

## EFEITO RETARDANTE DO CMC NO GESSO ALFA

Leila M. Baltar<sup>1</sup>, Carlos A.M. Baltar<sup>1</sup>.

### RESUMO

O gesso é um produto obtido a partir da calcinação da gipsita e possui a propriedade de se hidratar em contato com a água, passando por etapas de dissolução, nucleação e recristalização, adquirindo resistência mecânica depois de um determinado tempo. São conhecidos dois tipos de gesso: alfa e beta. A qualidade do gesso produzido depende do processo de calcinação e do tipo de gipsita utilizados. O gesso alfa é um produto obtido a partir da gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) calcinada sob condições de temperatura entre 125-180°C e pressão acima da atmosférica. A estrutura cristalina formada influenciará as propriedades físicas do produto endurecido. O uso de aditivos permite modificar a estrutura cristalina a fim de se obter produtos melhorados. A partir do gesso alfa, é possível chegar a produtos nobres, com maior valor agregado, como o gesso dental e o gesso ortopédico. Neste trabalho foi estudada a influência da adição de carboximetilcelulose de sódio (CMC) ao gesso alfa. Foram feitos testes de tempo de pega, consistência, calor de hidratação e resistência à compressão. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar as modificações ocorridas nos cristais formados em presença do polissacarídeo. O CMC apresentou influência significativa no tempo de pega da pasta de gesso. A adição de 0,025% de carboximetilcelulose de sódio provocou o aumento no tempo de pega inicial e final de 4,2 e 6,7 para 4,7 e 10,2 minutos, respectivamente. Na concentração de 0,1%, o tempo de pega inicial e final passou para 83 e 103,5 minutos. O efeito retardante do CMC é atribuído à facilidade de interação do grupo  $-\text{COO}$  com o cálcio originado da dissolução do hemidrato para a formação do carboxilato de cálcio.

Palavras-chave: gesso alfa, polissacarídeo, aditivo, processo de hidratação, tempo de pega, retardante.

### ABSTRACT

Plaster is a product obtained from the calcination of gypsum and has the property to rehydrate in contact with water, passing through stages of dissolution, nucleation and crystallization, acquiring mechanical strength after a certain time. Are known two types of plaster: alpha and beta. The quality of plaster produced depends on the calcination process and the type of gypsum used. The alpha plaster is a product obtained from the gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) calcined under conditions of temperature between 125-180 ° C and pressure above atmospheric. The crystal structure formed will influence the physical properties of the hardened product. The use of additives can modify the crystalline structure in order to obtain improved products. From the alpha plaster, you can reach noble products with higher added value, such as dental plaster and orthopedics. Tests of setting

<sup>1</sup> UFPE - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia de Minas. Rua Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, CEP: 50.740-530, Recife, PE, Brasil. E-mail: lmb@ufpe.br

time, consistency, heat of hydration and compressive strength there were done to appraise the effect of sodium carboxymethylcellulose (CMC) added. The scanning electron microscopy was used to observe the changes occurring in the crystals formed in the presence of polysaccharide. The CMC had significant influence on setting time of the pulp plaster. The addition of 0.025% carboxymethylcellulose sodium caused an increase in the initial and final setting time of 4.2 and 6.7 to 4.7 and 10.2 minutes, respectively. At 0.1%, the initial and final setting time rose to 83 and 103.5 minutes. The retardant effect of CMC is attributed to the ease of interaction between the group-COO-and calcium from the dissolution of hemidrato for the formation of calcium carboxylate.

Key-words: Alpha plaster, polysaccharide, additive, hydration process, setting time, retardant.

## 1. INTRODUÇÃO

O Pólo gesso do Araripe é responsável por 91,7% da produção de gipsita e 87% da produção nacional de gesso (LYRA SOBRINHO e DANTAS, 2008). O gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) é obtido a partir da calcinação da gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). No processo de calcinação, a gipsita perde uma e meia molécula de água de cristalização e forma o hemidrato. O gesso pode ser utilizado em diversas áreas, tais como na construção civil; na indústria química; na área de saúde, etc. O gesso alfa é um produto da calcinação da gipsita em autoclave, em condições de pressão acima da atmosférica. Suas características especiais fazem com que ele possa ser utilizado para obtenção de produtos mais nobres, como o gesso ortopédico e o gesso dental.

