting times. Mortars were tested to determine the consistency index, specific gravity, air entrained content in the fresh stage, hardened bulk density, compressive strength at ages 7, 14, and 28 days, and analysis by XRD technique. The results show that citric acid, besides improve the mortar workability, contribute to an increase in mechanical strength in older than 14 days.

Keywords: Citric Acid; Retarder; Cement.

¹ Engenheira Civil, Mestranda em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, UFV, MG, Brasil.

² Engenheira Civil, Mestranda em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, UFV, MG, Brasil.

³ Engenheira Civil, D.Sc., Professora Associada, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, UFV, MG, Brasil.

⁴ Engenheiro Civil, M.Sc., Professor Assistente, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, UFV, MG, Brasil.

⁵ Engenheiro Civil, D.Sc., Professor Auxiliar, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, UFV, MG, Brasil.

⁶ Engenheiro Civil, M.Sc., Doutorando em Engenharia Civil, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, UENF, RJ, Brasil. afonso.garcez91@gmail.com

⁷ Engenheiro Metalurgista, Ph.D, Professor Titular, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁸ Engenheira de Materiais, M.C, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. fsl.santos@gmail.com.

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland de alta resistência inicial (ARI) caracteriza-se por desenvolver resistência elevada já nas primeiras idades. Esse aumento de resistência é obtido pela maior proporção de C_3S e por uma moagem mais fina do clínquer do cimento [1], o que leva à otimização das reações de hidratação, além de gerar maior calor. Outros requisitos, como expansividade e propriedades químicas, são os mesmos tanto para o cimento de alta resistência inicial como para o cimento Portland comum, segundo Neville [2].

Quando é necessário atrasar o tempo de pega da pasta de cimento ou tornar mais lento o endurecimento da pasta, geralmente utiliza-se um aditivo retardador. A eficiência da mistura de um aditivo retardador com o cimento depende de uma série de fatores, como a dosagem dos retardadores, a temperatura, a composição do cimento e o tempo de adição [3]. O efeito de retardamento cresce geometricamente com o aumento da dosagem na mistura [4] e diminui com o aumento de temperatura.

As modificações no tempo de pega causadas pelo uso de um aditivo afetam a resistência mecânica da mistura a longo prazo. Quanto mais lenta é a pega, maior é o tempo em que a cristalização dos compostos de cimento ocorre e ocupa o espaço reservado para cada um, ocasionando em maior perfeição da rede [5].

De acordo com Bauer [6], a ação dos retardadores de pega é basicamente química. No caso dos silicatos, os retardadores podem agir dificultando a dissolução da cal através de enriquecimento da água de mistura pela adição de cal gorda, ou envolvendo a superfície dos grãos de silicato por meio de uma película pouco permeável. Já no caso dos aluminatos, os retardadores de pega podem agir adicionando cal à água de mistura ou retardando a dissolução dos aluminatos por meio dos ânions ácidos fortes.

Muitos materiais orgânicos podem ser usados como retardadores, como por exemplo, o ácido cítrico. Este, também denominado comocitrato de hidrogênio, de nome oficial ácido 2-hidroxi-1,2,3- propanotricarboxílico, é um ácido tricarbixílico fraco, presente nos citrinos [7]. Ele possui a fórmula química $C_6H_8O_7$ e sua acidez pode ser explicada pela presença dos três grupos carboxilas ($-COOH$) que podem perder um próton em solução [8].

O ácido cítrico tem um efeito retardador na hidratação do cimento Portland e seus constituintes, agindo especificamente no sistema C_3A -Gipsita-Portlandita-Água e C_3S [9,10]. O aditivo não age no cimento apenas através da formação de complexos químicos, mas também fazendo com que a dissolução dos grãos do aglomerante seja lenta [11]. Devido à forte interação dos compostos do ácido com o cálcio, ocorre a adsorção dos ânions em solução sobre a superfície das partículas do cimento. Isto propicia a formação de uma camada de sais insolúveis na interface sólido-líquido [12].

