

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

B. C. Mendes¹; M. M. S. Lopes¹; R. C. S. S. Alvarenga¹; D. P. Fassoni¹; L. G. Pedroti¹; A. R. G. de Azevedo^{2*}

¹UFV - Universidade Federal de Viçosa

^{2*}UENF - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, LECIV – Laboratório de Engenharia Civil, Av. Alberto Lamego, 2000, Campos dos Goytacazes, RJ, 28013-602, Brasil, e-mail: afonso.garcez91@gmail.com

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 adequados.

Palavras-chave: ácido cítrico, retardador de pega, cimento.

INTRODUÇÃO

O cimento Portland de alta resistência inicial (ARI) desenvolve resistência elevada já nas primeiras idades. Esse aumento de resistência deve-se ao alto teor de C₃S e à elevada finura do clínquer do cimento, que otimiza as reações de hidratação e gera maior calor de hidratação. 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 ⁽¹⁾.

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 ⁽²⁾. O tempo de início de pega aumenta com a porcentagem de retardador aplicada na mistura e diminui com o aumento de temperatura. Além disso, retardadores afetam mais cimentos com baixo teor de aluminato ou os seus produtos de hidratação, porque eles consomem maiores quantidades do aditivo. Por fim, retardadores são mais eficazes quando adicionados após um tempo de mistura, sendo recomendado um atraso de 2 a 4 minutos.

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 a carga que o cimento hidratado pode suportar em idades mais avançadas. Quanto maior o tempo em que a cristalização dos compostos de cimento ocorrer e ocupar o espaço reservado para cada um, maior será a perfeição da rede ⁽³⁾.

De acordo com ⁽⁴⁾, 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.

O uso destes aditivos permite maior tempo de manuseio do concreto, além de evitar o efeito acelerador das temperaturas elevadas. Eles também inibem o surgimento de juntas frias quando a concretagem for interrompida. Permitem, ainda, a concretagem das peças de difícil acesso e vibração, e evitam o surgimento de trincas térmicas nos casos de grandes volumes de concreto.

Muitos materiais orgânicos podem ser usados como retardadores, como por exemplo o ácido cítrico, que faz efeito em pequenas concentrações. Este, também denominado comocitrato de hidrogênio, de nome oficial ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, é um ácido orgânico fraco, presente nos citrinos. 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.

O ácido cítrico tem um efeito retardador na hidratação do sistema C_3A -Gipsita-Portlandita-Água e C_3S ⁽⁵⁾. 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. Isso ocorre porque o citrato envolve a superfície do grão de clínquer, formando uma camada de proteção em torno dos grãos.

Alguns estudos já estão sendo feitos para avaliar os efeitos do ácido cítrico em pastas de cimento. ⁽⁵⁾ mostra que a adição de ácido cítrico na pasta de cimento natural retarda o início de pega, diminui a resistência à compressão nas primeiras idades e aumenta a mesma até os 90 dias, além de aumentar a porosidade em todas as idades de hidratação. ⁽⁶⁾ estudou o cimento Portland rico em aluminato de cálcio e concluiu que até os 28 dias a adição de ácido cítrico, diminui muito a resistência à compressão da pasta. ⁽⁷⁾ concluíram que a adição de ácido cítrico na pasta de cimento romano melhorou a trabalhabilidade e plasticidade da mistura, prolongou o tempo de endurecimento, diminuiu a absorção de água, 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.

MATERIAL 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.

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 ⁽⁸⁾ e, por conseguinte, de determinação dos tempos de pega, segundo a ABNT NBR NM 65:2003 ⁽⁹⁾. Foram feitas duas pastas, com teores de 0 e 0,4% de ácido cítrico em relação à massa do aglomerante. Não foi possível a realização do ensaio de

tempo de pega para a pasta com teor de 0,8% de ácido cítrico por questões operacionais e logísticas do laboratório, tendo em vista o elevado tempo para realização do ensaio.

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

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 ⁽¹⁰⁾, 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 ⁽¹¹⁾.

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 três 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.

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

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 C₃A, 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. Constata-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.