O hemidrato possui a propriedade de se hidratar, em contato com a água. Após um determinado tempo, cristaliza e solidifica, adquirindo resistência mecânica. A quantidade de água necessária para obter uma boa trabalhabilidade excede a quantidade requerida estequiometricamente (que é de 18,6g para cada 100g de gesso). Este excesso de água utilizado provoca o surgimento de poros que diminuem a resistência mecânica do gesso no estado endurecido.

O uso de aditivos é uma prática usada para melhorar as características do gesso no estado fresco e no estado endurecido. Diversos aditivos costumam ser utilizados como modificadores do tempo de pega (BALTAR *et al.*, 2005; DOMINGUEZ e SANTOS, 2001; PERES *et al.*, 2008): Os sulfatos de potássio e de cálcio são citados como aceleradores de pega (LEINFELDER e LEMONF, 1989), enquanto, ácido cítrico e seu sal de sódio, acetatos e bórax, entre outros, são conhecidos como retardadores de pega (HENAO e CINCOTTO, 1997; HINCAPIE e CINCOTTO, 1997; PERES *et al.*, 2008; LÓPEZ, 1997).

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito retardante do CMC nas pastas de gesso alfa. Além da determinação do tempo de pega, foram realizados testes para monitorar o calor liberado durante as reações de hidratação do hemidrato, a consistência da pasta e a resistência mecânica do gesso endurecido. As modificações ocorridas nos cristais formados em presença do polissacarídeo foram observadas através da microscopia eletrônica de varredura

O CMC é um polissacarídeo derivado sintético da celulose, obtido a partir do tratamento químico da celulose com hidróxido de sódio e monocloroacetato de sódio. Outros polissacarídeos foram

testados, anteriormente, como aditivos para o gesso alfa tais como: A celulose, o amido e a dextrina (BALTAR, 2009).

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. A amostra

Foi utilizado um gesso alfa produzido e fornecido pela Mineradora São Jorge (MSJ). A amostra apresentou tamanho médio das partículas igual a 14,3  $\mu\text{m}$ . A distribuição granulométrica da amostra está representada na Figura 1.

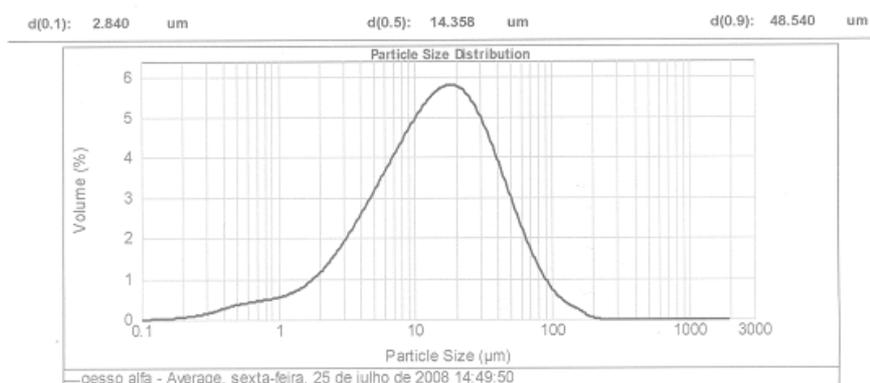


Figura 1 – Distribuição granulométrica da amostra de gesso alfa utilizado no estudo.

### 2.2. Os Equipamentos

Os seguintes Equipamentos foram utilizados no estudo:

- Agitador Mecânico IKA / Eurostar microcontrolado;
- Aparelho de Vicat, da Solotest;
- Prensa Hidráulica Manual, com capacidade para 20 t, com indicador digital de força sensível a 1 kg;
- Balança Analítica H80, da Mettler;
- Balança semi-analítica, Marte-AS2000C;
- Sistema Pseudo-adiabático, com multímetro e termopar acoplado;
- Mesa de Adensamento por Choque, com contador de golpes digital, da Solotest;
- Forno Elektro Therm.
- Microscópio Eletrônico de Varredura – da FEI – Modelo QUANTA 200F;
- Granulômetro a Laser, modelo Mastersizer 2000, da Malvern.

