

EFEITO DE RETARDADORES DE PEGA NO MECANISMO DE HIDRATAÇÃO E NA MICROESTRUTURA DO GESSO DE CONSTRUÇÃO

EFFECT OF SET RETARDER ON THE HYDRATION MECHANISM AND THE MICROSTRUCTURE OF PLASTER OF PARIS

ANGELA MARIA HINCAPIE

MARIA ALBA CINCOTTO

The objective of this work was to evaluate the effect of set retarding chemicals on plaster of Paris hydration and microstructure. Contents added were, 0,03% citric acid, 0,8% borax, 8,0% caseyne and 1,5% gelatine. The evolution of the hydration was followed by calorimetry measurement and the microstructure observed by scanning electron microscope. The results show that the effect of these retarders can be classified into two groups: 1) the first one, composed of citric acid and borax, affects the induction period, but not the reaction rate; 2) the second one, composed of caseyne and gelatine, affects both the induction period and the rate of hydration. No significant change in the shape of the crystals was observed; with borax the crystals have a hexagonal but irregular shape. With the addition of gelatine, the crystals are thick, rounded and smaller than the crystals formed with no retarder added.

Keywords: Plaster of Paris, Set Retarder, Hydration, Microstructure.

O Objetivo do trabalho é avaliar a influência dos retardadores de pega na hidratação e microestrutura do gesso de construção. Para o estudo foram adicionados teores de 0,03% de ácido cítrico, 0,8% de bórax, 8% de caseína e 1,5% de gelatina. A evolução hidratação foi acompanhada por calorimetria e a microestrutura observada em microscópio eletrônico de varredura. Os resultados mostram que o efeito dos retardadores na reação de hidratação pode ser dividido em dois grupos: 1) um primeiro grupo, composto por ácido cítrico e bórax, os quais afetam o período de indução, porém sem afetar a velocidade de reação; 2) um segundo grupo, composto por caseína e gelatina, as quais afetaram tanto o período de indução, como diminuíram a taxa de reação de hidratação. Foi observado que em presença de ácido cítrico e caseína não ocorre uma mudança significativa dos cristais de gipsita; já com adição de bórax os cristais apresentam-se com forma hexagonal e irregular. Com a adição de gelatina, os cristais que se formam são grossos, arredondados e de menor tamanho que os cristais de gipsita formados quando não é adicionado retardador.

Palavras-Chave: Gesso de construção, Retardadores de Pega, Hidratação, Microestrutura.

1 INTRODUÇÃO

O gesso é um produto bastante complexo que possui diferentes fases dependendo das condições termodinâmicas nas quais se formaram (ULLMANN, 1985). Para o gesso de construção a relação entre a matéria-prima (sulfato de cálcio dihidrato ou gipsita), o produto calcinado (gesso comercial ou mistura de hemidrato e anidrita) e, o material endurecido (sulfato de cálcio dihidratado), pode ser observada na figura 1.

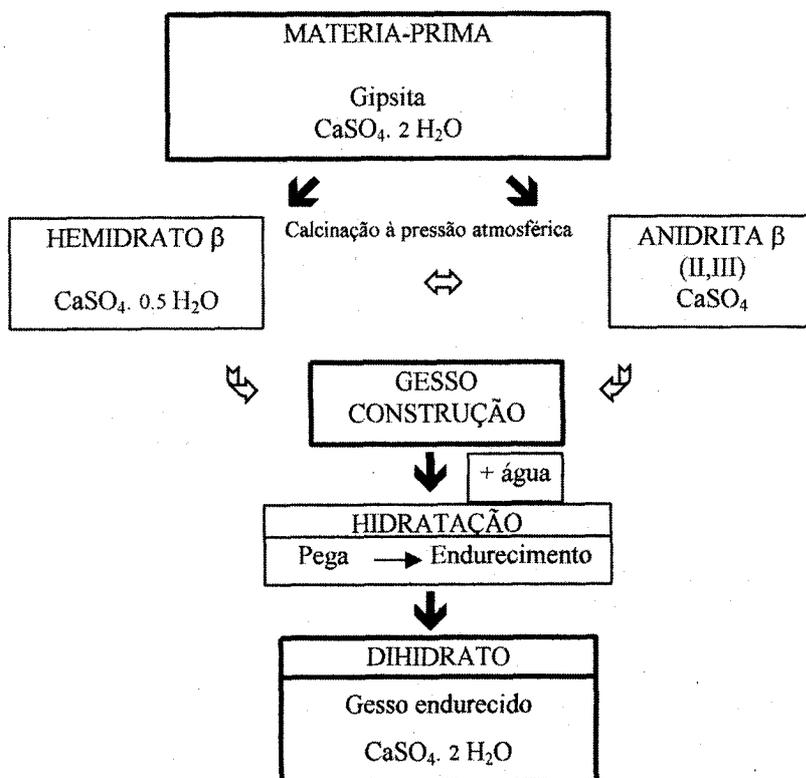


Figura 1 - Fases do gesso de construção

Quando o gesso de construção é misturado com água suficiente, forma uma pasta homogênea, consistente e trabalhável que, após poucos minutos, apresenta uma perda da consistência, ganhando viscosidade, porém, com o endurecimento, a pasta passa a ter mais resistência. Esse ganho de viscosidade (pega inicial da pasta) e o endurecimento (incremento da resistência do material) são fenômenos que podem ser explicados pelo *mecanismo de hidratação do gesso*. A hidratação é um fenômeno químico no qual o material anidro em pó é transformado em hidrato devido a uma reação química do pó com a água.