Alguns estudos já estão sendo feitos para avaliar os efeitos do ácido cítrico em pastas de cimento. Sugama [13] estudou a aplicação e efeito químico do ácido cítrico como retardador de pega para cimentos ricos em fosfato-aluminato de cálcio. Kastiukas et al [14] estudaram o cimento Portland rico em aluminato de cálcio e concluiu que, até os 28 dias, a adição do ácido diminui muito a resistência à compressão da pasta. Lukaszewicz e Michniewicz [15] concluíram que a incorporação do retardador na pasta de cimento Romano melhorou a trabalhabilidade da mistura, prolongou o tempo de endurecimento, aumentou a

porosidade e diminuiu a resistência mecânica à tração e à compressão das argamassas.

Assim, este trabalho tem como objetivo estudar a influência do ácido cítrico nas propriedades de pastas e argamassas feitas com cimento Portland CPV ARI tanto no estado fresco quanto no estado endurecido, visto que existem poucas bibliografias sobre o assunto.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento dos ensaios da presente pesquisa utilizou-se cimento Portland CPV ARI, areia natural proveniente do município de Porto Firme- MG e solução de ácido cítrico 50% (AC), produzida a partir de água deionizada.

O cimento e a areia foram caracterizados fisicamente, obtendo-se os parâmetros de massa específica e massa unitária.

2.1 Pastas

Pastas de cimento foram produzidas para a execução dos ensaios de determinação da água de consistência normal, conforme a ABNT NBR NM 45:2006 [16] e, por conseguinte, de determinação dos tempos de pega, segundo a ABNT NBR NM 65:2003 [17]. Foram feitas duas pastas, com teores de 0 e 0,4% de ácido cítrico em relação à massa do aglomerante.

Na Figura 1 é ilustrada a execução do ensaio de determinação dos tempos de pega, em pasta com teor de 0,4% de ácido.



Figura 1. Execução do ensaio para determinação dos tempos de pega

2.2 Argamassas

Em um segundo momento, realizou-se a produção e caracterização de argamassas contendo ácido cítrico como aditivo retardador. As argamassas foram produzidas no traço 1:3, em volume, com relação água/cimento fixa igual a 1,00. Essa relação adotada proporcionou uma massa com aspecto próprio de argamassas de revestimento. Da mesma forma que nas pastas, foram adicionados teores de 0, 0,4% e 0,8% do aditivo.

A preparação das argamassas seguiu as normas prescritas pela ABNT NBR 13276:2005 [18], incluindo a determinação do índice de consistência das mesmas. Determinou-se, também, a densidade de massa e o teor de ar incorporado nas argamassas no estado fresco, segundo a ABNT NBR 13278:2005 [19]. Corpos de prova cilíndricos foram moldados e levados à câmara úmida para a cura (Figura 2). Posteriormente, foram realizados ensaios de determinação da resistência à compressão axial, nas idades de 7, 14 e 28 dias, sendo rompidos 3 exemplares por idade.



Figura 2. Corpos de prova cilíndricos feitos com as três argamassas

Para a verificação da influência do ácido cítrico nas reações de hidratação e nos compostos cristalinos formados, foram feitas análises por meio da técnica de DRX (Difratometria de Raios X), identificando-se as principais fases presentes e as diferenças entre as amostras, de acordo com o teor de ácido empregado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização física da areia e cimento utilizados estão presentes na Tabela 1.

Tabela 1. Características físicas da areia e do cimento

	Areia	CP V ARI
Massa Específica (g/cm ³)	2,66	3,08
Massa Unitária (g/cm ³)	1,48	0,90

3.1 Pastas

Na Tabela 2 são apresentadas as quantidades de água de consistência normal e os tempos de pega obtidos para cada pasta de cimento, de acordo com o teor de ácido cítrico adicionado.

Tabela 2. Resultados obtidos para os tempos de pega

Determinação dos tempos de pega			
Teor	Água de consistência Normal (ml)	T _{início}	T _{final}
0%	165	02:34	03:34
0,4%	160	06:08	33:15

Observa-se que a adição do ácido cítrico aumentou o tempo do início de pega, prolongando-o por três horas e meia, aproximadamente. Isto ocorre devido à adsorção dos íons citrato nas superfícies dos grãos de cimento Portland, que são carregadas positivamente. O potencial zeta do cimento, ou seja, a diferença de tensão elétrica entre a superfície carregada dos grãos e a suspensão líquida existente, tende a diminuir, ocasionando o retardamento das reações de hidratação que garantem o início da pega. Infere-se que o ácido cítrico age, sobretudo, sobre os grãos de C_3A , principal composto responsável pela rapidez na pega do cimento. O fato de o cimento Portland ARI ter uma alta finura faz com que a ação do retardador seja mais efetiva, visto que a área específica do aglomerante é elevada. Consta-se que o comportamento do ácido cítrico no cimento Portland CPV ARI não difere muito em relação à sua aplicação em outros cimentos, como o Romano ou Natural e o Portland comum.