### **2.3. Os Reagentes**

Usou-se um carboximetilcelulose de sódio (CMC), da SIGMA ALDRICH. Um citrato de sódio comercial também foi utilizado nos ensaios de consistência.

### **2.4. Metodologia Experimental**

A homogeneização do gesso com o CMC, em todos os testes foi feita, manualmente, em sacos plásticos, por um período de 2 minutos. Em todos os testes foi mantida a relação água/gesso igual a 0,4.

Na preparação das pastas, utilizou-se agitação mecânica com rotação de 250rpm.

#### **2.4.1. Determinação do Tempo de Pega**

Dois tempos de pega são associados ao endurecimento do gesso: O tempo de pega inicial e o final. De acordo com a Norma MB-3469 (1991), o tempo de pega inicial é definido como o “tempo decorrido a partir do momento em que o gesso tomou contato com a água, até o instante em que a agulha do aparelho de Vicat não penetrar mais no fundo da pasta, isto é, aproximadamente 1 milímetro acima da base”. Seguindo a mesma Norma, o tempo de pega final é o “tempo decorrido a partir do momento em que o gesso entrou em contato com a água, até o instante em que a agulha do aparelho de Vicat não mais deixar impressão na superfície da pasta”, indicando o seu endurecimento.

O tempo de pega é um parâmetro importante para o operador uma vez que determinará quanto tempo terá disponível para manusear a pasta de gesso antes do endurecimento. O tempo de pega foi determinado através do aparelho de Vicat, que consiste de um suporte que sustenta uma haste móvel, com uma agulha de um milímetro de diâmetro e cinquenta milímetros de comprimento, em uma das extremidades, tendo uma massa total igual a 300g. A haste pode ser mantida na altura desejada por meio de um parafuso e possui um indicador ajustável que se move sobre a escala graduada, em milímetros, presa ao suporte (MB-3469/1991).

Cada pasta foi preparada polvilhando-se a mistura: gesso (20g) e CMC (em concentrações pré-estabelecidas) em 8 ml de água destilada durante 10 segundos. A mistura ficou em repouso para hidratar por um período de 15 segundos. A homogeneização da pasta foi feita através de agitação mecânica, a 250 rpm, durante 15 segundos. Em seguida, a pasta foi, rapidamente, transferida para a forma e, após perder o brilho, seu excesso foi retirado com uma espátula. O conjunto forma/pasta foi virado e, então, foi feita a leitura da penetração da agulha do aparelho de Vicat.

#### **2.4.2. Determinação do calor de hidratação**

A hidratação do gesso ocorre através de uma reação exotérmica, ou seja, durante a hidratação há a liberação de energia em forma de calor. O acompanhamento desse calor liberado, em função do tempo, foi feito através de um sistema pseudo-adiabático. O sistema montado consta de um recipiente de plástico (onde foi colocada a pasta do gesso), um suporte de isopor com tampa (onde foi colocado o recipiente de plástico contendo a amostra) e um termopar que foi introduzido

à pasta através de um orifício existente na tampa do recipiente de isopor, envolto em um fino tubo de vidro.

A mistura de gesso (100g) e de aditivo (nas concentrações pré-determinadas) foi polvilhada em 40 ml de água destilada, num intervalo de 10 segundos; Ficou em repouso para hidratação por um período de 15 segundos e, em seguida, foi homogeneizada sob agitação mecânica, à 250rpm. Homogeneizada, a pasta foi rapidamente transferida para o sistema pseudo-adiabático onde, a cada minuto, foi feita a leitura do calor liberado durante a reação de hidratação.

#### **2.4.3. Determinação da consistência da pasta**

A consistência da pasta está diretamente relacionada à sua trabalhabilidade. Cincotto et al., (1995) definem a consistência como sendo a propriedade pela qual a pasta tende a resistir às deformações que lhes são impostas.

Nos ensaios de consistência foi utilizado o Aparelho de Vicat Modificado, com uma haste móvel de diâmetro e comprimento compatível com o suporte, e com uma sonda cônica acoplada na extremidade inferior. Esta sonda cônica, em alumínio, apresenta ângulo de ápice 53°08' e altura de 45 mm. A haste e a sonda pesam, juntas, 35g.