O estudo do mecanismo da hidratação tem sido objeto de algumas pesquisas, começando por LAVOISIER em 1798, seguido por Le CHATELIER em 1887. Até hoje este mecanismo é explicado por meio da teoria da cristalização. Nesta teoria, quando o hemidrato é misturado com a água, este dissolve-se e forma uma solução supersaturada de íons SO_4^{2-} e Ca^{2+} , que precipitam em seguida, cristais de dihidrato, em forma de agulha e entrelaçados, *sendo o mecanismo de dissolução do hemidrato e precipitação do dihidrato*, na qual *se distinguem* 3 etapas: fenômeno químico da hidratação, fenômeno físico de cristalização e fenômeno mecânico de endurecimento (teoria da cristalização).

O *fenômeno químico* é a reação de hidratação das fases do gesso de construção (hemidrato e anidrita) quando misturados com a água. Estas fases dissolvem-se em água formando íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} , formando hidratos que se constituem em núcleos de dihidrato de baixa solubilidade. Este mecanismo é extremamente exotérmico, liberando energia em forma de calor. No *fenômeno físico* os íons se depositam sobre os núcleos de dihidrato, iniciando-se o crescimento cristalino (cristais em forma de agulha). O *fenômeno mecânico*: com o endurecimento da pasta, esta passa a ter mais resistência devido ao entrelaçamento dos cristais que precipitam a partir de uma solução saturada.

A *hidratação* é um processo exotérmico que libera energia em forma de calor. A medida do calor de hidratação e sua evolução em função do tempo são de grande interesse do ponto de vista tecnológico e cinético (MURAT; JEANDOT 1973a). No que concerne ao aspecto tecnológico, o calor de hidratação permite um controle rápido da qualidade dos materiais através da reatividade; esta reatividade é quantificada pela velocidade com que a reação de hidratação ocorre. Na cinética, as curvas calorimétricas mostram o mecanismo de hidratação e a ação dos aditivos modificadores na pega do hemidrato.

Para a medida do calor de hidratação, a literatura menciona duas técnicas empregadas: adiabática e isotérmica. Pelo calorímetro adiabático o resultado é uma curva de incremento de temperatura durante a hidratação de uma pasta de gesso, em função do tempo; o recipiente usado no ensaio para colocar a pasta de gesso possui isolamento térmico externo. Pela calorimetria isotérmica o calorímetro de fluxo permite medir o fluxo de calor liberado, durante a hidratação, de uma amostra mantida a temperatura constante (MURAT & JEANDOT 1973a); o resultado é uma curva de quantidade calor liberado em função do tempo. Ambas as técnicas são complementares, sendo usadas para observações da pega das pastas e para estudos de cinética e reatividade dos materiais (RILEM 1982 b). No entanto, o método mais prático para estudar a reação de hidratação das pastas é a calorimetria pseudo-adiabática (KARMAZSIN & MURAT 1977), já que as outras duas técnicas necessitam de equipamentos sofisticados para medida de hidratação. É por isso que alguns pesquisadores como MAGNAN (1973), MURAT & JEANDOT (1973a), CLIFTON (1973), GERARD (1991), THOLE (1994), entre outros, empregaram em seus ensaios de laboratório técnicas pseudo-adiabáticas para estudar a influência de retardadores por esta técnica. Por este método o início de pega é definido como o tempo necessário para que a velocidade de incremento de temperatura seja maior do que $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ (RIDGE 1959).

Quanto à microestrutura, as referências bibliográficas mostram que o MEV é bastante empregado para observar a textura e morfologia dos cristais, a porosidade e alguns defeitos cristalinos. Pode-se, por exemplo, diferenciar os cristais formados em presença de retardadores.

A influência dos retardadores na cristalização dos gessos de hemidrato puro e gessos comerciais tem sido estudada por vários pesquisadores como COMBE & SMITH (1964, 1965, 1966), MURAT & JEANDOT (1973b), MURAT et al. (1975), CLIFTON (1973), KOSLOSKY & LUDWIG (1983), LUDWIG & SINGH (1979), FORG (1989), e TESCHENER (1991), entre outros.

A forma e tamanho dos cristais que compõem um gesso endurecido dependem de alguns parâmetros inerentes ao próprio cristal (CASPAR et al. 1996), como por exemplo, se o hemidrato é aa ou bb, os quais dependem por sua vez das condições de produção do hemidrato e de parâmetros externos, como presença de aditivos e condições de hidratação (temperatura e relação a/g) (MURAT et al. 1975). Quando aplicado depende do efeito mecânico da superfície.

Em geral, em presença ou não de retardadores, o crescimento dos cristais começa no período de indução, quando o hemidrato por sua elevada solubilidade em água entra em solução formando íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} . Após a supersaturação da solução inicia-se a formação de cristais de dihidrato, menos solúvel do que o hemidrato. Atingido um número crítico inicia-se o tempo de pega (LUDWIG & SINGH 1978). Uma formação contínua destes núcleos faz com que estes se depositem sobre outros promovendo o imbricamento ou acoplamento dos cristais. Os cristais que se formam são bem definidos, em forma de

agulha alongada, com arestas claras e nítidas sendo visíveis os defeitos cristalinos (KNAUF 1973).

Segundo MURAT et al. (1975), pode-se esperar dois tipos de crescimento cristalino; pode ser que o tamanho crítico seja atingido com poucos núcleos, resultando em cristal de tamanho grande, ou os cristais podem formar-se a partir de numerosos núcleos, resultando em cristais pequenos; em ambos os casos os cristais estão imbricados uns com outros. Esta diferença na cristalização ou seja, na forma de cristais, vai definir as propriedades mecânicas do material endurecido.