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

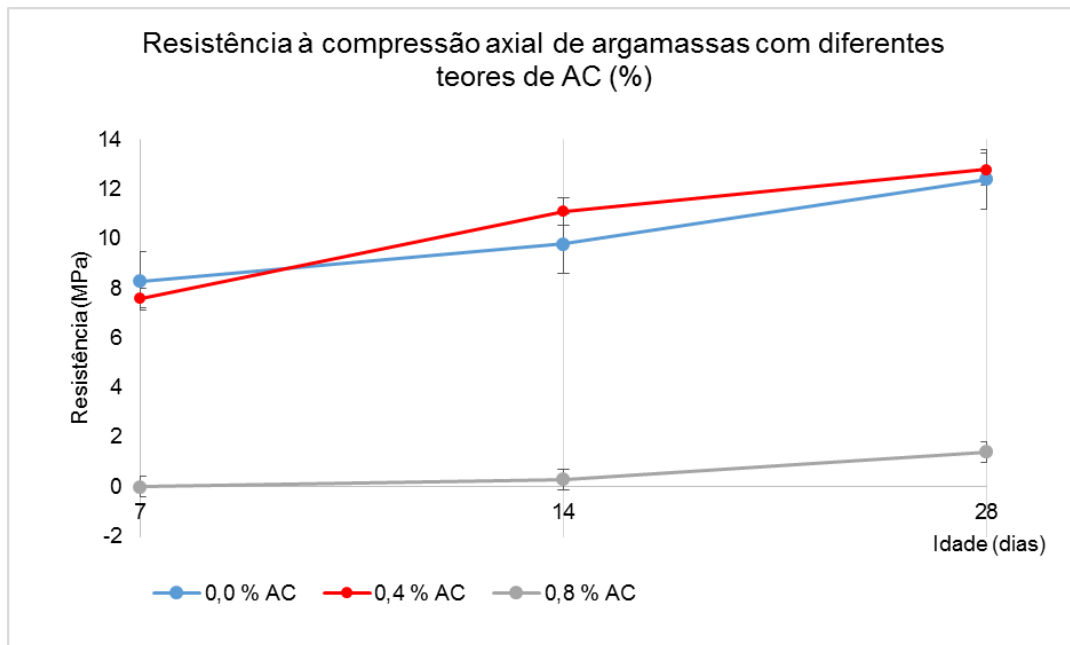
Conforme o esperado, o índice de consistência aumentou em decorrência do aumento do teor de ácido cítrico na mistura. O aditivo causou uma melhora na

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 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%. ⁽⁶⁾, 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 na idade de 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 mensurável.

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%.

