



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – P²CEM**

ANDREA MACLEYBIANE GOIS TAVARES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO
ADITIVADAS COM RESINAS EPÓXI – ANÁLISES
CINÉTICAS, TERMODINÂMICAS E CALORIMÉTRICAS.**

**São Cristóvão (SE) – Brasil
2010**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ANDREA MACLEYBIANE GOIS TAVARES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO
ADITIVADAS COM RESINAS EPÓXI – ANÁLISES CINÉTICAS,
TERMODINÂMICAS E CALORIMÉTRICAS.

Dissertação de mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe como um dos pré-requisitos para obtenção do Título de Mestre.

ORIENTADOR: PROF. DR. ANTONIO REINALDO CESTARI

**São Cristóvão (SE) – Brasil
2010**

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO
ADITIVADAS COM RESINAS EPÓXI – ANÁLISES CINÉTICAS,
TERMODINÂMICAS E CALORIMÉTRICAS.

BANCA EXAMINADORA

Dr. Antonio Reinaldo Cestari (UFS)

Dra. Eunice Fragoso da Silva Vieira (UFS)

Dr. André Galembeck (UFPE)

Este exemplar Corresponde à Redação Final da
Dissertação de Mestrado defendida pela aluna
Andrea Macleybiane Gois Tavares, aprovada pela
comissão julgadora em _____ de _____
de _____.

Presidente da Banca

Dedico este trabalho aos meus Pais Airton e Adenilde, irmãos Anderson e Amanda e ao meu Esposo Dárcio Hersch, os quais são meus maiores tesouros.

AGRADECIMENTOS

Não poderia deixar de agradecer primeiramente a DEUS que é fonte suprema, luz da minha vida, a fortaleza que não me deixou desanimar, que me deu forças e me segurou nas muitas dificuldades enfrentadas. A ti Senhor todo meu agradecimento e louvor!

Agradeço aos meus pais, Airton e Adenilde, pelo dom da vida e por todo apoio afetivo e financeiro que me ofereceram durante esta jornada. Devo tudo a vocês, o que sou e aonde cheguei. Agradeço ainda aos meus irmãos, Anderson e Amanda, que mesmo nas horas de estresse, sei que sempre torceram por mim. Amo muito vocês.

Ao meu esposo, Dárcio Hersch, pelo carinho, amizade, companheirismo e amor a mim dedicados. Enfrentamos muitas tempestades, mas existe amor verdadeiro e a luz sempre volta a brilhar. Te amo “CABEÇÃO”, você foi muito importante nos momentos em que quase fraquejei, sempre me incentivando a crescer. Você é A+ em minha vida!

A todos meus familiares e amigos que vibraram com minha vitória e torceram por mim, em especial a Leide e Fábio, que como sempre foram grandes amigos. Sei que posso contar com vocês, valeu mesmo.

Aos meus orientadores, Reinaldo e Eunice, por acreditarem em mim e por todo incentivo. Devo muito a vocês a pessoa que sou hoje, foi uma honra ter sido aluna de vocês, aprendi e amadureci bastante, obrigada.

As minhas amigas, Angélica, Liliane, Viviana, Gracy, Makcydra e Michella, apesar de muitas vezes me mandarem embora da sala de estudos, o que entendo assumo que converso demais kkk! Amo todas vocês, passamos por muitas dificuldades, mas também alcançamos esta vitória juntas. Vou levá-las sempre em meu coração.

Aos meus amigos do LSAM, Cíntia, Karine, Renata, Cecília, Genelane, Gabriela, Eduardo, Ícaro, e em especial ao Marcos, por toda ajuda e companheirismo no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores, Euler e André, por aceitarem participar da banca de defesa da dissertação e por todas as considerações levantadas.

Ao Luis Pereira pela colaboração nas análises de DRX e FTIR realizadas na Unicamp.

A todos os professores pelos ensinamentos oferecidos, e em especial a professora Ledjane pelas palavras de incentivo em minha qualificação.

A CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O cimento é um dos materiais mais utilizados no mundo, apresentando uma larga versatilidade. No entanto, devido à sua natureza química, está sujeito a vários tipos de desgastes, especialmente por agentes de natureza ácida. Com a finalidade de prolongar o tempo de vida útil desse material, buscaram-se novas formulações de pastas de cimento através da adição de aditivos específicos. O objetivo deste trabalho é a modificação de pastas de cimento com resinas epóxi, as quais promovem maior resistência desses materiais frente aos ataques ácidos. Foram sintetizadas três pastas de cimento com resinas epóxi (GY, PY-1 e PY-2) e uma pasta padrão, composta de cimento e água. Para preparação utilizaram-se dois tipos de resinas epóxi, uma do tipo bisfenol-A e seu endurecedor de isoforonodiamina (GY) e outra, uma combinação do bisfenol-F e do bisfenol-A com endurecedor de poliamidoamina (PY-1 e PY-2). Após 30 dias de hidratação, as amostras foram caracterizadas por DRX, FTIR e por análise térmica (TG e DSC). A caracterização das pastas sugeriu a presença de baixas quantidades de portlandita (Ca(OH)_2) nas composições com maior porcentagem de resina epóxi. Os processos de hidratação das pastas de cimento foram estudados por calorimetria isotérmica. Os dados energéticos de entalpia de hidratação foram todos de natureza exotérmica. Foi verificado que a adição do polímero retardou o processo de hidratação das pastas, reduzindo o fluxo de calor liberado em função da porcentagem de resina adicionada. As curvas de liberação do fluxo de calor mostraram a presença de vários processos cinéticos distintos. Os dados de hidratação foram bem ajustados ao modelo cinético de Avrami. O estudo cinético de interação de HCl com as pastas de cimento foi realizado pelo método de batelada nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C. O modelo cinético de Avrami também foi o que mais se mostrou eficiente em descrever as isotérmicas cinéticas. Foram observados que as constantes cinéticas de interação do ácido com as pastas aumentaram com o aumento da temperatura, e diminuíram em função do aumento da quantidade de polímero adicionado nas pastas. A velocidade de reação das pastas de cimento com o HCl foi estimada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo de Avrami. Foram verificados valores de velocidade de reação da ordem de $10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ para a pasta padrão e da ordem de $10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ para as pastas aditivadas. Em geral, a análise dos parâmetros cinéticos indicou que o aumento da porcentagem de resina na composição das pastas reduziu a velocidade de reação e, aumentou a resistência dessas pastas ao ataque ácido.

Palavras-chave: Pastas de cimento; Resina epóxi; Microcalorimetria; Ataque ácido.

ABSTRACT

Cement has been used in the world, presenting a wide versatility. However, due to its chemical nature, it is subject to several types of chemical damages, especially for agents of acidic nature. With the purpose of increase its life-time, new cement slurries have been modified with the addition of specific additives. The objective of this work is to modify cement slurries with epoxy resins, which promote higher resistance of those materials in relation to acid attacks. Three cement slurries were synthesized with epoxy resins (GY, PY-1 and PY-2) and a standard slurries, which was composed by cement and water ($w/c = 0,5$). The syntheses were performed according to the API recommendations. After 30 days of hydration, the samples were characterized by XDR, FTIR and thermal analysis (TG and DSC). The slurries characterization has suggested the presence of low amounts of portlandita (Ca(OH)_2) in the slurry with the higher content of polymerized epoxy resin. The hydration processes of the cement slurries were studied by heat-conduction microcalorimetry. The energetic and enthalpic hydration data were all exothermic in nature. It was verified that the addition of the polymers delayed the processes of hydration of the slurries, decreasing the flow of heat released as a function of the amount of added resin. The cumulative heat release curves have shown the presence of multilinearity of the kinetic processes. The hydration microcalorimetric data were well fitted to the multistep Avrami kinetic model. A kinetic study of HCl interaction with the new slurries were performed by the batch methodology at 25, 35, 45 e 55°C. The Avrami kinetic model also appears to be the most efficient in describing the kinetic isotherms. It was observed that the kinetic constants of interaction of the acid with the slurries increased with the increase of temperature and decreased as a function of the amount of resin added in the slurries. The speed of reaction of the cement slurries with HCl was determined from the kinetic parameters obtained by the Avrami model. Speed reaction in the order of 10^{-3} mol.g.h⁻¹ were found for the standard slurry and of the order of 10^{-5} mol.g.h⁻¹ for the slurries with the epoxy resins. In general, the analysis of the kinetic parameters indicated that increasing the resin amount in the composition of the slurries reduced the reaction speed and increased the resistance of those slurries to the acid attack.

Keywords: Cement slurries; Epoxy resins; Microcalorimetry; Acid attack.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Curva da evolução do calor de reação na hidratação do cimento a 25°C	26
Figura 2- Esquema genérico da formação da camada de cimento corroída, devido ao ataque de substâncias ácidas HX.....	29
Figura 3- Reação do Bisfenol-A (BPA) (a) com a Epicloridrina (b) na síntese da Resina Epóxi (c).....	31
Figura 4- Esquema genérico das principais reações entre o grupo epóxi e uma amina primária	32
Figura 5 – Esquema genérico da formação de ligações cruzadas em sistemas epóxi curados por grupos amino	33
Figura 6- Estrutura molecular da resina epóxi DGEBA	34
Figura 7- Estruturas químicas: resina GY279 (a), resina PY340 (b); endurecedor Aradur 2963 (c) e endurecedor Versamid 125 (d)	44
Figura 8- Foto ilustrando a visão interna do calorímetro C80(SETARAM).....	48
Figura 9- Esquema geral do vaso calorimétrico do sistema de quebra de membrana do calorímetro C80(SETARAM).....	49
Figura 10- Ilustração do banho termostático (esquerda) e do esquema montado durante a realização do experimento (direita)	50
Figura 11- Difratoograma de Raios-X das pastas de cimento sintetizadas	52
Figura 12- Difratoograma de Raios-X da pasta de cimento padrão antes e após ataque ácido, à 25°C.....	54
Figura 13- Difratoograma de Raios-X da pasta de cimento GY antes e após ataque ácido, à 25°C.....	54

Figura 14- Difratoograma de Raios-X da pasta de cimento PY-1 antes e após ataque ácido, à 25°C.....	55
Figura 15- Difratoograma de Raios-X da pasta de cimento padrão antes e após ataque ácido, à 25°C.....	55
Figura 16- Espectros de infravermelho das pastas de cimento padrão, PY-1, PY-2 e da resina PY340.....	57
Figura 17- Espectros de infravermelho das pastas de cimento padrão, GY e da resina GY279.....	58
Figura 18- Curvas de TG das pastas de cimento após 30 dias de hidratação.....	59
Figura 19- Curvas de DTG das pastas de cimento após 30 dias de hidratação.....	60
Figura 20- Curvas de DSC das pastas de cimento após 30 dias de hidratação.....	62
Figura 21- Evolução do fluxo de calor liberado no processo de hidratação da pasta de cimento padrão.....	63
Figura 22- Evolução do fluxo de calor liberado no processo de hidratação da pasta de cimento PY-2.....	64
Figura 23- Evolução do fluxo de calor liberado no processo de hidratação da pasta de cimento PY-1.....	64
Figura 24- Evolução do fluxo de calor liberado no processo de hidratação da pasta de cimento GY.....	65
Figura 25- Evolução do fluxo de calor liberado nas primeiras horas do processo de hidratação das pastas de cimento endurecidas.....	65
Figura 26- Somatório do fluxo de calor liberado no processo de hidratação das pastas de cimento.....	67
Figura 27- Confrontação do modelo não-linear de pseudo-primeira ordem para a evolução do fluxo de calor para as pastas de cimento.....	70