Quando a velocidade de crescimento é rápida formam-se cristais bem definidos e maior número por unidade de volume; um crescimento lento favorece a formação de cristais grossos, cuja estrutura é mais organizada, com menos defeitos. Isto mostra que a velocidade de crescimento é um fator importante nas propriedades mecânicas.

Quanto ao tamanho do cristal, os pesquisadores concordam ao afirmar que as propriedades mecânicas são menores quando o arranjo cristalino é formado por cristais grossos.

Os aditivos retardadores de pega são produtos orgânicos ou inorgânicos que, adicionados em pequenas quantidades (<10%) à água de amassamento ou ao gesso em pó, atuam com a finalidade de retardar o tempo de pega das pastas, afetando a velocidade de hidratação das mesmas e, conseqüentemente, alterando não só a pega como também algumas outras propriedades do material. Os retardadores orgânicos mais comumente empregados são os ácidos carboxílicos, caracterizados por terem o grupo funcional -COOH, e as proteínas. No grupo dos produtos inorgânicos os mais comuns são os fosfatos e os boratos.

O objetivo deste trabalho é o estudo do efeito de diferentes substâncias retardadoras na hidratação do gesso, por meio de um ensaio calorimétrico simples de laboratório, adaptado da literatura e do efeito na cristalização dihidrato por observação ao MEV. A análise destes resultados é complementada pelos resultados dos ensaios de resistência à compressão (HINCAPIE 1997).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foi selecionado um gesso lento ou gesso para revestimento disponível no mercado nacional. A marca escolhida deve-se ao fato deste gesso ter apresentado excelente qualidade nas diferentes pesquisas realizadas na EPUSP e por ser de uso corrente na construção. Foram desenvolvidos no transcurso da pesquisa, vários ensaios tanto de consistência como de tempo de início e fim de pega das pastas puras (sem aditivo); das 10 medidas de consistência não se observou mudança no valor; enquanto que foi observada uma pequena variação (4%) das 15 medidas (para cada lote) do tempo de pega, observando um bom comportamento do gesso na estocagem.

A caracterização química e física do gesso sem aditivos, é apresentada na tabela 1. Para a reconstituição da sua composição foram determinados: a água livre, água combinada, óxidos de cálcio e de magnésio, anidrido sulfúrico (SO₃), e carbônico (CO₂), resíduo insolúvel e anidrido silício (RI+SiO₂) e óxidos de ferro e de alumínio (R₂O₃).

TABELA 1

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DO GESSO

Características Químicas		Propriedades Físicas			
Óxidos	%	Constituintes	%	Massa unitária	612 kg/m ³
H ₂ O livre	1,35	Hemidrato	88,2	Modulo de finura	1,02
H ₂ O combinada	5,47	Anidrita	8,8	Massa específica	2,645 g/cm ³
SO ₃	53,9	MgCO ₃	0,52	Finura Blaine	860,5 m ² /kg
CaO	38,0	CaCO ₃	—	Consistência	0,7
MgO	0,25	Impurezas	1,35	Início de pega	8:22 min
CO ₂	0,13	Umidade	1,35	Fim de pega	16:14 min
I+SiO ₂	0,81	Total	100,2		
R ₂ O ₃	0,54				
pH	6,92				

A partir de um estudo realizado (HINCAPIE & CINCOTTO, 1997) foram selecionados 4 produtos considerados neste trabalho como aditivos retardadores de pega: ácido cítrico, bórx, caseína e gelatina. Os dois primeiros são reagentes químicos de alta pureza (p.a.); as proteínas (caseína e gelatina) são produtos comerciais, em forma de pó, de cor creme e muito finos.

Um resumo das principais características das substâncias selecionadas estão na tabela 2.

TABELA 2

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS ADITIVOS

Aditivo	Dosagem	pH (25°C)	Solubilidade (g/100ml água)
Acido cítrico	$C_6H_8O_7$	5,0	133
Bórax	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	9,5	6.2
Caseína	*	6,3	insolúvel
gelatina	*	5,2	insolúvel

* proteínas

2.2 Metodologia de avaliação

2.2.1 Relação a/g para uma pasta de consistência normal

Utilizou-se o método de amassamento à saturação (DIN 1168) para determinar a relação a/g que produz uma pasta de consistência normal. Foram necessários 142,8 g de gesso para saturar 100 ml de água, resultando numa relação /g de 0,70. Esta relação é a comumente empregada em obra.

2.2.2 Evolução da hidratação

A medida do calor de hidratação das pastas de gesso foi feita sob condições pseudo-adiabáticas; o ensaio é realizado com 142,8 g de gesso e 100 ml de água para todas as pastas ($a/g = 0,70$), variando o teor e tipo de aditivo. O gesso é polvilhado na água por 30 segundos, seguido de 30 segundos de repouso e um minuto de tempo de mistura. Estes tempos permitem registrar, a partir de 3 minutos, o efeito dos aditivos na cinética da hidratação. O calorímetro usado é simples, tendo sido adaptado o método usado por MURAT & JEANDOT (1973a). Este calorímetro registra o aumento de temperatura da pasta introduzida numa garrafa de vidro com capacidade de 400 ml, provida de uma rolha de borracha, como observado na figura 2

Para registrar o aumento de temperatura da pasta em hidratação, usou-se um termopar, o qual passa por um orifício, através da rolha de borracha. O termopar é ligado a um termômetro digital com escala entre -10° e $400^\circ C$ com graduação de $0.1^\circ C$, permitindo um registro contínuo da temperatura. O recipiente é colocado no interior de uma garrafa de isopor para o isolamento do meio externo. A leitura da elevação de temperatura foi registrada a cada minuto, para o traçado da curva de evolução da hidratação. Este ensaio foi realizado até a hidratação ser completada, aproximadamente de duas a três horas.