3.2 Argamassas

Na Tabela 3 são apresentados os valores obtidos para o índice de consistência, densidade de massa no estado fresco e teor de ar incorporado em cada argamassa produzida.

Tabela 3. Resultados dos ensaios de determinação de índice de consistência, densidade de massa no estado fresco e teor de ar incorporado das argamassas.

Teor AC (%)	Consistência (cm)	Dens. Massa no estado fresco (g/cm^3)	Teor de ar incorporado (%)
0,0	275	1,987	8,84
0,4	298	1,990	8,69
0,8	303	2,096	3,82

Conforme o esperado, o índice de consistência aumentou em decorrência do aumento do teor de ácido cítrico na mistura. O aditivo causou uma melhora na trabalhabilidade da argamassa, uma vez que a relação água/cimento foi mantida fixa.

A argamassa com 0,4% ácido cítrico apresentou densidade de massa no estado fresco ligeiramente maior em relação à com 0,0%. O aumento foi mais expressivo na argamassa com 0,8%, o que levou a uma redução considerável no teor de ar incorporado. Uma possível explicação seria o fato de, nesta argamassa, a quantidade de água retida ter sido maior, ocupando os vazios.

A redução do teor de ar incorporado na argamassa pode influenciar na durabilidade da mesma, causando diminuição, conforme Petrucci [20]. Portanto, pode-se prever que a argamassa com 0,8% de AC terá uma menor durabilidade em relação às demais.

A evolução da resistência à compressão axial, de acordo com o teor de ácido adicionado, é também apresentada na Figura 3.

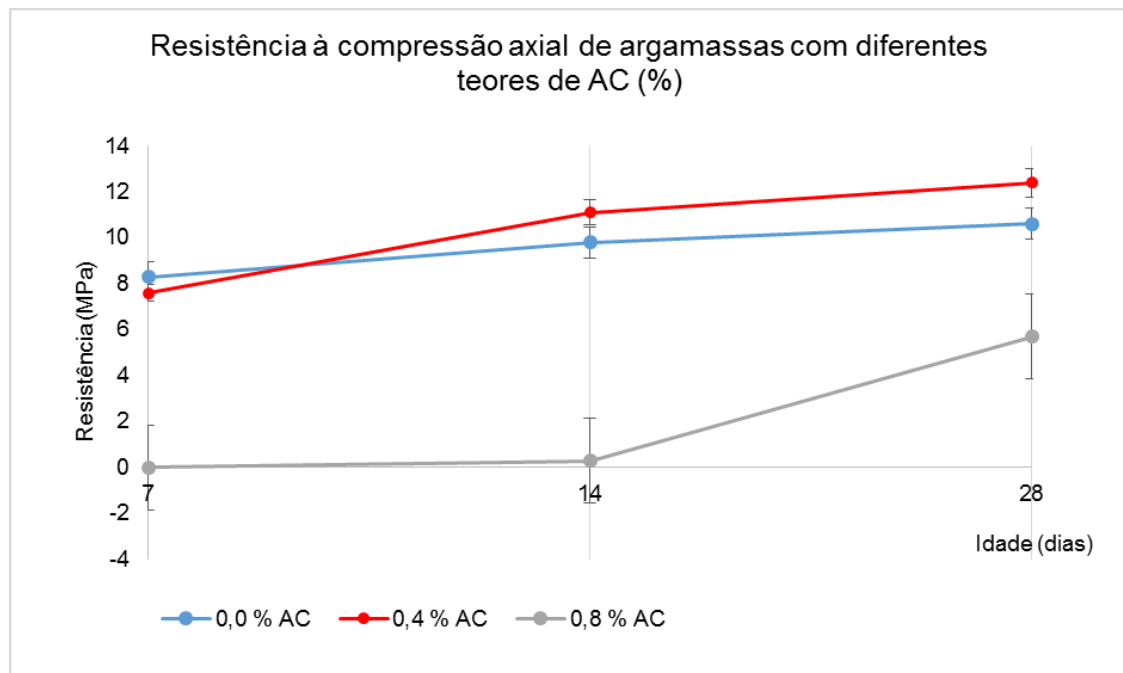


Figura 3. Resistência à compressão axial de argamassas com diferentes teores de AC