Figura 28- Confrontação do modelo não-linear de pseudo-segunda ordem para a evolução do fluxo de calor para as pastas de cimento.....	70
Figura 29- Confrontação do modelo cinético não-linear de Avrami para a evolução do fluxo de calor para as pastas padrão, PY-1 e PY-2.....	71
Figura 30- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para o processo de hidratação da pasta PY-1.....	73
Figura 31- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para o processo de hidratação da pasta padrão.....	73
Figura 32- Confrontação entre os valores experimentais (pretos) e calculados (vermelho) do modelo pseudo-primeira ordem para o processo de hidratação da pasta padrão.....	74
Figura 33- Confrontação entre os valores experimentais (pretos) e calculados (vermelho) do modelo pseudo-segunda ordem para o processo de hidratação da pasta padrão.....	75
Figura 34- Linearização do modelo cinético de Avrami para a evolução do fluxo de calor da pasta padrão.....	76
Figura 35- Linearização do modelo cinético de Avrami para a evolução do fluxo de calor da pasta PY-1.....	76
Figura 36- Linearização do modelo cinético de Avrami para a evolução do fluxo de calor da pasta PY-2.....	77
Figura 37- Confrontação do modelo cinético linear de Avrami para a evolução do fluxo de calor para a pasta padrão.....	78
Figura 38- Confrontação do modelo cinético linear de Avrami para a evolução do fluxo de calor para a pasta PY-1.....	79
Figura 39- Confrontação do modelo cinético linear de Avrami para a evolução do fluxo de calor para a pasta PY-2.....	79
Figura 40- Quantidade de ácido que interagiu com a pasta padrão, em função do tempo de contato e da temperatura.....	81

Figura 41- Quantidade de ácido que interagiu com a pasta GY, em função do tempo de contato e da temperatura.....	82
Figura 42- Quantidade de ácido que interagiu com a pasta PY-1, em função do tempo de contato e da temperatura.....	82
Figura 43- Quantidade de ácido que interagiu com a pasta PY-2, em função do tempo de contato e da temperatura.....	83
Figura 44- Ilustração das pastas de cimento antes e após ataque ácido (HCl 0,1mol.L ⁻¹).....	84
Figura 45 – Ilustração das pastas de cimento imersas na solução de HCl 15% após uma semana de contato, na temperatura ambiente.....	84
Figura 46 – Ilustração das pastas de antes e após interação com solução de HCl 15% durante uma semana de contato, à temperatura ambiente.....	86
Figura 47- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta padrão, numa concentração de HCl 0,1 mol.L ⁻¹ , na temperatura de 25°C.....	87
Figura 48- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta GY, numa concentração de HCl 0,1 mol.L ⁻¹ , na temperatura de 25°C.....	87
Figura 49- Confrontação entre os valores experimentais (pontos) e calculados (linhas) do modelo pseudo-primeira ordem para a pasta PY-2 em diferentes temperaturas, na concentração inicial de HCl 0,1 mol.L ⁻¹	90
Figura 50- Confrontação entre os valores experimentais (pontos) e calculados (linhas) do modelo pseudo-segunda ordem para a pasta PY-2 em diferentes temperaturas, na concentração inicial de HCl 0,1 mol.L ⁻¹	91
Figura 51 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta padrão na temperatura de 25°C.....	92
Figura 52- Confrontação gráfica entre os valores de Qt calculados no modelo de Avrami (linhas) e os valores experimentais (pontos) para a pasta padrão.....	93

Figura 53- Confrontação gráfica entre os valores de Q_t calculados no modelo de Avrami (linhas) e os valores experimentais (pontos) para a pasta GY.....	94
Figura 54- Confrontação gráfica entre os valores de Q_t calculados no modelo de Avrami (linhas) e os valores experimentais (pontos) para a pasta PY-1.....	95
Figura 55- Confrontação gráfica entre os valores de Q_t calculados no modelo de Avrami (linhas) e os valores experimentais (pontos) para a pasta PY-2.....	95
Figura 56- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta GY a 25°C.....	96
Figura 57- Confrontação entre os valores de Q_t calculados no modelo de difusão intrapartícula (linhas) e os valores experimentais (pontos) para a pasta GY.....	98
Figura 58- Resultados experimentais (pontos) e calculados (linhas) de Q_t , pelo modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem, para a pasta padrão em diferentes temperaturas.....	102
Figura 59- Resultados experimentais (pontos) e calculados (linhas) de Q_t , pelo modelo cinético não linear de pseudo-segunda ordem, para a pasta GY em diferentes temperaturas.....	102
Figura 60- Resultados experimentais (pontos) e calculados (linhas) de Q_t , pelo modelo cinético não linear de Avrami, para a pasta padrão.....	103
Figura 61- Resultados experimentais (pontos) e calculados (linhas) de Q_t , pelo modelo cinético não linear de Avrami, para a pasta GY.....	103
Figura 62- Resultados experimentais (pontos) e calculados (linhas) de Q_t , pelo modelo cinético não linear de Avrami, para a pasta PY-1.....	104
Figura 63- Resultados experimentais (pontos) e calculados (linhas) de Q_t , pelo modelo cinético não linear de Avrami, para a pasta PY-2.....	104
Figura 64 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta padrão com o HCl na temperatura de 25°C.....	106

Figura 65 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta GY com o HCl na temperatura de 25°C106

Figura 66 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta PY-1 com o HCl na temperatura de 25°C.....107

Figura 67 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta PY-2 com o HCl na temperatura de 25°C.....107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais compostos do cimento Portland	22
Tabela 2 - Principais componentes do cimento Portland.....	43
Tabela 3 – Composição das pastas de cimento.....	45
Tabela 4 – Compostos cristalinos identificados nas pastas de cimento.....	51
Tabela 5 – Compostos cristalinos identificados nas pastas de cimento após interação com HCl a 25°C.....	53
Tabela 6 – Quantidade de portlandita presente nas pastas de cimento após 30 dias de hidratação.....	61
Tabela 7 - Entalpia da reação de hidratação das pastas de cimento.....	66
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos dos modelos não lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o processo de hidratação.....	69
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos do modelo não-linear de Avrami para o processo de hidratação.....	69
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos dos modelos lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o processo de hidratação das pastas de cimento.....	72
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos do modelo linear de Avrami para o processo de hidratação.....	78
Tabela 12 - Dados obtidos após interação das pastas de cimento com HCl 15 %.....	85
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos da modelagem linear do modelo de pseudo-primeira ordem.....	88
Tabela 14 - Parâmetros cinéticos da modelagem linear do modelo de pseudo-segunda ordem.....	89

Tabela 15- Parâmetros cinéticos da modelagem linear do modelo de Avrami.....	93
Tabela 16- Parâmetros cinéticos da modelagem linear do modelo de difusão intrapartícula.....	97
Tabela 17- Parâmetros cinéticos da modelagem não-linear do modelo de pseudo-primeira ordem.....	99
Tabela 18- Parâmetros cinéticos da modelagem não-linear do modelo de pseudo-segunda ordem.....	100
Tabela 19- Parâmetros cinéticos da modelagem não-linear do modelo de Avrami.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A – Quantidade de Água Absorvida

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland

AFt – Etringita

API – American Petroleum Institute

Å – Angstrom

BPA – Bisfenol-A

BPF – Bisfenol-F

C – Constante relacionada a resistência à difusão do ácido nas pastas de cimento.

CC – Calcita

C₃A – Aluminato tricálcico

C₄AF – Ferroaluminato de cálcio (brownmillerita)

CH – Portlandita

C₂S – Silicato dicálcico (belita)

C₃S – Silicato tricálcico (Alita)

CSH – Silicato de Cálcio Hidratado

°C – Graus Celsius

DGEBA – Éter diglicidil de bisfenol-A

DRX – Difractometria de raios-x

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

E – Energia

g – Gramas

GY – Pasta de cimento com resina epóxi GY279

HCl – Ácido Clorídrico

HEC – Hidroxietilcelulose

ICDD-JCPDS – Catálogo mundial de padrões de difração

J – Joules

J_t – Fluxo de calor liberado experimentalmente em um dado tempo t

J_e – Fluxo de calor teórico calculado a partir do modelo

k₁ – Constante cinética de pseudo-primeira ordem

k₂ – Constante cinética de pseudo-segunda ordem

k_{av} – Constante cinética de Avrami,

k_{diff} – Constante de difusão intrapartícula

kV – Quilovolt

m - Massa do corpo de prova em gramas

mW – MiliWatts

MW_{CH} – Massa molar da portlandita

MW_H – Massa molar da água

mA – MiliAmpére

MC – Metilcelulose

n – Constante relacionada a mudanças mecanísticas no processo de adsorção

PY-1 – Pasta de cimento com 30% resina epóxi PY340

PY-2 – Pasta de cimento com 10% resina epóxi PY340

PTFE – Politetrafluoretileno (Teflon[®])

PVAA – Álcool Polivinílico Acetato

Q_t – Quantidade de ácido adsorvido pelas pastas em um dado tempo t

Q_e – Quantidade de ácido adsorvido pelas pastas no equilíbrio

Q_{texp} – Quantidade adsorvida de ácido em um dado tempo t

Q_{tcalc} - Quantidade adsorvida de ácido previstos pelos modelos

r^2 – Coeficiente de correlação

t – Tempo

TG/DTG – Análise termogravimétrica

v – velocidade de reação do ácido com as pastas de cimento

V – Volume

χ^2 – Qui-quadrado

ΔH – Entalpia

ΔJ_t – Desvio padrão entre os dados experimentais e teóricos do fluxo de calor liberado

ΔQ_t - Desvio padrão entre os dados experimentais e teóricos da quantidade de ácido adsorvida