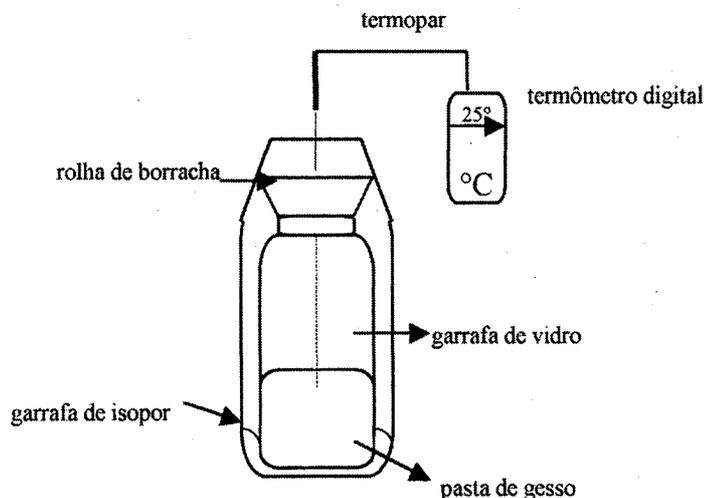


Figura 2 - Aparelho pseudo-adiabático, empregado em laboratório para estudo da hidratação

2.2.3 Microestrutura

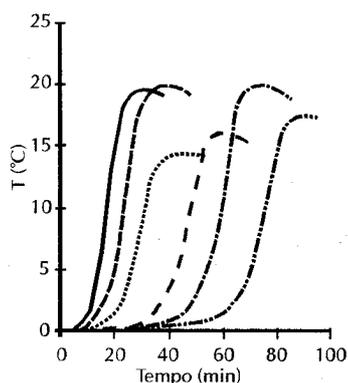
Para o estudo da microestrutura, foram usados os corpos de prova ensaiados e rompidos a compressão; foram cortadas amostras de $0,5 \times 0,5$ cm de lado e coladas num porta-amostra. A amostra foi metalizada, na superfície da fratura, com uma camada de ouro, durante 200 segundos e logo observados no MEV. O MEV utilizado foi da marca Leica Steroscan 440.

3 RESULTADOS

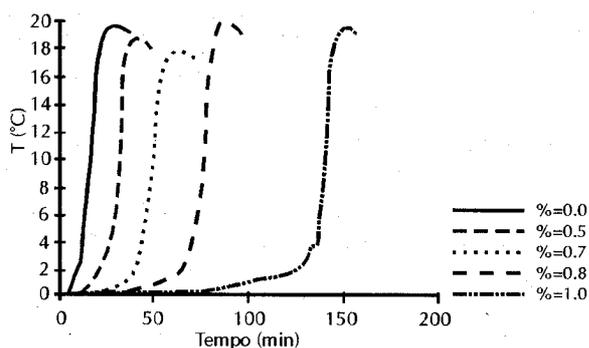
3.1 Hidratação

As curvas de evolução de hidratação observadas através da medida do aumento da temperatura por calorimetria pseudo-adiabática, estão apresentadas na figura 3.

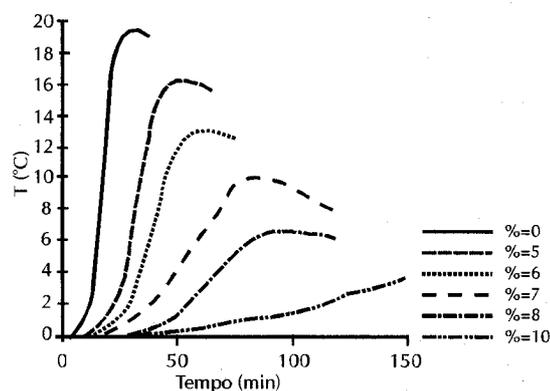
Em todas as figuras observa-se sempre que, ao aumentar o teor de aditivo empregado, ocorre um deslocamento da curva para a direita, mostrando que o período de indução é prolongado e o tempo de início de pega é retardado. Este período, no qual começa a nucleação dos cristais, está sendo afetado por todos os aditivos.



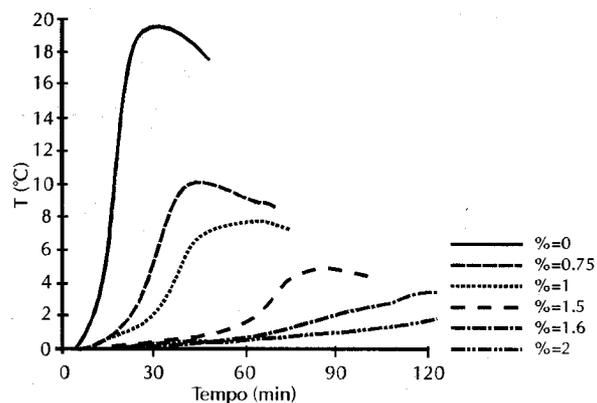
a. ácido cítrico



b. bórax



c. caseína



d. gelatina

Figura 3 - Curvas de elevação de temperatura em presença de substâncias retardadoras

O crescimento de núcleos de dihidrato é mais lento à medida que aumenta o teor de aditivo, provavelmente devido ao fato de formação de substâncias complexas ao redor dos grãos de hemidrato que, por um tempo, impedem a formação desses núcleos e a precipitação do dihidrato. Observou-se também, quando se empregou gelatina e caseína, que se forma uma pasta gelatinosa; nesta condição os grãos de hemidrato ficam provavelmente recobertos sem contato com a água, daí o efeito de retardo da pega.