Os dados revelam que a resistência à compressão da argamassa, aos 7 dias de idade, sofreu uma diminuição de, aproximadamente, 8,4% com a inclusão do ácido a 0,4%. Sugama [13], em seu trabalho experimental com a adição de ácido cítrico em argamassas de cimento Portland rico em aluminato de cálcio, verificou este mesmo efeito, comprovando que o ácido cítrico impede o processo de hidratação. A dissolução da alita (C_3S) e dos aluminatos diminui consideravelmente, afetando a formação dos compostos hidratados.

O efeito na resistência à compressão é menos acentuado nas idades de 14 e 28 dias. Isto pode ser explicado pelo fato de, à essa altura, o ácido cítrico presente na água dos poros já ter sido removido da mesma, em decorrência da hidratação. Ressalta-se que, a partir dos 14 dias, a resistência da argamassa com a adição de 0,4% de ácido chega a ser superior à da argamassa sem adição.

Não foram obtidos resultados satisfatórios para a argamassa com 0,8% de AC nas idades de 7 e 14 dias. Este teor retardou demasiadamente a cura dos corpos de prova, que se encontravam ainda úmidos no momento da ruptura. Os exemplares rompidos aos 28 dias apresentaram desempenho melhor, alcançando um nível de resistência à compressão considerável.

Os difratogramas obtidos para amostras de argamassas aos 11 dias de idade são apresentados nas Figuras 4 e 5. O primeiro corresponde à argamassa sem aditivo, e o segundo à argamassa com teor de ácido 0,4%.

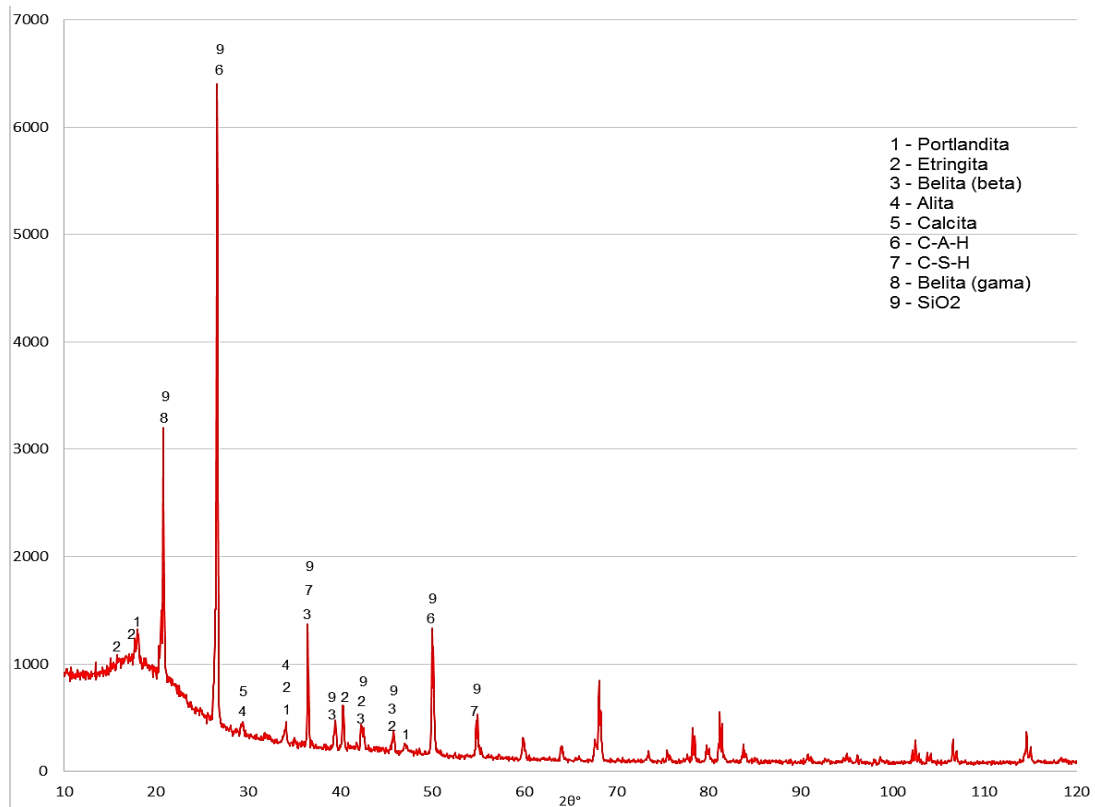


Figura 4. Difratograma obtido para a amostra de argamassa com 0,0% AC.