Adotou-se uma metodologia baseada na Norma Americana/ Associação Dental Americana, Especificação N°25, para produtos de Gesso Dental (1987), com alguns ajustes. Seguiu-se o seguinte procedimento: (1) a mistura do gesso (200g) com o CMC (0-1%) foi polvilhada em 120 ml de uma solução de citrato de sódio (a 1%), durante 10 segundos. Aguardou-se um intervalo de tempo de 20 segundos, para ocorrer a hidratação. Em seguida, foi feita a homogeneização da mistura sob agitação mecânica, a 250 rpm. (2) A pasta foi colocada no molde e (3) Foram feitas as leituras da penetração da sonda cônica aos 7, 8 e 9 minutos contados a partir do início da mistura.

#### **2.4.4. Determinação da resistência à compressão**

A influência da adição do CMC nas propriedades mecânicas do gesso endurecido foi monitorada através da determinação da resistência à compressão, que é a tensão máxima exigida para fraturar a estrutura por esmagamento.

Utilizou-se uma mesa de adensamento por choque para confecção dos corpos de prova, e uma prensa hidráulica manual para os testes de resistência à compressão.

As pastas preparadas para confecção dos corpos de prova foram feitas a partir de 600g de gesso e CMC (em concentrações pré-estabelecidas) polvilhados sobre a água destilada, durante 20 segundos. Após um intervalo de 20 segundos para hidratação, foi feita a homogeneização da pasta com agitação mecânica, a 250 rpm, durante 40 segundos. As pastas preparadas foram adicionadas aos moldes e adensadas em mesa de adensamento por choque com 30 golpes, para confecção dos corpos de prova com dimensões de (50x50x50)mm. Após o endurecimento da pasta, os corpos de prova foram desmoldados e secos a 45°C por 72 horas. Em seguida, ficaram em dessecador por mais 24 horas. Antes do rompimento, as faces dos corpos de prova que receberam o esforço foram medidas com um paquímetro. Em seguida, os corpos de prova foram rompidos por compressão na prensa hidráulica.

### 2.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O acompanhamento das modificações ocorridas nos cristais provocadas pela adição do CMC foi feito utilizando-se pequenas frações dos corpos de prova que haviam sido rompidos por compressão através de um microscópio eletrônico de varredura da FEI – Modelo QUANTA 200F, à baixo vácuo. As amostras foram colocadas nos porta-amostra e envolvidas por uma fita dupla-face de carbono, antes de serem analisadas.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Determinação do tempo de pega

Os resultados apresentados na Figura 3 mostram que o tempo de pega aumenta significativamente com o aumento da concentração do CMC. A adição de apenas 0,025% provocou um aumento dos tempos de pega, inicial e final, de 4,2 e 6,7 minutos para 4,7 e 10,2 minutos, respectivamente. Com 0,1% de CMC, os tempos de pega aumentaram para 83,0 minutos (inicial) e 103,5 minutos (final). Adições a partir de 0,075% geraram amostras quebradiças.

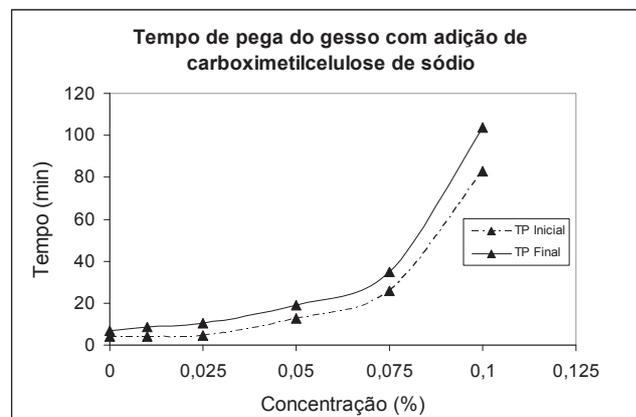


Figura 3 – Determinação do Tempo de pega do gesso com adições de CMC.

### 3.2. Determinação do calor de hidratação

As curvas de liberação de calor durante a reação de hidratação do gesso com adição de CMC são mostradas na Figura 4.