Embora todas as curvas das figuras apresentem o mesmo perfil, de forma sigmoideal, coincidindo com os dados da literatura, o comportamento dos 4 aditivos a partir do início de pega é diferente. O aumento de temperatura, que indica a velocidade de reação, divide os 4 aditivos em 2 grupos. O primeiro grupo formado pelo ácido cítrico e o bórax. Observando-se as figuras correspondentes a esses dois aditivos, percebe-se que a velocidade de reação com estes dois aditivos dá-se no mesmo tempo que o material de referência (sem retardador), chegando inclusive até a acelerar a velocidade de hidratação de 25 para 22 minutos como ocorre quando empregado bórax. Isto pode ocorrer porque depois da substância complexa se destruir, ocorre um crescimento rápido de núcleos, dando como resultado uma hidratação rápida.

O delta de temperatura máximo (DDT_m) atingido com estes dois aditivos varia de 14,4 a 19,9 °C (25%) para o ácido cítrico e de 17,7 a 19,8 (10%) para o bórax, mostrando que esse valor se mantém próximo. Como DDT_m é uma medida do calor de reação, explica que a reatividade nesta etapa se mantém e que varia muito pouco, quando empregado estes dois aditivos. Os resultados com ácido cítrico são mais sensíveis, possivelmente porque a substância complexa que se forma a partir desse

ácido é mais instável que a formada a partir do bórax. Portanto, precisa-se de outras técnicas que auxiliem a interpretação destes resultados.

O segundo grupo, formado pela caseína e a gelatina, afeta a velocidade de reação de maneira diferente. Observa-se nas figuras que a velocidade de hidratação, desde o fim do período de indução até atingir a temperatura máxima, é diminuída à medida que aumenta o teor adicionado. Como exemplo, se o intervalo de tempo entre o início e fim de pega para o gesso de referência é de 25 minutos, para o gesso com 1,6% de gelatina é de 2 horas.

É importante notar que ao aumentar o teor de aditivo adicionado diminui o DDT_m atingido, evidenciando que o calor liberado é menor e portanto a reação de hidratação diminui. Pode ser que as proteínas, por apresentarem grande número de grupos -OH, afetem tanto a solubilidade dos grãos de hemidrato como a precipitação do dihidrato, como afirmam LUDWIG & SINGH (1979).

Na figura 4 observa-se mais claramente que o efeito dos aditivos sobre a hidratação é diferente e depende do tipo de retardador. Nesta figura estão apresentadas as curvas de hidratação com os teores nos quais se atinge o tempo de 1 hora de retardamento, para cada um dos aditivos, observando, como explicado anteriormente, que o ácido cítrico e o bórax afetam mais o período de indução e que as proteínas afetam a velocidade de hidratação de maneira significativa.

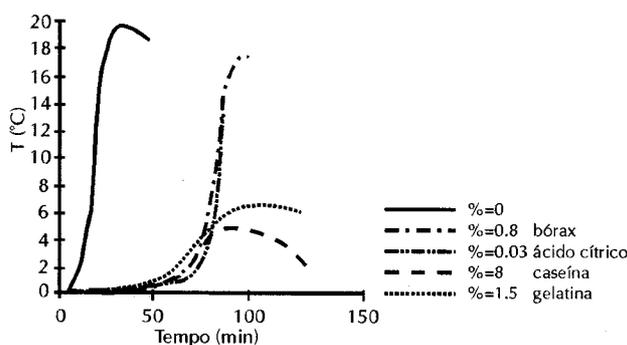


Figura 4 - Efeito comparativo de evolução da temperatura em presença de retardadores

3.2 Microestrutura

A figura 5 apresenta a microestrutura de uma pasta endurecida, preparada com relação a/g 0,70 e sem retardador. Observa-se na micrografia uma estrutura formada na sua maior parte por cristais em forma de agulhas imbricadas, de tamanho médio de comprimento na faixa de 12 a 17 μm e de largura de 1 μm ; aparecem também algumas placas.

As agulhas aparecem entrelaçadas sem nenhuma orientação tridimensional, por ser a nucleação e crescimento dos cristais, durante a hidratação, muito rápida, de 8 a 16 minutos. Observa-se que alguns dos cristais encontram-se imbricados uns com os outros, enquanto que outros estão simplesmente em contato. A micrografia desta pasta é bem semelhante a todas as observadas em diferentes trabalhos (KNAUF 1973; ROBLER & ODLER 1989, HALLOWS 1992), quando empregada a relação a/g próximo de 0,7 e sem retardador. Esta estrutura de agulhas bem definidas contribui para o bom comportamento mecânico apresentado pelo material. A porosidade do material é visível, observando-se na foto algumas áreas escuras produzidas pela evaporação da água de amassamento durante a secagem do material.

Na figura 6, observa-se a microestrutura da pasta de gesso quando preparada em meio ácido (0.03% de ácido cítrico). A micrografia mostra que não houve uma mudança significativa na forma dos cristais, continuando uma estrutura de cristais aciculares e bem definidos, com tamanho médio de comprimento de 14 μm e de largura entre 1,5 e 2 μm ; porém, aparecem arranjos formados por pacotes de agulhas segundo diferentes orientações; os cristais mais que imbricados, aparecem acoplados, possivelmente sendo a causa da queda das propriedades mecânicas do material pela diminuição da aderência entre eles.