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 CIMENTO PORTLAND.....	21
1.2 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND.....	23
1.3 AVALIAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO POR CALORIMETRIA ISOTÉRMICA.....	25
1.4 DEGRADAÇÃO DO CIMENTO VIA ATAQUE ÁCIDO.....	28
1.5 CIMENTO À BASE DE EPÓXI.....	31
2 ANÁLISE DE DADOS DAS INTERAÇÕES NAS INTERFACES SÓLIDO/SOLUÇÃO	36
2.1 MODELOS CINÉTICOS.....	36
2.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE A AVALIAÇÃO DOS MODELOS POR REGRESSÃO LINEAR E NÃO-LINEAR	39
3 OBJETIVOS	42
3.1 OBJETIVO GERAL.....	42
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	42
4 METODOLOGIA	43
4.1 MATERIAIS E REAGENTES	43
4.2 PREPARAÇÃO E CURA DAS PASTAS DE CIMENTO	45
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO.....	46
4.3.1 Difratomia de Raios-X	46
4.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	46
4.3.3 Análise Térmica	47
4.4 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA CONTÍNUA.....	47
4.5 ESTUDO DA INTERAÇÃO DAS PASTAS COM HCl.....	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 DIFRATOMIA DE RAIOS-X.....	51
5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	57

5.3 ANÁLISE TÉRMICA	58
5.4 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA CONTÍNUA.....	63
5.4.1 Modelagem Cinética Não-Linear dos Processos de Hidratação.....	68
5.4.2 Modelagem Cinética Linear dos Processos de Hidratação.....	72
5.5 INTERAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO COM ÁCIDO CLORÍDRICO.....	81
5.5.1 Modelagem Cinética Linear dos Ataques Ácidos.....	87
5.5.2 Modelagem Não-Linear dos Ataques Ácidos.....	99
5.5.3 Estimativa da Velocidade de Reação das Pastas de Cimento com o HCl.....	105
6 CONCLUSÕES.....	109
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111
APÊNDICE A – Padrões cristalográficos dos compostos cristalinos presentes nas pastas de cimento.....	119
APÊNDICE B – Gráficos da modelagem linear do processo de hidratação das pastas de cimento.....	123
APÊNDICE C – Curvas referentes a quantidade de ácido adsorvido (Q_t) pelas pastas de cimento padrão, GY, PY-1 e PY-2, em função do tempo de contato, nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C.....	126
APÊNDICE D – Linearizações dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo de Avrami e o de difusão Intrapartícula, para o processo de interação das pastas com o HCl 0,1 mol.L ⁻¹ em diferentes temperaturas.....	128
APÊNDICE E – Curvas das confrontações entre os valores de Q_t experimentais e calculados a partir da modelagem linear dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e o de difusão Intrapartícula.....	145
APÊNDICE F – Curvas das confrontações entre os valores de Q_t experimentais e calculados a partir da modelagem não-linear dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem.....	149
APÊNDICE G – Curvas das velocidades de consumo do ácido clorídrico pelas pastas de cimento, em função do tempo de contato, nas temperaturas de 35, 45 e 55°C.....	152

CAPÍTULO 1**INTRODUÇÃO****1.1 CIMENTO PORTLAND**

O cimento é um dos materiais mais utilizados no mundo, apresentando uma larga versatilidade. Ele pertence à classe de materiais classificados como aglomerantes hidráulicos, os quais, quando em contato com a água, formam um corpo sólido com grande resistência à compressão [1].

A palavra cimento é originada do latim *caementu*, a qual era designada em relação a uma espécie de pedra proveniente de rochedos. Supõe-se que o homem primitivo já conhecia um tipo de material com propriedades aglomerantes. Eles observaram que sob a ação do fogo, as pedras de calcário e gesso formavam um pó. Este era hidratado pelo sereno da noite, convertendo-se novamente em pedra. Monumentos antigos, como as pirâmides egípcias e as grandes obras gregas e romanas, provam que no século V antes de cristo, o homem já empregava uma espécie de aglomerante entre os blocos de pedras em suas construções [1-2]. No final do século XVIII, o inglês John Smeaton, deu grande impulso para o desenvolvimento de materiais cimentícios, obtendo um produto de alta resistência por meio da calcinação de calcários moles e argilosos [1].

O cimento Portland foi desenvolvido em 1824, pelo construtor inglês Joseph Aspdin, sendo um ponto marcante na história do cimento atual. Em suas experiências, Aspdin envolveu processos de mistura, queima e moagem de pós de argila e pedra calcária. Ele obteve um material pulverulento, o qual era misturado com certa quantidade de água, produzindo uma argamassa. Após a secagem, o produto resultante não se dissolvia em água, e exibía uma dureza comparada às pedras empregadas na construção. Aspdin patenteou esse material com o nome de cimento Portland devido às semelhanças de cor e propriedades do produto obtido com rochas que eram extraídas de minas, na ilha britânica de Portland [1-2]. Comparado à outros aglomerantes, o cimento Portland e suas várias modificações são os

principais cimentos utilizados atualmente devido às muitas vantagens por ele oferecidas, incluindo baixo custo e durabilidade [3].

O cimento Portland pode ser definido, segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), como um aglomerante hidráulico obtido pela moagem do clínquer Portland, com adição de pequena quantidade de sulfato de cálcio (gesso) [4-5]. Industrialmente, o processo de fabricação do clínquer Portland consiste na mineração e britagem das matérias-primas, seguindo-se a preparação adequada da mistura crua, denominada “farinha”, com posterior queima por volta de 1.450°C em forno rotativo [6]. O material utilizado para fabricação deve conter em sua composição química os óxidos: SiO₂ (sílica), Al₂O₃ (alumina), Fe₂O₃ (óxido de ferro) e CaO (cal). Porém, os constituintes do clínquer não aparecem puros, sendo que sua rede cristalina contém outros elementos como álcalis, magnésio, fósforo, dentre outros. Durante a etapa de moagem o sulfato de cálcio adicionado pode ser na forma de gesso (CaSO₄.2H₂O), hemidrato (CaSO₄.1/2 H₂O), ou anidrido CaSO₄, para controle da hidratação inicial do cimento [4]. A tabela 1 apresenta a composição química típica dos compostos presentes nos cimentos Portland industriais [7].

Tabela 1 – Principais compostos do cimento Portland

COMPOSTO	CONSTITUIÇÃO	FÓRMULA	SÍMBOLO	% EM MASSA
Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S	50-70
Silicato dicálcico	2CaO.SiO ₂	Ca ₂ SiO ₄	C ₂ S	15-30
Aluminato tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	Ca ₃ Al ₂ O ₆	C ₃ A	5-10
Ferroaluminato de cálcio	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	Ca ₂ (Al/Fe)O ₅	C ₄ AF	5-15

O silicato tricálcico (C₃S) é um dos constituintes essenciais do clínquer, com importante papel no endurecimento e na resistência mecânica inicial do cimento (1 a 28 dias) [8]. A alita, nome genérico para os polimorfos de C₃S, apresenta uma estrutura cristalina definida pela presença de tetraedros independentes de SiO₄ unidos por cátions intersticiais de cálcio. Pode apresentar até 4% de impurezas sendo que o silicato tricálcico puro contém em média 73,7% de CaO e 26,3% de SiO₂ [6, 9].

O silicato dicálcico (C_2S) apresenta cinco polimorfos bem definidos, sendo que, ao contrário do C_3S , os polimorfos exibem estruturas cristalinas nitidamente diferentes. Belita é a denominação dada à solução sólida envolvendo o silicato dicálcico em suas diferentes fases. Estudos por difração de raios-X mostram que na maioria dos clínqueres a belita apresenta predominantemente a estrutura do polimorfo β - C_2S [6]. Embora geralmente ocorra em proporções menos expressivas que a alita, é um dos constituintes principais do clínquer Portland, com contribuição significativa nas resistências mecânicas do cimento em idades longas [6, 9].

O aluminato tricálcico (C_3A) é um dos compostos formados a partir da cristalização do material que se funde durante o processo de clinquerização. Normalmente apresenta uma estrutura cristalina cúbica, que pode ser modificada pela incorporação de óxidos como Fe_2O_3 , MgO , Na_2O e K_2O , entre outros, em proporções de até 10% em peso [6, 8].

O C_4AF ou brownmillerita é a denominação dada ao ferroaluminato tetracálcico, também designado na indústria do cimento por ferrita. Este composto é considerado de baixa reatividade hidráulica e tem como propriedade principal promover resistência à corrosão química do cimento. Devido à presença de ferro em sua constituição, este componente confere ao cimento uma coloração acinzentada [6].

1.2 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

O termo hidratação, por definição, indica a reação de uma dada espécie química com água convertendo-se em hidrato, pela introdução de água em sua rede cristalina. No âmbito da química do cimento esse fenômeno é complexo, envolvendo reações químicas exotérmicas que superam a simples conversão de espécies químicas anidras em hidratos correspondentes [9-10].

O processo de hidratação não se refere apenas à reação entre a água e o cimento, mas inclui também processos de formação da microestrutura e do desenvolvimento das propriedades finais do material. Este procedimento, denominado cura, depende de vários fatores, como composição, tempo, umidade, temperatura, relação água-cimento, e presença de aditivos na pasta [4].

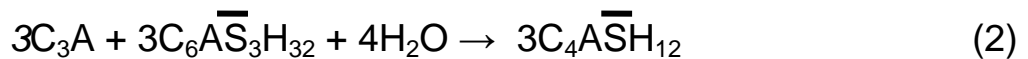
Em termos cinéticos, a evolução da reação de hidratação em pastas de cimento depende dos seguintes fatores:

- Taxa de dissolução das fases envolvidas;
- □ Taxa de nucleação e de crescimento dos cristais de hidratos formados;
- Taxa de difusão da água e de íons dissolvidos dos materiais hidratados que são continuamente formados [4].

A taxa de hidratação das fases presentes no cimento Portland nos primeiros dias de cura geralmente segue a seguinte ordem: $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$. Após o contato imediato com a água, ocorre a rápida dissolução das espécies iônicas, e inicia-se a formação das fases hidratadas [4]. As reações químicas de hidratação das principais fases podem ser representadas, simplificadamente, da seguinte forma [9-10]:



↳ **Etringita**



↳ **Monossulfatos Alcalinos**



↳ **Silicato de cálcio Hidratado (CSH)**



↳ **Portlandita**

O C_3A é o constituinte do cimento que apresenta maior calor de hidratação. Reage rapidamente com o gesso e a água formando a etringita (AFt), que por sua vez, reage com o C_3A parcialmente hidratado dando origem a monossulfatos hidratados. A hidratação do C_4AF em presença de gipsita dá origem à formação de fases similares às obtidas na hidratação do C_3A , as quais se distinguem pela substituição parcial do alumínio pelo ferro com composições químicas variáveis, mas com estruturas similares às da etringita e do monossulfoaluminato

[10]. Com a dissolução do C_3S , formam-se fases de silicato de cálcio hidratado amorfo (CSH) e de portlandita (CH), que é o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$). Após o contato imediato com a água ocorre uma intensa liberação de calor. Somente após algum tempo o β - C_2S reage com água e forma o CSH, contribuindo para o aumento da concentração de íons Ca^{2+} e OH^- na fase líquida [1].