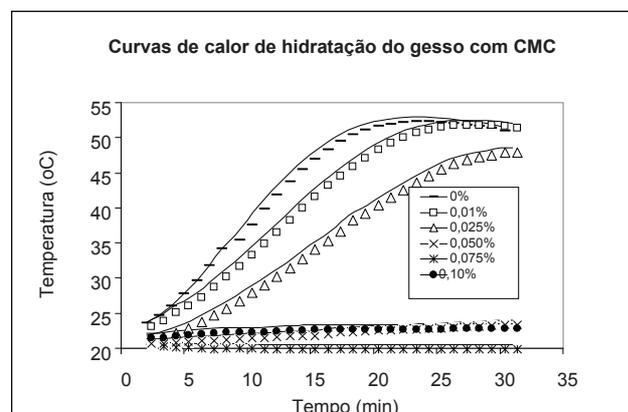


Figura 4 – Calor liberado durante a reação de hidratação do gesso com adição de CMC.

O final da reação de hidratação ocorre quando a curva atinge o valor de temperatura máximo. Os resultados mostram que o calor liberado diminui à medida que aumenta a concentração do CMC e que a temperatura máxima é atingida mais rapidamente no teste sem aditivo, indicando claramente o efeito retardante do CMC. O fato de, praticamente, não ter sido registrada reação de hidratação do hemidrato quando utilizadas concentrações mais altas do CMC explica a fragilidade das amostras obtidas com concentrações mais elevadas do aditivo.

O efeito retardante do CMC é atribuído à presença dos grupos metil carboxílicos de sódio que reagem com os íons de cálcio resultantes da dissolução do hemidrato, formando um carboxilato que diminui a disponibilidade do cálcio no meio, provocando o retardo na etapa de cristalização, aumentando o tempo de pega. Ludwig e Sing (1979), ao estudarem a adição de metilcelulose ao gesso, atribuíram os resultados obtidos à formação de um gel em torno do hemidrato que dificulta o contato do hemidrato com a água, alterando o processo de dissolução/cristalização e, conseqüentemente, retardando a pega.

### **3.3. Determinação da consistência da pasta:**

A influência da adição de CMC na consistência da pasta foi analisada através da penetração da sonda cônica do aparelho de Vicat. A penetração da sonda na pasta é inversamente proporcional a sua consistência. A concentração do CMC variou até 0,1%. As adições acima de 0,1% tornaram as pastas muito secas, dificultando a espatulação.

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos. Observa-se um aumento da consistência da pasta para concentrações de até 0,05% de CMC. A partir dessa concentração, a consistência diminui aumentando a penetração da sonda. Os resultados obtidos com as concentrações mais elevadas de CMC sugerem a possibilidade de se usar uma menor relação água-gesso.

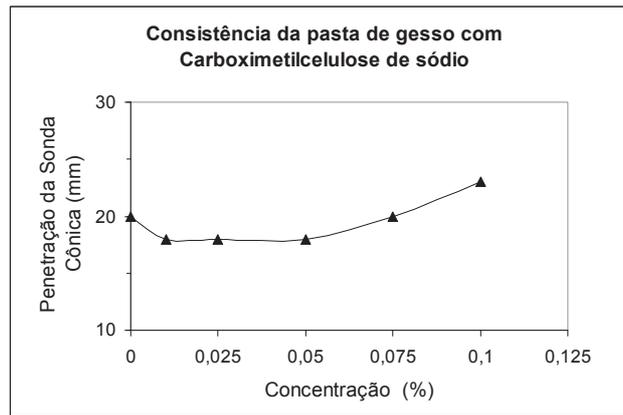


Figura 2 - Influência da adição de CMC na consistência da pasta de gesso.

### 3.4. Determinação da resistência à compressão

A influência da adição do CMC na resistência à compressão do gesso endurecido é mostrada na Figura 5. Observa-se uma diminuição da resistência para concentrações acima de 0,025%. A resistência à compressão baixou de 25,2 para 19,4 MPa, com 1% de adição, o que pode ser explicado pela redução da reação de hidratação mencionada anteriormente e, também, pelo aumento provocado pelo aditivo no tempo de pega, o que interferiu na formação do cristal e, conseqüentemente, na sua resistência mecânica.