A estrutura parece mais densa do que a apresentada pelo gesso sem retardador, mostrando que o arranjo cristalino formado pelos pacotes de agulhas favorece o preenchimento dos vazios, diminuindo a porosidade do material.

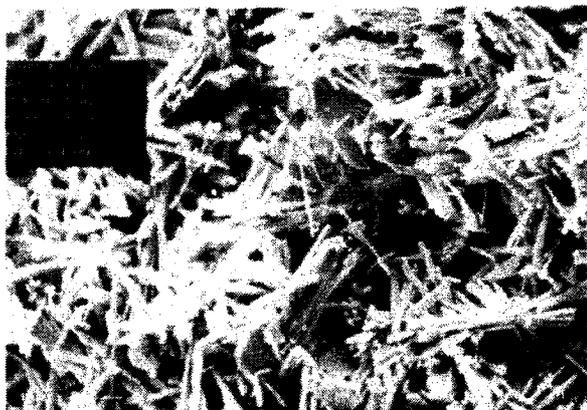


Figura 5 - Microestrutura do dihidrato sem retardador (4500x)



Figura 6 - Microestrutura do dihidrato em presença de 0,03% de ácido cítrico (5000x)

A figura 7 apresenta a microestrutura de uma pasta de gesso em presença de 0,8% de bórax. Observa-se a modificação da estrutura da pasta quanto ao tamanho, forma e arranjo espacial dos cristais. Os cristais aciculares começam a desaparecer, formando-se alguns cristais em forma hexagonal, de comprimento menor, de cerca de 12 μm , e largura na faixa de 2 a 5 μm , acompanhados de cristais irregulares e em presença de lâminas isoladas. Observa-se também presença de agulhas, porém em mínima quantidade. A falta de imbricamento e entrelaçamento dos cristais explicam a queda nas propriedades mecânicas do material quando empregado este retardador, mas, os cristais pequenos ajudam a preencher os vazios, observando-se uma estrutura mais densa com menor porosidade.

A figura 8 mostra o efeito de 8% de caseína. A estrutura aparece formada por cristais aciculares, conservando a forma dos cristais quando não é empregado retardador, porém, os cristais têm comprimento menor, na faixa de 10 a 14 μm e largura próxima de 2 μm .

Maior quantidade de placas é observada, também de menor tamanho, mas alguns cristais parecem estar entrelaçados e outros em simples contato com seus vizinhos. É observada alguma porosidade, sendo também uma estrutura bastante densa. Este tipo de estrutura conjuntamente à cristalinidade observada com DRX, explicam o excelente comportamento do material quanto às propriedades mecânicas em presença deste retardador.

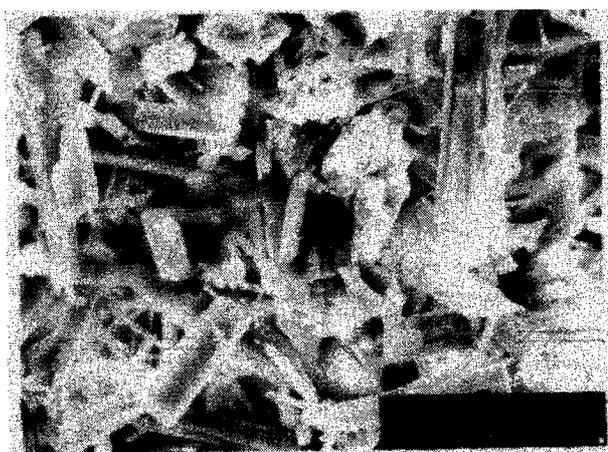


Figura 7 - Microestrutura do dihidrato em presença de 0,8% de bórax (5000x)

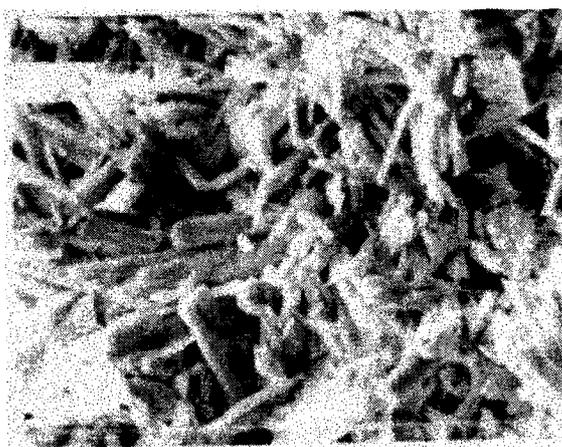


Figura 8 - Microestrutura do dihidrato em presença de 8% de caseína (5000x)

A micrografia 9 apresenta a microestrutura de uma pasta de gesso quando adicionado 1,5% de gelatina. Observa-se que a estrutura foi bastante modificada em presença deste retardador. Os cristais em forma de agulha desaparecem totalmente; em seu lugar, aparecem cristais irregulares, grossos, de comprimento menor, com comprimento médio menor do que 10 μm e largura na faixa entre 5 e 10 μm , alguns deles arredondados e com presença significativa de placas. Os cristais não parecem ter nenhuma aderência, pelo contrario, parecem estar sobrepostos uns aos outros. Alguma porosidade aparece, mas a estrutura parece bastante densa. A forma de cristais arredondados e grossos, sem nenhuma aderência, é responsável pela queda acentuada das propriedades quando empregado este retardador. A formação de cristais grossos e curtos quando empregada a gelatina deve-se ao fato de que com baixa velocidade na hidratação, produzida pelo retardador, os cristais são formados por poucos núcleos de tamanhos maiores, tendo tido mais tempo para se formar.