O CSH é o principal componente dos sistemas hidratados do cimento Portland, caracterizando uma estrutura com baixa cristalinidade e com composição variável [11-12]. A relação CaO/SiO_2 e a concentração de cálcio Ca^{2+} controlam o tipo de gel CSH que será formado [1, 13]. Dados da literatura mostram que essa relação, à temperatura ambiente, situa-se entre 1,4-2,0 [1]. A portlandita é o segundo produto de hidratação mais abundante, formando agregados cristalinos. Além destes compostos formam-se ainda a calcita ($CaCO_3$), através da interação do dióxido de carbono encontrado na água ou no ar com o óxido de cálcio livre presente na composição do cimento [14-15].

1.3 AVALIAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO POR CALORIMETRIA ISOTÉRMICA

Os processos de hidratação determinam várias propriedades importantes que as pastas curadas apresentam como resistência mecânica, elasticidade, dureza, difusão e permeabilidade. Após o contato imediato das partículas de cimento com a água ocorre liberação de energia na forma de calor, por períodos de tempo relativamente prolongados [1]. Uma forma simplificada e eficiente de monitorar o processo de hidratação é acompanhar o desenvolvimento das reações por meio de curvas da evolução do fluxo de calor [10].

A calorimetria isotérmica é uma técnica bastante utilizada na investigação de processos de interação que ocorrem na interface sólido/solução, e frequentemente utilizada para estudar e determinar energias de hidratação de pastas de cimento, e as fases iniciais formadas na hidratação. Nessa técnica, o fluxo de calor da hidratação é monitorado diretamente e em tempo real, em condições isotérmicas [16-17]. Pequenas alterações de calor causadas durante uma reação podem ser determinadas, com alta precisão, segurança e rapidez. Essas características somadas à alta sensibilidade da calorimetria a tornam extremamente versátil, com aplicação em diversas áreas [18].

O mecanismo de hidratação de pastas de cimento pode ser dividido em cinco etapas típicas de reações: estágio inicial, período de indução, período de aceleração, período de desaceleração, e estágio final ou período de reação lenta [10]. A figura 1 ilustra uma curva do fluxo calor liberado na hidratação de cimentos portland anidros [19].

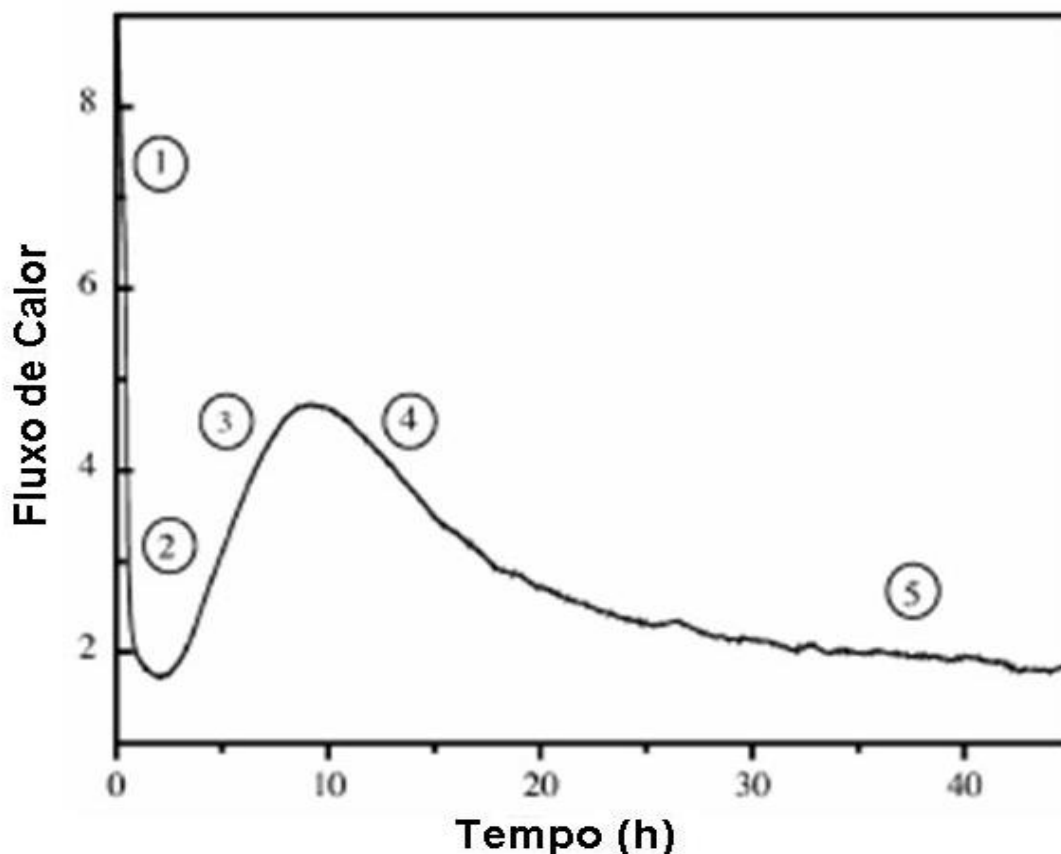


Figura 1- Curva da evolução do calor de reação na hidratação do cimento a 25°C [10].

Estágio inicial ou de pré-indução (1): o pico inicial é atribuído a uma combinação exotérmica de molhagem das partículas do cimento e de reações iniciais de dissolução de sulfatos alcalinos e dissolução do sulfato de cálcio. Neste estágio inicia-se também a dissolução das fases anidras C_3S , C_3A e C_4AF , dando origem a uma camada de gel de silicato de cálcio hidratado (CSH) que reveste a superfície dos grãos anidros do clínquer [10-19].

Período de indução (2): uma camada de gel se deposita sobre os grãos anidros de cimento que forma uma espécie de barreira entre as fases anidras e a solução aquosa. Este período, que também é denominado de dormência, tem duração entre 30 minutos e 3 horas,

finalizando-se quando a camada de gel depositada sobre os grãos é destruída ou se torna permeável à difusão iônica [10-19].

Período de aceleração (3): predomina o mecanismo de dissolução-precipitação, com conseqüente supersaturação iônica da fase aquosa e rápida formação de CSH. Os principais produtos formados são o CSH e a portlandita. Este período finaliza com o aparecimento do segundo pico na curva e sinaliza o início da desaceleração na geração de calor do sistema. A taxa de hidratação neste período é controlada pela formação de CSH e corresponde ao máximo de calor liberado [10-19].

Período de desaceleração (4): tem início com diminuição gradual da taxa de evolução de calor, dado à redução gradual na concentração de íons em solução, em decorrência da precipitação de hidratos que recobrem as partículas do cimento e dificultam a solubilização das fases anidras. Após o período aproximado de 24h as reações lentas que também dão origem ao CSH e CH ainda ocorrem. O mecanismo de reação passa a ser controlado por difusão iônica [10-19].

Estágio final (5): com o crescimento dos produtos de hidratação, são preenchidos gradativamente os espaços intersticiais, ocupados inicialmente pelo excesso de água de mistura, com densificação da pasta onde as reações de hidratação prosseguem lentamente. Este período envolve principalmente as reações de hidratação do C_2S , e são responsáveis pela redução da porosidade e aumento das propriedades mecânicas das pastas [10-19].

Muitos estudos sobre a hidratação do cimento usando calorimetria isotérmica vêm sendo reportados na literatura, abordando-se principalmente os efeitos causados sobre o calor liberado durante a hidratação, devido às adições de aditivos às pastas de cimento.

(KNAPEN, E.; GEMERT, D.V, 2009) modificaram pastas de cimento com polímeros solúveis em água, e avaliaram o efeito da presença do polímero nas reações de hidratação do cimento por calorimetria isotérmica. Eles utilizaram o álcool polivinílico acetato (PVAA), o metilcelulose (MC) e o hidroxietilcelulose (HEC) e verificaram que em períodos de tempos relativamente curtos houve um retardamento inicial das reações de hidratação, embora após 90 dias, as pastas aditivadas com 1% do polímero apresentaram um maior grau de hidratação, devido a uma melhor dispersão das partículas de cimento. A presença dos polímeros nas pastas promoveu a formação de uma microestrutura mais aderente com menor formação de poros [20].

(PESCHARD, A. *et al.*, 2004) avaliaram o efeito da adição de polissacarídeos sobre a hidratação de pastas de cimento, monitorando o processo por calorimetria isotérmica. Eles verificaram a ocorrência do retardamento do grau de hidratação com o aumento da relação

cimento-polissacarídeo. Foi observado ainda que moléculas com baixa massa molar apresentaram um efeito de diminuição da taxa de hidratação das pastas de cimento [21].

(GOVIN, A. *et al.*, 2006) estudaram o efeito da adição de madeira sobre a hidratação de cimentos utilizando a técnica de calorimetria isotérmica. Observou-se que a adição desse componente inibe fortemente o processo de hidratação dos silicatos, promovendo uma menor formação de portlandita nas pastas aditivadas. Aproximadamente 30% da inibição é devido ao aumento no conteúdo de carbonato de cálcio na pasta [22].

(SCHA, W.; PEREIRA, G. B., 2001) investigaram as reações de hidratação em pastas de cimento com diferentes níveis de adição de metacaolin. Eles verificaram que independente da quantidade adicionada, as reações tradicionais de hidratação se processavam. Foi observado ainda que a adição de sílica previne a formação de portlandita, beneficiando o sistema, já que isso acarreta num aumento da resistência química e mecânica do material [23].

(PANE, I.; HANSEN, W., 2005) utilizaram a calorimetria isotérmica, combinada com análise térmica, para investigar as reações de hidratação de cimentos aditivados com materiais de origem pozzolônica. Os resultados obtidos sugeriram que as reações dos cimentos se processavam mais lentamente, com a liberação de menores calores de hidratação [16].

Em geral, a presença de aditivos à pasta cimentante ocasiona uma diminuição da taxa de hidratação, que pode ser um fator positivo. Para a formação de portlandita é necessário que a pasta de cimento hidrate adequadamente. Quanto maior o grau de hidratação, mais portlandita será formada. Conseqüentemente, o material apresentará uma maior fragilidade, devido à formação de mais agregados cristalinos, assim como menor resistência à lixiviação por espécies de natureza ácida, já que este material é susceptível ao ataque ácido [23].

1.4 DEGRADAÇÃO DO CIMENTO VIA ATAQUE ÁCIDO

Devido às influências externas, a durabilidade das pastas e cimento pode ser comprometida seriamente [24]. O ataque ácido representa um tópico de crescente preocupação, pois as pastas curadas são materiais de natureza química tipicamente básica. A deterioração de pastas de cimento por ácidos representa um desafio no campo de materiais e requer investigações constantes [25-26]. Ela é baseada inicialmente em processos de transporte de substâncias protonadas proveniente de fontes ácidas e da decomposição e lixiviação dos componentes da matriz do cimento [25]. Em um segundo passo, as substâncias

agressivas reagem com o material, resultando na formação de alguns produtos solúveis e/ou insolúveis [27-28].