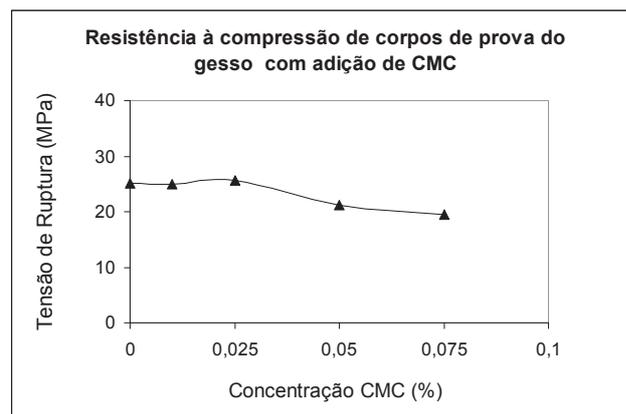


Figura 5 – Influência da concentração de CMC na resistência à compressão do gesso endurecido.

Com a adição de 0,075% de CMC, foi necessário um tempo de aproximadamente 3 horas para desenformar os corpos de prova, isso ocorreu devido ao prolongamento provocado no tempo de pega.

### 3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

Amostras de corpos de prova rompidos por compressão foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura e imagens da estrutura cristalina do gesso com e sem a adição do CMC estão representados nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

Através do MEV foi possível observar as modificações ocorridas na estrutura cristalina do gesso após a adição do CMC e associar às micrografias os resultados obtidos nos testes de resistência mecânica.

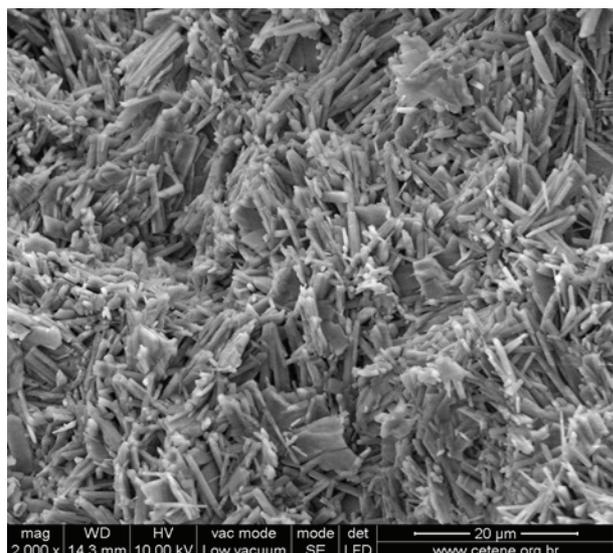


Figura 6 – Microestrutura do dihidrato sem aditivo (ampliação de 2.000 x).

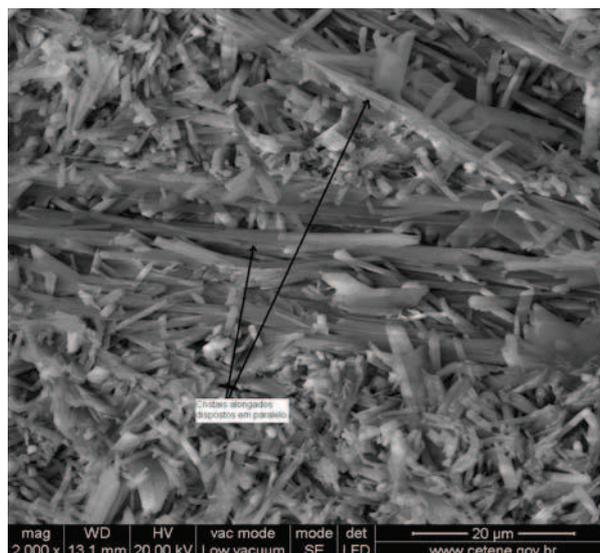


Figura 7 - Microestrutura do dihidrato com adição de 0,025% de CMC (ampliação 2.000 x).

A Figura 6 apresenta a microestrutura do dihidrato formado sem a presença de aditivo. É possível observar os cristais entrelaçados em forma de agulhas; a presença de algumas placas e de espaços vazios entre os cristais, ocasionados pela perda do excesso de água de amassamento que é utilizada para obter condições de trabalhabilidade.

A Figura 7 representa a microestrutura do dihidrato com as modificações provocadas pela presença do CMC (0,025%) na preparação da pasta. A estrutura apresenta-se densa, aparentemente com menos vazios do que o corpo de prova de referência, com os cristais menores entrelaçados, mas também apresentando cristais longos paralelos uns aos outros, alguns cristais mal formados e a presença de placas, que podem prejudicar a resistência mecânica do corpo de prova.