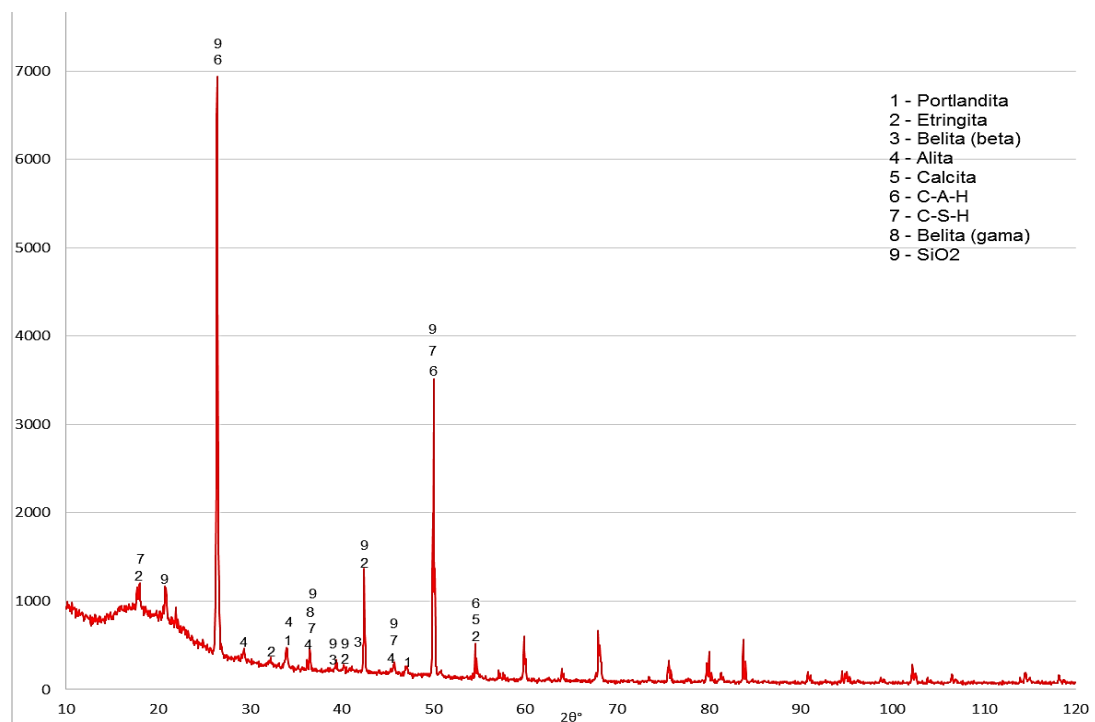


Figura 5. Difratograma obtido para a amostra de argamassa com 0,4% AC

Comparando os dois difratogramas, observa-se que houve maior presença de portlandita, etringita e C-S-H (silicato de cálcio hidratado) no primeiro (Figura 4). Isso comprova a ação do ácido cítrico em retardar as reações de hidratação e a formação dos principais compostos hidratados.

A presença de alita (C_3S) foi mais significativa na argamassa com teor 0,4% de ácido cítrico, já que esta apresentou, para a idade de 11 dias, grau de hidratação menor em relação à argamassa sem aditivo. Observa-se que a ação do retardador foi mais efetiva sobre os grãos de alita em relação aos de aluminatos, visto que o segundo difratograma apresentou picos mais intensos para os aluminatos de cálcio hidratados, ou seja, a influência do ácido na hidratação destes compostos foi menor, proporcionando a formação dos mesmos. Além disso, o óxido de silício (SiO_2), presente na areia, predominou em ambas as amostras.