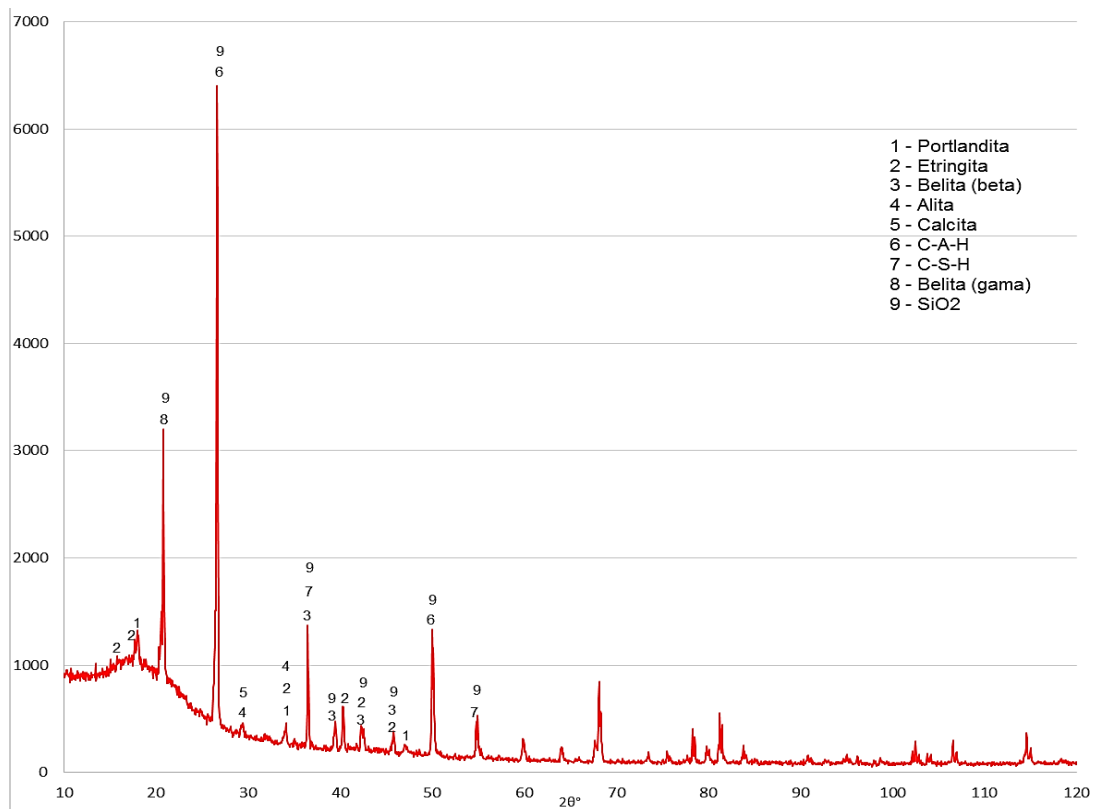


Figura 4 – Difratograma obtido para a amostra de argamassa com 0,0% AC

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

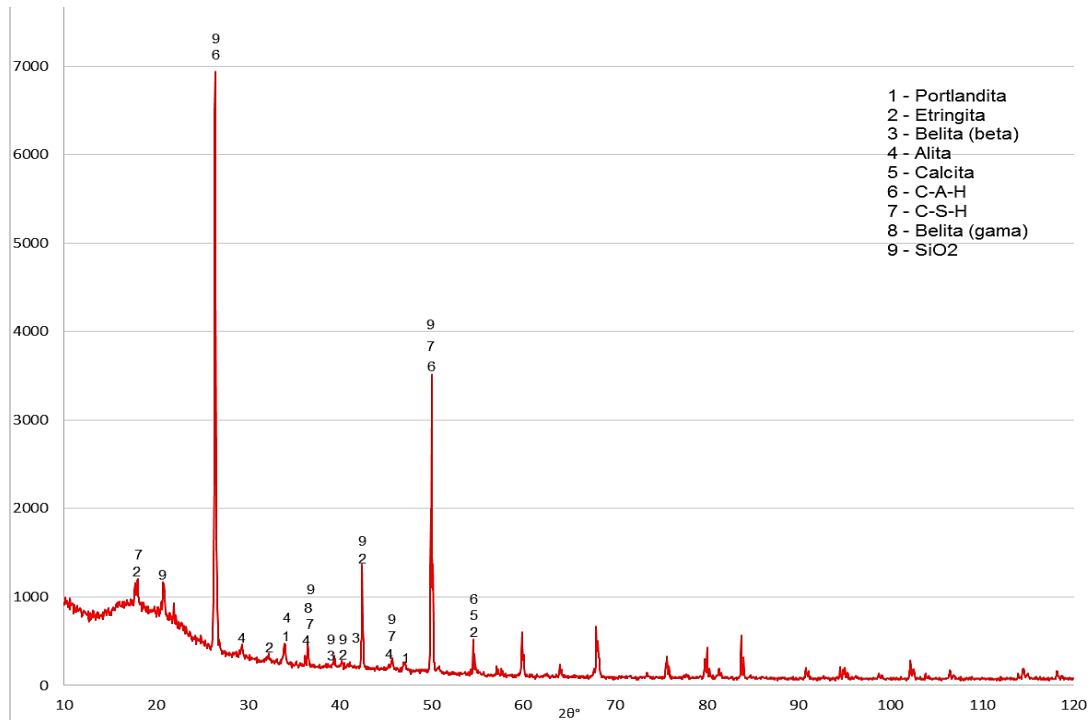


Figura 5 – Difratoograma obtido para a amostra de argamassa com 0,4% AC

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.

O óxido de silício (SiO_2), presente na areia, predominou em ambas as amostras.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados acima 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 desde 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 à agência financiadora FAPEMIG pelo auxílio e suporte dado à pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto. 2ª Edição. Editora Pini, São Paulo, 1997, 828p.
2. RAMACHANDRAN, V.S.; FELDMAN, R.; BEAUDOIN, J.J. Concrete science. Heyden, London, 1981.
3. LOPES, V. M. Tratamento de soluções contendo ácido cítrico e imobilização em cimento Portland. Dissertação de Mestrado, IPEN-SP, 1998.
4. BAUER, L. A. F. Materiais de Construção. Volume I. 2ª Edição. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1985, 342 p.
5. HEIKAL, Mohamed et al. Hydration characteristics of prompt cement in the presence citric acid as retarder. *Ceramics – Silikáty*, S.l., v. 1, n. 59, p.17-23, 20 mar. 2015.
6. KASTIUKAS, Gediminas et al. Effects of lactic and citric acid on early - age engineering properties of Portland/ calcium aluminate blended cements. *Construction And Building Materials*, S.l., v. 101, n. 1, p.389-395, out. 2015.
7. LUKASZEWICZ, Jadwiga W.; MICHNIEWICZ, Iwona. The possibility of using roman cement as a binder of repair mortars to restoreporousstones. in: international congress on the deterioration and conservation of stone, 12., 2012, New York. *Proceedings...* . New York: Columbia University, 2012. p. 1 - 10.

8. ABNT NBR NM 45: Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2006.
9. ABNT NBR NM 65:2003: Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2003.
10. ABNT NBR 13276: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2005.
11. ABNT NBR 13278: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2005.

INFLUENCE OF CITRIC ACID AS SETTING 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, setting retarder, cement.