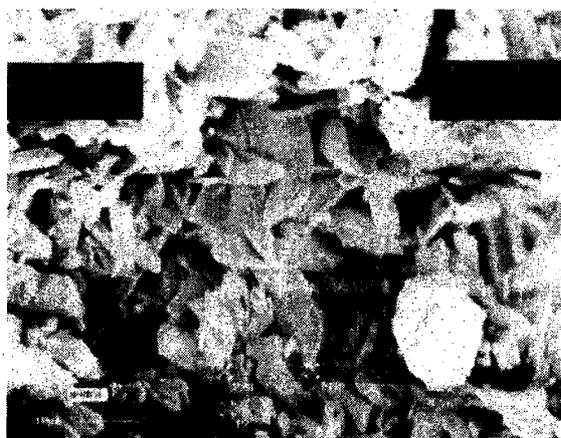


Figura 9 - Microestrutura do dihidrato em presença de 1,5% de gelatina (4500x)

A tabela 3 apresenta a relação entre a microestrutura e os resultados de resistência à compressão (HINCAPIE 1997). Observa-se que os maiores valores de resistência à compressão são conseguidos com cristais em forma de agulha e imbricados, de maior comprimento e menor largura, nas pastas de gesso sem retardador e em presença de caseína. Quando a microestrutura se apresenta como pacotes de agulhas bem definidas, em presença de ácido cítrico, a resistência tende a diminuir. Na microestrutura com placas hexagonais e de maior tamanho, formada em presença de bórax, a queda da resistência se acentua pela falta de aderência entre os cristais. A queda significativa da resistência à compressão, em pastas com adição de gelatina, ocorre pela falta de aderência entre os cristais grossos e curtos.

TABELA 3

RELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURA E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

	Forma do Cristal	Arranjo Cristalino	Comprimento do Cristal (μm)	Largura do Cristal (μm)	Resistência à Compressão
Sem retardador	agulha	imbricamento	12 a 17	1	9,8
Ácido cítrico	agulha	pacotes	14	1,5 a 2	8,1
Bórax	hexagonal	sobrepostos	12	2 a 5	7,0
Caseína	agulha	imbricamento	10 a 14	2	9,7
Gelatina	irregular, grosso	sobrepostos	<10	5 a 10	4,2

4 CONCLUSÕES

Do estudo realizado e a partir dos resultados obtidos nos ensaios pode-se numerar as seguintes conclusões.

- A *calorimetria pseudo-adiabática*, permitiu observar a ação retardadora dessas substâncias.
- Comprovou-se pelas curvas calorimétricas que as substâncias empregadas neste trabalho, influem na reação de hidratação da pasta de gesso. Ao aumentar o teor de aditivo empregado, o período de indução é prolongado e, conseqüentemente, o tempo de início de pega é retardado.
- Quando empregado ácido cítrico e bórax, a velocidade de reação dá-se no mesmo tempo que o material sem retardador, chegando inclusive até a acelerar a velocidade da reação de 25 para 22 minutos como ocorre quando empregado bórax, mostrando que a reação de hidratação se mantém. Isto ocorre porque o efeito é o de retardar a formação de núcleos de cristalização do dihidrato.
- Quando empregada caseína ou gelatina, o início de pega é afetado pela formação de uma pasta gelatinosa, a qual cobre os grãos de hemidrato e retarda o seu contato com a água. Estas substâncias afetam assim a velocidade de reação de maneira diferente. Ao aumentar o teor de aditivo adicionado, diminui o DDT_m atingido, mostrando que o calor liberado é menor com relação à pasta sem retardador e, portanto, a reação de hidratação nesta etapa diminui. Por ter a capacidade de formar um gel, as macromoléculas das proteínas, afetam tanto a solubilidade dos grãos de hemidrato como a precipitação do dihidrato.
- As concentrações encontradas, que retardam o início de pega para 1 hora foram: 0,03% de ácido cítrico, 0,8% de bórax, 8 % de caseína e 1,5% de gelatina.
- O MEV permite observar as mudanças cristalinas que ocorrem quando são adicionadas substâncias ao gesso de construção. A microestrutura é afetada por todas as substâncias retardadoras estudadas, sendo menos afetada pela caseína. A adição de ácido cítrico afeta de maneira desprezível a microestrutura do material; com a adição de bórax observa-se uma mudança da forma e tamanho dos cristais. Já a