No ataque ácido, os prótons entram no corpo sólido da estrutura de cimento, e dissolvem os produtos da hidratação, devido ao efeito do contato dos íons OH^- nos sistemas hidratados com espécies ácidas. Íons cálcio, ferro, alumínio e sulfatos difundem em direção à superfície da estrutura de cimento, como esquematizado na figura 2. Por conseguinte, uma camada muito porosa é formada, constituída essencialmente por silicatos hidratados. A taxa de crescimento da camada é determinada pela (a) difusão do ácido através da camada corroída e (b) pela taxa de reação do ácido com a estrutura de cimento não danificada [25].

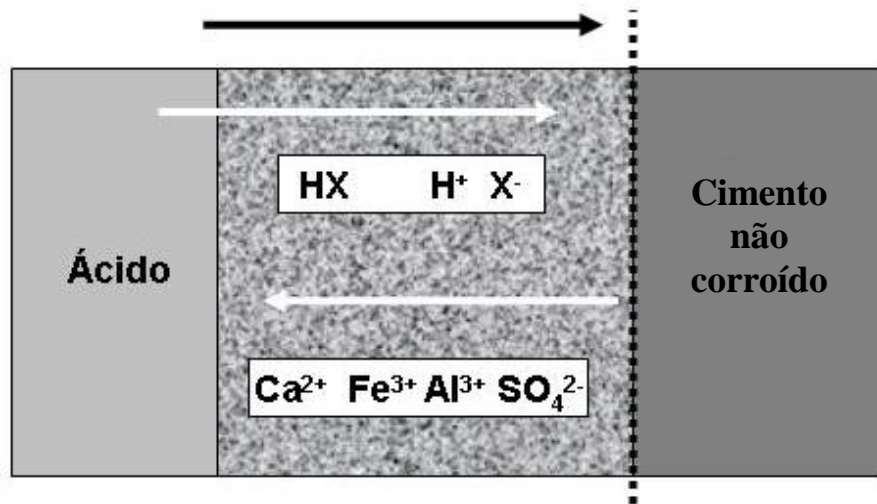


Figura 2- Esquema genérico da formação da camada de cimento corroído, devido ao ataque de substâncias ácidas HX.

A deposição dos produtos insolúveis nas partes degradadas e/ou transporte dos produtos solúveis do meio agressivo para o interior do material através da camada degradada pode ser considerada a terceira e última etapa do processo de ataque ácido a materiais inorgânicos porosos. Há a formação de uma camada da matriz leve, fraca, porosa e descalcificada na superfície do material, assim como a formação de anéis de degradação com distintas composições e colorações pela deposição de produtos de diferentes solubilidades [27-28].

O ataque ácido ao cimento depende de muitos fatores, os quais podem inibir ou acelerar tal processo. Dentre estes fatores estão envolvidos a agressividade do ataque ácido, a solubilidade dos sais de cálcio formados durante a hidratação, a temperatura do meio, e a resistência que alguns materiais cimentados oferecem através da adição de aditivos à pasta

[24]. Estes ataques são intensificados pela solubilidade dos sais formados, por exemplo, sais formados da reação de ácido clorídrico ou nítrico com compostos contidos no cimento favorecendo assim uma deterioração mais rápida. No caso do ataque com HCl há dissolução da portlandita prioritariamente. No entanto, também há decomposição das fases de silicatos e aluminatos hidratados [27-28]. Dependendo da composição química do cimento e seus agregados, durante o ataque podem ser formados sais insolúveis, os quais irão provocar o efeito contrário, havendo a formação de uma camada protetora impedindo o ingresso do ácido [24]. Outro fator a ser levado em consideração sobre a influência do ataque ácido é a temperatura do meio. Tipicamente, o aumento da temperatura acarreta a intensificação do ataque ácido ao cimento [29].

A resistência do material cimentado é de fundamental importância para inibição desse ataque. Sabe-se que o ataque ácido ao cimento é sempre intenso, mas pode ser inibido através da adição de aditivos químicos à pasta proporcionando maior resistência ao material sem alterar suas propriedades físicas e mecânicas [26]. Compósitos de cimento Portland especial/polímeros geralmente minimizam a intensidade do ataque ao longo do tempo pela formação de uma interface que protege o interior da pasta curada do contato com o meio agressivo. Como mencionado anteriormente, cristais de portlandita são lixiviados para a solução ácida, ocorrendo descalcificação da matriz CSH. A adição de polímeros à pasta de cimento irá promover a redução da perda de massa desse material frente ao ataque ácido devido aos seguintes fatores [27]:

- Os polímeros, geralmente, apresentam elevadas resistências ao contato com o ácido, formando barreiras de proteção que dificultam a entrada dos agentes agressivos;
- Ocupam os vazios das pastas de cimento endurecidas, localizando-se no interior dos hidratos e ancorando os grãos de cimento anidros;
- Diminuem a permeabilidade da pasta;
- Substituem parte da pasta de cimento, tendo-se menos massa para degradar;
- E, geram menor quantidade de portlandita durante a hidratação, diminuindo, conseqüentemente, o principal material susceptível à degradação frente ao ácido [27].

1.5 CIMENTO À BASE DE EPÓXI

Durante as últimas décadas, alguns materiais poliméricos funcionalizados têm sido utilizados como aditivos em cimento para prevenir a corrosão induzida pela água que difunde através de seus poros, e controlar suas propriedades mecânicas [30-33].

As resinas epóxi são consideradas uma das classes mais importantes de polímeros termofixos com vasta aplicação em indústrias eletrônicas, automobilísticas e aeroespaciais, em adesivos estruturais, revestimentos e em matrizes estruturais de alta eficiência [34-35]. Essas resinas são conhecidas desde a década de 40 e são bastante utilizadas por apresentarem uma boa resistência e baixo custo em relação às demais encontradas no mercado [36]. Atualmente cerca de 90% da produção mundial de resinas epóxi está concentrada na reação de condensação (na presença de hidróxido de sódio) entre o bisfenol-A [2,2-bis(4-hidroxifenil)propano] (BPA) e a epícloridrina (1-cloro-2,3-epóxi-propano), esquematizada na figura 3 [5].

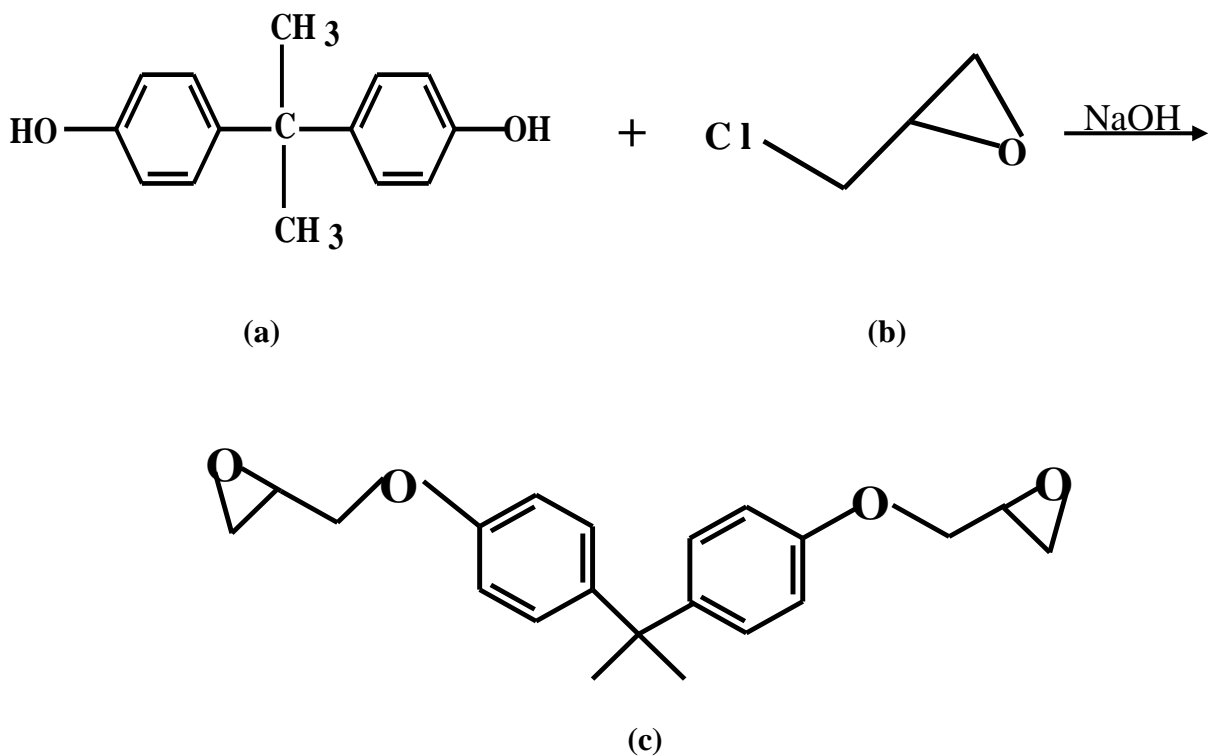


Figura 3- Reação do Bisfenol-A (BPA) (a) com a Epícloridrina (b) na síntese da Resina Epóxi (c).

O BPA é uma combinação orgânica composta de dois anéis fenólicos conectados por uma ponte metálica, com dois grupos funcionais metil presos à essa ponte [37]. A epiclorigrina é o agente de epoxidação mais comum, o qual atua inserindo o grupo epóxi no precursor da resina, via reação do Cl da epiclorigrina com os hidrogênios ativos dos grupos hidroxila do bisfenol-A [5]. Essas resinas podem reagir com outras moléculas orgânicas, tipicamente bases de Lewis doadoras de elétrons, as quais tem o papel de “abrir” os anéis epóxi e dar início ao processo de polimerização, tornando o composto resultante rígido e endurecido [38]. Um exemplo típico de uma reação de polimerização entre grupos epóxi e aminas é ilustrado a figura 4 [39-40].