As modificações observadas na estrutura cristalina do gesso, com a adição do CMC ajudam a entender os efeitos observados nos testes de tempo de pega e resistência à compressão. A presença de cristais alongados é típica de uma estrutura cristalina que teve mais tempo para se desenvolver, ou seja, teve o tempo de pega prolongado. A disposição em paralelo dos cristais alongados justifica a diminuição da resistência mecânica da estrutura.

#### 4. CONCLUSÕES

Estudou-se a influência do CMC no tempo de pega do gesso e se verificou as conseqüências desse aditivo na consistência e na resistência mecânica da peça endurecida.

O CMC mostrou forte efeito retardante sobre o tempo de pega do gesso. O tempo de pega aumenta com a concentração do aditivo. Uma solução com apenas 0,025% provocou um aumento nos tempos de pega inicial e final de, aproximadamente, 12% e 52%, respectivamente. O calor liberado na reação de rehidratação diminui à medida que aumenta a concentração do CMC. Concentrações elevadas de CMC inibem a reação de rehidratação do gesso.

O efeito retardante do CMC é atribuído à formação de carboxilato de cálcio, que resulta em uma redução da quantidade de cálcio disponível acarretando um retardo na etapa de cristalização e, conseqüentemente, do tempo de pega.

A penetração da sonda diminui com adições de até 0,05% de CMC. A partir dessa concentração, a consistência diminui, sugerindo a possibilidade de se usar uma menor relação água-gesso. No entanto, concentrações de CMC acima de 0,025% provocam uma diminuição da resistência mecânica do gesso endurecido.

As análises realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura mostraram a presença de cristais alongados, típicos de uma estrutura cristalina que teve mais tempo para se desenvolver, o que confirma o efeito retardante do CMC.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- American National Standards. **Dental gypsum products**: specification n. 25. Chicago: American Dental Association Institute, [1987].
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **MB-3469**: gesso para construção: determinação das propriedades físicas da pasta. Brasília, DF, 1991. 3p.
- Baltar, C.A.M.; Bastos, F. de F.; Luz, A.B.da. Gipsita. In: Luz, A.B.; Lins, F.F. (ed.). **Rochas & Minerais Industriais**. 2ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. v.1, p. 505-526.
- Baltar, L.M. **Influência da adição de polissacarídeos nas propriedades físicas do gesso alfa**. 2009. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.
- Cincotto, M.A.; Silva, M.A. C.; Carasek, H. Argamassas de revestimentos: características, propriedades e métodos de ensaio. São Paulo: IPT, 1995.
- Domínguez, L.V.; Santos, A.G. **Manual del yeso**. Madrid: Asociación Técnica y Empresarial del Yeso -ATEDT, 2001. p.67.
- Henao, A.H.; Cincotto, M.A., **Seleção de substâncias retardadoras do tempo de pega do gesso de construção**. São Paulo: Escola Politécnica, USP,1997. (Boletim Técnico).

- Hincapie, A. M.; Cincotto, M.A. . Efeito de retardadores de pega no mecanismo de hidratação e na microestrutura do gesso de construção. **Ambiente Construído**, São Paulo, v.1, p. 7-16, jul./dez. 1997.
- Leinfelder, Karl F.; Lemonf, Jack E. **Clínica Restauradora**: materiais e técnicas. São Paulo: Santos, 1989. 380p.
- Lyra Sobrinho, A.C.P. de; Dantas, J.O.C. Gipsita. In: BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral**. Brasília: DIDEM, 2009. Disponível em: <[http://www.dnpm.gov.br/mostra\\_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=4370](http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=4370) >. Acesso em: 20 ago. 2010.
- López, M.M. Influencia de los aditivos em las características específicas de las formulaciones base yeso. In: GYPSUM FAIR97, 1997, Olinda. **Anais...** Olinda: FINEP/Sectma, Itep, 1997.
- Ludwig, U.; Singh, N. Effect of temperature and methylcellulose on the hydratation of gypsum II hemihydrate. **IL Cemento**, Milano, n.1, p.39-50, 1979.
- Peres, L.; Benachour, M.; Santos, V. A. dos. **O gesso**: produção e utilização na construção civil. Recife: Sebrae, 2008. 119 p.