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que:

- O ácido cítrico aumenta o tempo de pega e de endurecimento da pasta de cimento;
- O aumento do teor de ácido cítrico na mistura aumenta o índice de consistência da mesma, melhorando assim sua trabalhabilidade. Eleva também a densidade de massa no estado fresco e diminui o teor de ar incorporado;
- A presença de ácido cítrico a 0,4% aumenta a resistência à compressão de argamassas de cimento Portland ARI em idades superiores a 7 dias. Faz-se necessário, ainda, contínuas investigações acerca deste fato para verificar o que corrobora para este aumento. Estudos baseados em microscopia eletrônica podem auxiliar neste processo;
- Para a argamassa com 0,8% de ácido cítrico, os resultados de resistência à compressão não foram satisfatórios nas primeiras idades. Esse teor de ácido retarda demasiadamente a cura dos corpos de prova, não sendo passível de aplicação;
- A ação do ácido cítrico retarda as reações de hidratação, impedindo a formação dos principais compostos hidratados presentes em argamassas de cimento Portland ARI. No entanto, as reações ocorrem em idades mais avançadas e o ganho de resistência é considerável; e
- Devem ser realizados testes com outros teores de AC, como 0,2% e 0,6%, por exemplo, para melhor avaliação dos efeitos causados pelo mesmo.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências financiadoras FAPEMIG, CNPq, FAPERJ e CAPES pelo auxílio e suporte dado à pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 Galvão JCA. Estudo das propriedades dos concretos confeccionados com cimento CP V - ARI e CP II - F 32, sob diferentes temperaturas de misturas e métodos de cura. 2003. 95 f. Dissertação - Curso de Engenharia de Materiais e Processos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.
- 2 Neville AM. Propriedades do concreto. 2ª Edição. , São Paulo: Pini; 1997.
- 3 Ramachandran VS, Feldman R, Beaudoin JJ. Concrete science. London: Heyden; 1981.
- 4 Muniz, MVS. A influência dos aditivos aceleradores e retardadores de pega sobre a pasta de cimento Portland. 2008. 79 f. Monografia - Curso de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2008.

- 5 Lopes VM. Tratamento de soluções contendo ácido cítrico e imobilização em cimento Portland. Dissertação de Mestrado, IPEN-SP,1998.
- 6 Bauer LAF. Materiais de Construção. Volume I. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; 1985.
- 7 Teixeira GA. et al. Estudo da produtividade de ácido cítrico no processo de cristalização em leito vibrado: cristalizadores em série. FAZU em Revista, Uberaba. 2010; 7:130-138.
- 8 Carmo RSA. Ácido cítrico: um estudo sobre a viabilidade comercial e técnica de sua utilização na indústria de beneficiamento têxtil. 2015. 97 f. Dissertação - Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- 9 Heikal M. et al. Hydration characteristics of prompt cement in the presence citric acid as retarder. Ceramics – Silikáty, S.I. 2015; 1(59):17-23.
- 10 Möschner G. et al. Influence of citric acid on the hydration of Portland cement. Cement And Concrete Research, [s.l.]. 2009; 39(4):275-282.
- 11 Velazco G. et al. Effect of citric acid and the hemihydrate amount on the properties of a calcium sulphoaluminate cement. Materiales de Construcción, [s.l.]. 2014; 64(316):36-44.
- 12 Garcia JR, Oliveira IR, Pandolfelli VC. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. Cerâmica, [s.l.]. 2007; 53(325):42-56.
- 13 Sugama T. Citric Acid as a Set Retarderfor Calcium Aluminate Phosphate Cements. Washington: Brookhaven National Laboratory, 2005.
- 14 Kastiukas G. et al. Effects of lactic and citric acid on early - age engineering properties of Portland/ calcium aluminate blended cements. Construction and Building Materials, S.I. 2015; 101(1):389-395.
- 15 Lukaszewicz JW, Michniewicz I. The possibility of using roman cement as a binder of repair mortars to restore porous stones. in: international congress on the deterioration and conservation of stone, 12., 2012, New York. Proceedings... New York: Columbia University, 2012. p. 1 - 10.
- 16 ABNT NBR NM 45: Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2006.
- 17 ABNT NBR NM 65:2003: Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2003.
- 18 ABNT NBR 13276: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2005.
- 19 ABNT NBR 13278: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2005.
- 20 Petrucci EGR. Concreto de Cimento Portland. 14. ed. São Paulo: Globo, 2005.