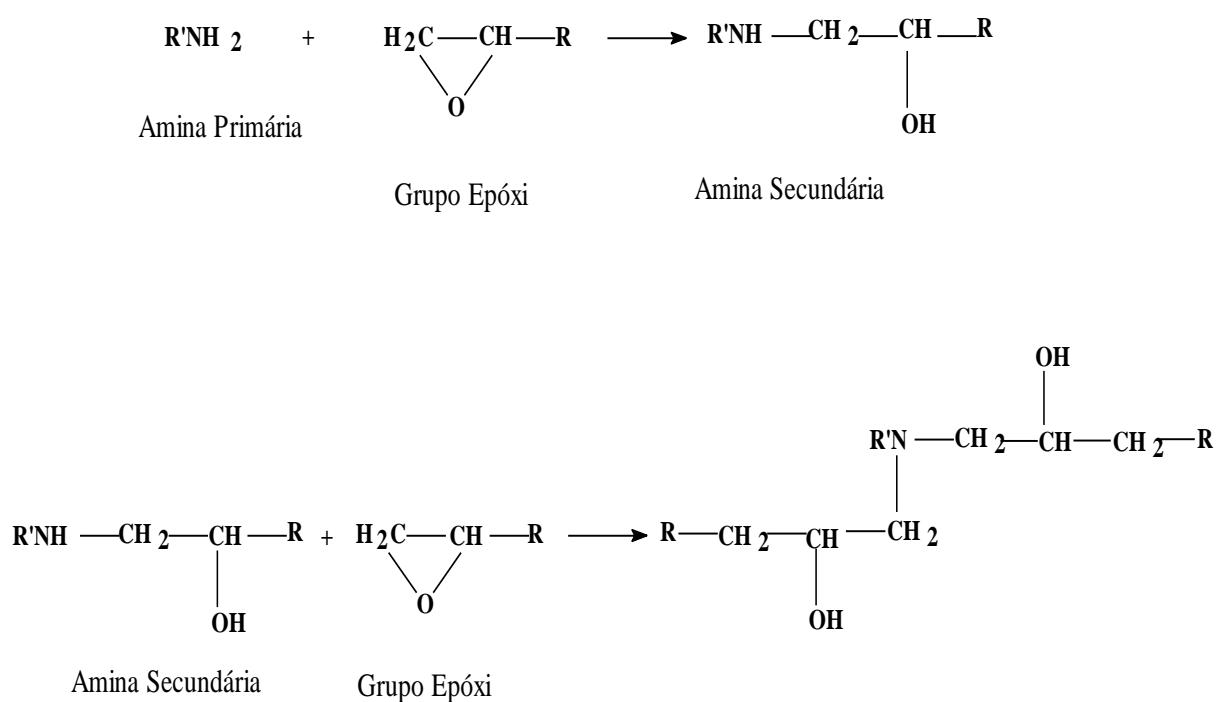


Figura 4- Esquema genérico das principais reações entre o grupo epóxi e uma amina primária [40].

Um esquema de uma rede polimérica reticulada, resultante da reação entre o BPA e uma diamina é mostrado na figura 5.

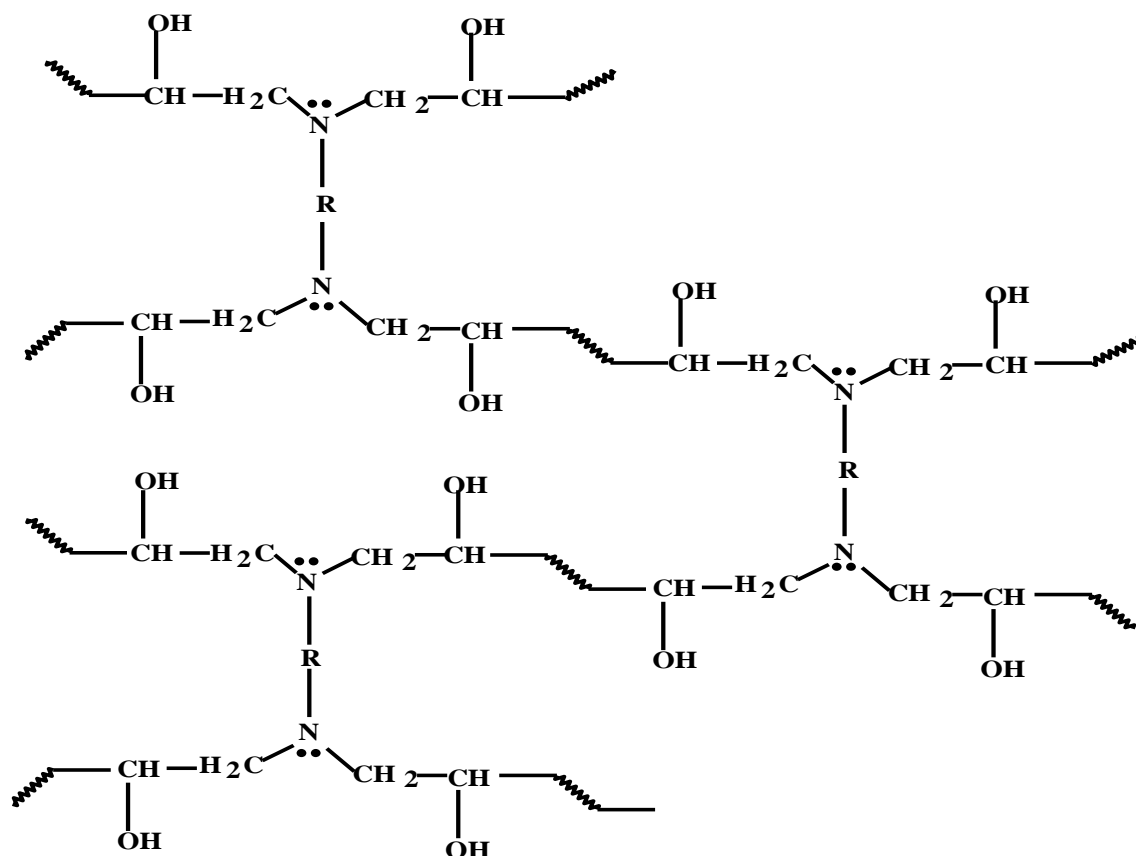


Figura 5 – Esquema genérico da formação de ligações cruzadas em sistemas epóxi curados por grupos amina [39].

Um dos principais fatores que contribui para ampliar a escala de aplicação dessas resinas em diversos campos do mercado foi o bom contrapeso entre as suas propriedades mecânicas e térmicas com sua boa resistência química, o que proporciona o emprego desse tipo de material em meios corrosivos [34]. A resistência em relação a diferentes agentes vai depender do tipo de resina, do tipo e quantidade de endurecedor, bem como da temperatura de cura [30].

O éter diglicidil de bisphenol-A (DGEBA), com estrutura química ilustrada na figura 6, é uma das resinas epóxi mais utilizadas devido à suas excelentes propriedades intrínsecas, tais como, fluidez, baixo encolhimento durante a cura e facilidade de processamento. Sua principal limitação está relacionada à sua baixa estabilidade térmica e resistência à chama que limitam suas aplicações em áreas mais exigentes como aeroespacial e indústrias eletrônicas [30].

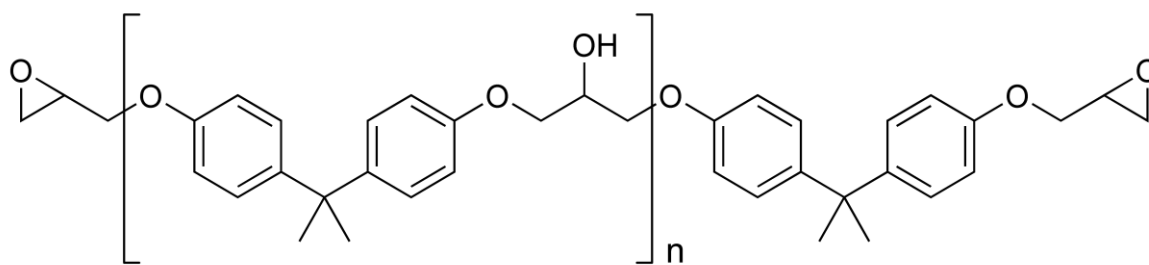


Figura 6- Estrutura molecular da resina epóxi DGEBA.

Muitos estudos sobre cimento epóxi vêm sendo realizados desde que Donnelly recebeu a primeira patente de um sistema cimento epóxi tipo bisfenol-A em 1965 [41]. O cimento epóxi convencional geralmente apresenta uma relação cimento-polímero elevada, cerca de 40% para se obter boas propriedades mecânicas e durabilidade [41]. Resinas poliméricas promovem interações entre as fases, ou seja, asseguram bons níveis de adesão entre as fases minerais e orgânicas das pastas de cimento [39].

(EL-HAWARY, M.M. *et al.*, 2005) observaram que a substituição do cimento pela resina epóxi em diferentes proporções, aumentaria significativamente o comportamento mecânico no concreto. Eles estudaram cinco composições diferentes (0, 20, 40, 60 e 100%), e verificaram que a substituição total do cimento aumentou cerca de 75%, 98%, 510% e 148% a resistência à compressão, o comportamento elástico, a resistência à flexão e a deformação, respectivamente [42].

(JO, Y.K., 2008) avaliou o comportamento mecânico de cimento epóxi, utilizando uma resina epóxi DGEBA com endurecedor do tipo amina alifática modificada. Ele verificou que as resistências compressivas máximas são aproximadamente 1,4 a 1,5 vezes maiores que a resistência compressiva do cimento tradicional. Observou também que a absorção de água do cimento aditivado com resina epóxi é menor que a do cimento padrão e tendem a diminuir com o aumento da relação cimento-polímero. Esta tendência pode estar relacionada à diferença do volume total do poro formado no cimento epóxi, já que a absorção de água ocorre geralmente devido à ação capilar [41].

Devido a sua boa impermeabilidade à água, é possível a utilização do cimento epóxi nos casos onde há a exposição à fluídos corrosivos, já que os demais tipos de materiais cimentantes são solúveis em meio ácido. Sua hidrofobicidade fornece a esses sistemas elevada resistência à penetração do íon do cloreto, que é um dos fatores determinantes para o aumento do tempo de vida útil desses materiais [41, 43].

(CESTARI, A.R. *et al.*, 2008) sintetizaram pastas de cimento especiais, modificadas com resinas epóxi, e avaliaram suas interações com soluções aquosas de HCl, em diferentes temperaturas. Os dados cinéticos de interação sólido/solução sugeriram que as pastas aditivadas com as resinas apresentaram maior resistência à percolação do ácido, quando comparadas com a pasta padrão [44].

Com base nas considerações apresentadas, o presente trabalho tem como principal objetivo sintetizar e caracterizar pastas de cimento aditivadas com resinas poliméricas do tipo epóxi. A escolha dos aditivos foi norteadada pelo conhecimento prévio de suas propriedades, no que diz respeito às suas resistências químicas e mecânicas. O foco do estudo encontra-se na caracterização e no estudo das características físico-químicas das pastas de cimento, no que diz respeito à hidratação, por meio da calorimetria isotérmica, e interação com soluções de HCl em diferentes temperaturas.

ANÁLISE DE DADOS DAS INTERAÇÕES NAS INTERFACES SÓLIDO/SOLUÇÃO

2.1 MODELOS CINÉTICOS

Muitos modelos foram desenvolvidos com a finalidade de analisar o comportamento cinético de reações, bem como encontrar parâmetros cinéticos apropriados. Tradicionalmente, processos de interações em interfaces sólido/solução podem ser descritos pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem [26].