gelatina, afeta de maneira significativa o tamanho e forma cristalina, apresentando cristais arredondados e grossos, bem diferentes das agulhas que caracterizam o gesso endurecido.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CASPAR, J.P. et al. Influence of the microstructure of set plaster on its mechanical properties. In: *Eurogypsum - XXI Congress. Versailles, June, 1996.* (Sem demais dados bibliográficos)
- CLIFTON, J. R. *Some aspects of the setting and hardening of gypsum plaster.* Gaithersburg, MD, National Bureau of Standards, 1973. (Technical Note, 755)
- COMBE, C., SMITH C. The effects of the organic acids and salt on the setting of gypsum plaster. I. Acetates. *Journal Applied Chemistry*, n.14, p.544-53, 1964.
- COMBE, C., SMITH C. The effects of the organic acids and salt on the setting of gypsum plaster. II. Tartrates. *Journal Applied Chemistry*, n.15, p.367-73, 1965.
- COMBE, C., SMITH C. The effects of the organic acids and salt on the setting of gypsum plaster. III. Citrates. *Journal Applied Chemistry*, n.16, p.73-77, 1966.
- DEUTSCHIE INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN 1168: part 2, 1975 - *Building plaster requirements, testing control.*
- FORG, G. Influence of various retarders on the crystallization and strength of plaster of Paris. *Zement - Kalk - Gips*, n. , p.229-32, 1989.
- FISCHER, B. Causes of the drop in conductivity during the hydration of gypsum plaster mixes. *Zement - Kalk - Gips*, n.5, p.288-92, 1994.
- GERARD, H. Measurement of temperature and time behaviour for evaluating gypsum hydration characteristics. *Zement - Kalk - Gips*, n.8, p.426-9, 1991.
- HALLOWS, J. C. *Property-structure relationships in set gypsum plasters.* London, 1992. Thesis (Imperial College of Science, Technology & Medicine).
- HINCAPIE, A. M. *Efeito de substâncias retardadoras de pega nas propriedades do gesso de construção.* São Paulo, 1997. Dissertação (EPUSP - Departamento de Engenharia de Construção Civil).
- HINCAPIE, A. M., CINCOTTO, M. A. *Seleção de substâncias retardadoras do tempo de pega do gesso de construção.* São Paulo : EPUSP, 1997. 25p. (Boletim BT/PCC/184).
- INTERNATIONAL UNION OF TESTING AND RESEARCH LABORATORIES FOR MATERIALS AND STRUCTURES - Sulfates de calcium et matériaux dérivés: rapport de synthèse sur les méthodes d'analyse (détermination de la composition chimique et mineralogique). *Matériaux et Constructions*, v.15, n. 85, p. 63-105, 1982 b.
- KNAUF, N. Le microscope électronique à balayage et le plâtre. *Revue des Matériaux de Construction*, n. 685, p.11-16, 1973.
- KOSLOWSKI, T, LUDWIG, U. Retardation of gypsum plasters with citric acid: mechanism and properties. In: *CHEMISTRY and technology of gypsum.* s.l.p., 1983. p.97-104.
- KARMAZSIN, E., MURAT, M. Étude des systèmes $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ par calorimétrie isotherme. I. Recherches préliminaires sur quelques facteurs qui influencent la vitesse d'hydratation de $\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ en milieu pur. *Revue des Matériaux de Construction*, n.707, p. 219-26, 1977.
- KRONERT, W., HAUBERT, P. Études du mécanisme de la prise des demi-hydrates "alpha et beta". *Revue des Matériaux de Construction*, n.700, p. 176-82, 1976.
- KARNI E. Gypsum in construction: origin and properties. *Materials and Structures*, n.28, p.92-100, 1995
- LEWRY, A. J., WILLIAMSON, J. The setting of gypsum plaster. Part I: the hydration of calcium sulphate hemihydrate. *Journal of Materials Science*, v. 29, n 20, p. 5279-84, 1994a.
- LUDWIG, U, SINGH, N. Hydration of hemidrate of gypsum and its supersaturation. *Cement and Concrete Research*, v. 18, p. 291-300, 1978.
- LUDWIG, U., SINGH N. Effect of temperature and methyl cellulose on the hydration of gypsum bb hemihydrate. *Il Cemento*, n.1, p.39-50, 1979.
- MAGNAN, M. Mécanisme et cinétique de l'hydratation du plâtre. *Revue des Matériaux de Construction*, n. 671, p.28-31, 1973.
- MURAT, M., JEANDOT, G. Méthodes de mesures et interpretation des effets thermiques associés à l'hydratation des sulfates de calcium et des plâtres industriels. *Revue des Matériaux de Construction*, n. 680, p.14-23, 1973a.
- MURAT, M., JEANDOT, G. Apport de la microscopie électronique à balayage pour l'étude des plâtres durcis. étude de l'influence de quelques modificateurs de prise. *Matériaux et Constructions*, v.6, n.32, p.129-35, 1973b.
- MURAT, M., PUSZTASZERI, L., GREMION, M. Correlations "texture cristalline-proprietés mécaniques" des plâtres durcis: étude préliminaire. *Matériaux et Constructions*, v.8, n.47, p.377-85, 1975.
- ROSSLER, M., ODLER, I. Relationships between pore structure and strength of set gypsum pastes. Part 1: influence of water/gypsum ratio and temperature. *Zement - Kalk - Gips*, n.2, p.96-100, 1989.
- TESCHNER, A. Changes in the physical properties of hydrated bb hemihydrate on drastic lowering of the water/plaster ratio. *Zement - Kalk - Gips*, n. 8, p. 430-4, 1991.
- THOLE, V. Determination of the end of hydration of gypsum plaster at room temperature using temperature-time curve. *Zement - Kalk - Gips*, n.2, p.70-4, 1994.
- ULLMAN'S *encyclopedia of industrial chemistry*. 5.ed. Weinheim, Federal Republic of Germany : s. l. p., s. d.

ANGELA MARIA HINCAPIE
Mestre, Departamento de Construção Civil USP
Engenheira Civil, Mestre em Engenharia (EPUSP)
Medelín-Colômbia
E-mail: jmvr@epm.net.co.

MARIA ALBA CINCOTTO
Professora Doutora Pesquisadora associada ao
Departamento de Engenharia de Construção Civil
da Escola Politécnica Universidade de São Paulo USP
Caixa postal 61 548 São Paulo 05508 900
E-mail: Cincotto@pcc.usp.br