A equação cinética de pseudo-primeira-ordem foi desenvolvida por Lagergren (1898), a qual é baseada na capacidade de adsorção do sólido e é expressa como segue:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (5)$$

onde Q_e e Q_t representam a quantidade adsorvida no equilíbrio em um dado tempo t ; e k_1 a constante cinética de pseudo-primeira. Após a integração definida da equação (5), e aplicando as condições iniciais $Q_t = 0$ para $t = 0$ e $Q_t = Q_e$ para $t = t_e$, obtém-se a seguinte expressão [45-50]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \quad (6)$$

Em muitos casos, os dados experimentais não se ajustam ao modelo de pseudo-primeira ordem em todo intervalo de tempo de contato, mas somente durante a fase inicial do processo de adsorção. Já o modelo de pseudo-segunda ordem, proposto por Ho e McKay (1998), é útil

para prever o comportamento sobre uma vasta extensão de tempo e assume que a adsorção química é a etapa dominante do processo, na qual envolvem interações químicas, através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente [18, 47, 51-52]. O modelo pode ser expresso da seguinte forma:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (7)$$

onde k_2 é a constante cinética de pseudo-segunda ordem. Integrando a equação (7) nas mesmas condições iniciais já descritas, obtém-se:

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{(Q_e)} + k_2 t \quad (8)$$

ou equivalentemente,

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(k_2 \cdot Q_e^2)} + \frac{1}{(Q_e)} t \quad (9)$$

Tradicionalmente, a validade desses modelos é verificada pela linearidade dos gráficos de $\ln(Q_e - Q_t)$ versus t e (t/Q_t) versus t , respectivamente [45-50, 53].

Apesar da maioria dos trabalhos utilizarem as equações cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda, muitos processos cinéticos apresentam dois ou mais valores dos parâmetros cinéticos, em relação ao tempo de contato. Além disso, as ordens cinéticas podem assumir valores fracionários, comprometendo a validade dos modelos de primeira e segunda-ordem [54]. Desse modo, utilizou-se neste trabalho um modelo cinético alternativo, a fim de determinar possíveis mudanças nos parâmetros cinéticos em função da temperatura e do tempo de contato, e obter uma boa correlação entre os dados experimentais e os teóricos. O uso e validação dessa equação já foram reportados no estudo de interação de metais em membranas de quitosana, quimicamente modificadas, e na adsorção de corantes aniônicos em

beads de quitosana [26]. A adsorção é visualizada usando uma função exponencial, proposta inicialmente por Avrami, mostrada na equação (10) [55].

$$\alpha = (1 - \exp^{-(k_{av}t)^n}) \quad (10)$$

onde α é a fração adsorvida em um dado tempo t , sendo $\alpha = Q_t/Q_e$, k_{av} a constante cinética de interação, e n uma constante relacionada com a ordem cinética dos processos das interações, sendo também um parâmetro indicativo de mudanças mecânicas no processo de adsorção [54-59]. Fazendo $\alpha = Q_t/Q_e$ e linearizando a equação (10), obtêm-se a seguinte expressão:

$$\ln \left(\ln \left(\frac{Q_e}{Q_e - Q_t} \right) \right) = n \ln k_{av} + n \ln t \quad (11)$$

Traçando-se gráficos de $\ln(\ln(Q_e/(Q_e-Q_t)))$ versus $\ln t$ é possível obter os valores de n e k_{av} , pelos respectivos valores dos coeficientes angular e linear. A depender do caso, pode-se encontrar mais de um segmento de reta, representando prováveis mudanças mecânicas no processo de adsorção em relação ao tempo de contato [54-57].

Neste trabalho utilizou-se ainda o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1963) para verificar a difusão do ácido nas pastas. Este modelo é utilizado para identificar as etapas envolvidas durante um fenômeno de adsorção. A primeira delas é chamada de difusão externa, onde ocorre a migração do adsorbato da solução para a superfície do adsorvente. A etapa posterior é a difusão do adsorbato através dos poros do material (difusão intrapartícula), e a adsorção do adsorbato na camada interna da superfície do adsorvente [18, 58-60]. A equação deste modelo é dada por:

$$Q_t = k_{dif} \cdot t^{1/2} + C \quad (12)$$

onde k_{dif} é a constante de difusão intrapartícula e C é a constante relacionada a resistência à difusão da espécie adsorvida. O gráfico de Q_t em função de $t^{1/2}$ produz múltiplas regiões

lineares, representando a transferência de massa (difusão externa), seguida pela difusão intrapartícula, podendo indicar que o processo irá ocorrer em dois ou mais estágios [18, 48, 58-60]. As constantes k_{dif} e C são obtidas a partir dos coeficientes angulares e lineares das retas, respectivamente [18].

A fim de selecionar o melhor modelo cinético que os dados experimentais se ajustam, pode-se calcular o desvio padrão a partir da expressão (13). Esta ferramenta de avaliação de erro já foi utilizada previamente em muitos trabalhos [26, 56, 61].

$$\Delta Q_t (\%) = 100x \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{(Q_{t_{exp}} - Q_{t_{calc}})}{(Q_{t_{exp}})} \right)^2}{(n - 1)}} \quad (13)$$

onde $Q_{t_{exp}}$ representa a quantidade adsorvida em um dado tempo t ; $Q_{t_{calc}}$ a quantidade adsorvida previstos dos modelos; e n , o numero de pontos obtidos experimentalmente [26, 56]. Se os dados modelados são similares aos dados experimentais, o valor de ΔQ_t será pequeno; se são diferentes, ΔQ_t será um grande número [61].

2.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE A AVALIAÇÃO DOS MODELOS POR REGRESSÃO LINEAR E NÃO-LINEAR

A análise de regressão é uma metodologia estatística com a finalidade de investigar e modelar a relação entre variáveis, sendo uma das mais utilizadas na análise de dados [62]. A avaliação consiste em verificar se os dados experimentais ajustam-se adequadamente a modelos matemáticos. Um de seus objetivos é estimar parâmetros desconhecidos do modelo. Existem várias técnicas para estimar esses parâmetros; neste trabalho foram consideradas as técnicas de regressão linear simples e não-linear para análise e discussão de resultados. Dentre

as muitas diferenças existentes entre essas duas classes de modelos, a principal está relacionada às suas formulações [63].

Nos modelos de regressão linear, o problema de estimação dos parâmetros cai na resolução de um sistema de equações lineares com relação aos coeficientes de regressão desconhecidos. É obtida uma forma analítica de estimação, sendo a mesma para qualquer modelo e conjunto de dados, existindo uma solução única [64]. Os resultados de uma análise de regressão são discutidos em termos da correlação de variáveis, dados pelo coeficiente de correlação (r^2), o qual varia num intervalo $0 \leq r^2 \leq 1$. Ele é o maior valor da correlação que uma combinação linear das variáveis independentes, na forma especificada pelo modelo, pode ter com os valores observados. O valor numérico do coeficiente é muito utilizado em trabalhos científicos como argumento a favor da existência de uma relação entre duas variáveis. É preciso ter cuidado com este tipo de argumento, porque os valores obtidos podem ser enganosos. Isto porque, embora o coeficiente de correlação descreva o grau de associação entre variáveis X e Y , ele não caracteriza o relacionamento destas através de um modelo de regressão. Em outras palavras, nem sempre um valor de r^2 próximo da unidade é garantia de uma boa correlação e um bom ajuste do modelo. Existem circunstâncias nas quais se determinam altos valores de r^2 , porém, o ajuste dos dados à equação de regressão linear não é adequado. E em outras, observam-se baixos valores de r^2 , no entanto predomina a existência de uma forte relação entre as variáveis [65].

Existem, entretanto, muitas situações nas quais não é desejável, ou mesmo possível, descrever um fenômeno através de um modelo de regressão linear. Ao invés de se fazer uma descrição puramente empírica do fenômeno em estudo, pode-se, a partir de suposições importantes sobre o problema, trabalhar no sentido de obter uma relação teórica entre as variáveis observáveis de interesse. Diferentemente do caso linear, os parâmetros entram na equação de forma não linear, assim, pode-se simplesmente aplicar fórmulas para estimar os parâmetros do modelo, utilizando softwares computacionais. Outra vantagem dos modelos não lineares é obter parâmetros que são facilmente interpretáveis. Em muitos casos, necessitam-se menos parâmetros nos modelos não lineares do que nos lineares, isto simplifica e facilita a interpretação [64-66].

Por definição, um modelo de regressão é não-linear se pelo menos um dos seus parâmetros aparecem de forma não-linear. Tradicionalmente, modelos não-lineares podem ser linearizados por meio de uma reparametrização apropriada. O inconveniente de uma transformação é que, além do parâmetro perder sua interpretação intrínseca, pode-se alterar a estrutura e a distribuição dos erros envolvidos no modelo original [63].

❖ **Algumas vantagens dos modelos não lineares em relação aos modelos de regressão linear**

- Os modelos não lineares têm uma base teórica, os parâmetros dos modelos fornecem um maior conhecimento sobre o fenômeno em estudo do que os modelos lineares.
- Os modelos não lineares, geralmente fornecem um bom ajuste, com menos parâmetros do que os modelos lineares.
- A transformação de um modelo não linear em um modelo linear nos parâmetros, se por um lado facilita o processo de ajuste, implica em fazer suposições não realísticas sobre os erros padrões dos parâmetros originais.
- Além disso, existem modelos que são intrinsecamente não lineares, isto é, não podem ser linearizados por transformação [63].

Diante das considerações apresentadas, pode inferir que os modelos de regressão não linear apresentam vantagens significativas em relação à metodologia linear, sendo ferramentas importantes que facilitam a análise e estimativa dos parâmetros correlacionados ao fenômeno que se pretende avaliar.

CAPÍTULO 3**OBJETIVOS****3.1 OBJETIVO GERAL**

❖ Sintetizar e caracterizar pastas de cimento aditivadas com resinas poliméricas do tipo epóxi e avaliar os processos de hidratação por calorimetria isotérmica contínua e interação com soluções de HCl em diferentes temperaturas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Sintetizar novas pastas de cimento modificadas com resinas poliméricas do tipo epóxi.
- ❖ Caracterizar as pastas por difratometria de raios-X, espectroscopia de infravermelho e análises térmicas.
- ❖ Avaliar os processos de hidratação das pastas de cimento endurecidas através da técnica de calorimetria isotérmica contínua.
- ❖ Obter e avaliar parâmetros cinéticos para interações das pastas com soluções de HCl em diferentes temperaturas.
- ❖ Realizar modelagens físico-químicas utilizando modelos clássicos de interações em interface sólido/solução para os processos de hidratação e interação com HCl.

METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Para preparação das pastas utilizou-se cimento especial classe A (200-345 mesh) fornecido pela empresa “cimento Sergipe S/A” Cimesa (Laranjeiras - SE, Brasil). Os principais componentes do cimento portland utilizado estão descritos na tabela 2. Utilizaram-se dois tipos de resinas epóxi, uma do tipo bisfenol-A (BPA) e outra, uma combinação do bisfenol-F com bisfenol-A (BPF/BPA), encontradas comercialmente como Araldite GY279 e Araldite PY340, respectivamente. Seus respectivos endurecedores são a isoforonodiamina (Aradur 2963) e a poliamidoamina (Versamid 125), fornecidos pela Companhia Huntsman, Resinas especiais. As estruturas químicas das resinas e dos respectivos endurecedores são mostrados na figura 7 [34, 67].

Tabela 2- Principais componentes do cimento Portland.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	(%) EM MASSA
C_3S	58,7
$C_2S + C_4AF$	22,5
C_3A	6,4
Óxido de Magnésio - MgO	3,05
Trióxido de Enxofre - SO_3	2,77
Óxido de Cálcio - CaO	0,75
Resíduo Insolúvel	0,74
Equivalente Alcalino em Na_2O	0,61

Fonte: Dados fornecidos pela empresa “Cimento Sergipe S/A (Cimesa)”

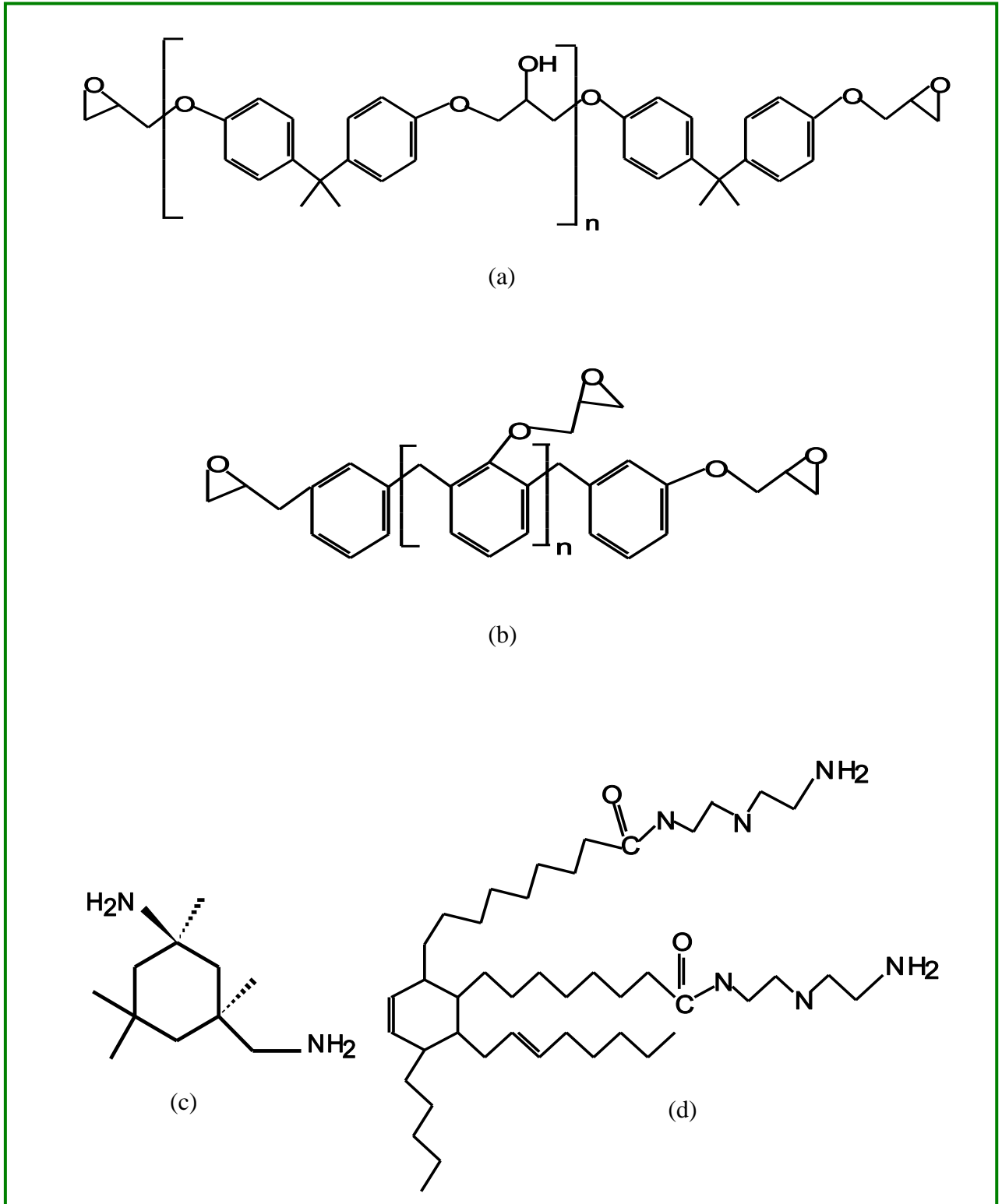


Figura 7- Estruturas químicas: resina GY279 (a), resina PY340 (b); endurecedor Aradur 2963 (c) e endurecedor Versamid 125 (d).

4.2 PREPARAÇÃO E CURA DAS PASTAS DE CIMENTO

As pastas de cimento foram preparadas segundo as normas da American Petroleum Institute (API), pela adição de cimento especial classe A, e o respectivo aditivo polimérico a ser estudado, em proporções variadas. Foram confeccionados corpos de prova padrão, constituídos de cimento e água, numa relação água/cimento de 0,5, e corpos de prova aditivados com as resinas epóxi Araldite GY279, Araldite PY340, e seus respectivos endurecedores. As proporções das resinas e dos endurecedores utilizados na confecção das pastas foram fornecidas pelo fabricante (Companhia Huntsman). As quantidades de resina, endurecedor e água, utilizadas na composição das pastas aditivadas, foram sugeridas por apresentarem uma melhor homogeneização. Devido à alta hidrofobicidade da resina GY279, não foi possível a adição de água na pasta GY. A tabela 3 ilustra as quantidades relativas de cada componente nas pastas de cimento.

Tabela 3 – Composição das pastas de cimento.

PASTA	COMPOSIÇÃO
PADRÃO	Cimento: 766,0 g Água: 355,0 g
GY	Cimento: 550,0 g Resina 279: 200 g Endurecedor 2963: 114 g
PY-1 (32% de resina em relação à massa de cimento)	Cimento: 225,0 g Água: 125,0g Resina PY340: 71,94 g Endurecedor 340: 85,6 g
PY-2 (10% de resina em relação à massa de cimento)	Cimento: 300 g Água: 150 g Resina PY340: 30 g Endurecedor 340: 36 g

Os corpos de prova foram preparados utilizando um misturador industrial com palhetas de metal. Para a confecção da pasta padrão, adicionou-se o cimento à água sob agitação durante 15 segundos, e em seguida misturou-se durante 1 minuto a uma rotação de 12.000 rpm. A pasta GY foi confeccionada misturando-se inicialmente a resina e o endurecedor 2963 por aproximadamente 10 segundos. Em seguida adicionou-se o cimento, deixando-o misturar por mais 1 minuto para homogeneização [26-68]. Na preparação das pastas PY-1 e PY-2 misturaram-se inicialmente a resina, o endurecedor e a água por aproximadamente 10 segundos, em seguida adicionou-se paulatinamente o cimento, sob agitação, deixando-o homogeneizar por 1 minuto.

As pastas foram transferidas para dois tipos de moldes: moldes plásticos com volume de 10 mL para a realização do estudo de resistência ao ataque ácido e moldes plásticos de 0,90 cm de diâmetro por 1,50 cm de altura, para realização dos estudos calorimétricos. As pastas transferidas para os moldes de 10 mL foram deixadas endurecerem ao ar livre por 24 horas, sendo em seguida desenformadas e curadas em água por 30 dias. Os materiais destinados aos estudos calorimétricos foram retirados dos moldes após 12 horas, e submetidos à análise.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO

4.3.1 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-X das pastas de cimento foram realizados em um difratômetro da Shimadzu, calibrado a uma voltagem e uma corrente de 40 kV e 40 mA, respectivamente. As análises foram feitas com amostras das pastas pulverizadas após 30 dias de hidratação, com varreduras contínuas em 2θ de 5 a 60 °, com velocidade de 2°/min, usando radiação Cu-K α .

4.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro do tipo Bomem, em pastilhas de KBr, compactadas numa prensa

hidráulica tipo Bovenau, com capacidade de 10 toneladas. A região analisada foi entre 400 – 4000 cm^{-1} .

4.3.3 Análise Térmica

As análises foram realizadas em um equipamento do tipo SDT 2960, da TA Instruments. Utilizaram-se aproximadamente 10 mg das pastas curadas, previamente pulverizadas, partindo da temperatura ambiente a 800°C, com taxas de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de ar sintético, em vazões de 50 mL.min⁻¹. As análises de DSC foram realizadas em panelas de alumínio, contendo cerca de 10 mg das pastas pulverizadas. As medidas foram feitas em gás nitrogênio, a uma vazão de 50 mL.min⁻¹, aquecendo-se a amostra até 550°C, com taxas de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

4.4 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA CONTÍNUA

As determinações calorimétricas foram realizadas em um calorímetro C80 (SETARAM), capaz de manter uma linha de base de $\pm 0,12 \mu\text{W}$, com uma temperatura estável de $\pm 0,0001^\circ\text{C}$. Corpos de prova cilíndricos, após 12 h de cura, foram colocados no calorímetro para reagir com 3 mL de água ultrapura a 30 °C. Os dados calorimétricos obtidos são proporcionais à Potência (mW) em função do tempo (h). Após a integração das curvas, obtém-se a energia dos processos em Joules (J) [68].

Na figura 8 pode-se visualizar uma fotografia do calorímetro. A parte central da câmara calorimétrica é composta por dois medidores de fluxo de calor (A): um para a célula de referência e outro para a célula (vaso calorimétrico) que contém a amostra a ser analisada. O aparelho apresenta uma “sonda” de platina (B) para monitorar a temperatura da amostra em estudo e outra “sonda” de platina para controlar a temperatura. As células de referência e da medida estão envolvidas pelo bloco calorimétrico (C) que é termostatizado. Existem dois guias suportes (D) unidos ao bloco por meio de parafusos. Esses guias agem como protetores térmicos e definem a zona de preaquecimento quando as células são colocadas dentro deles. A

câmara calorimétrica é fechada por uma rolha cilíndrica (E) responsável pelo isolamento térmico. Essa rolha é presa ao aparelho por meio de quatro parafusos (F) e nela estão presentes duas cavidades, onde são inseridos dois tubos metálicos os quais conectam-se diretamente a placa superior as guias. Na placa superior (G) da rolha existem dois deslizadores que servem para fixar hastes locais ou tubos ligados à célula calorimétrica [18].

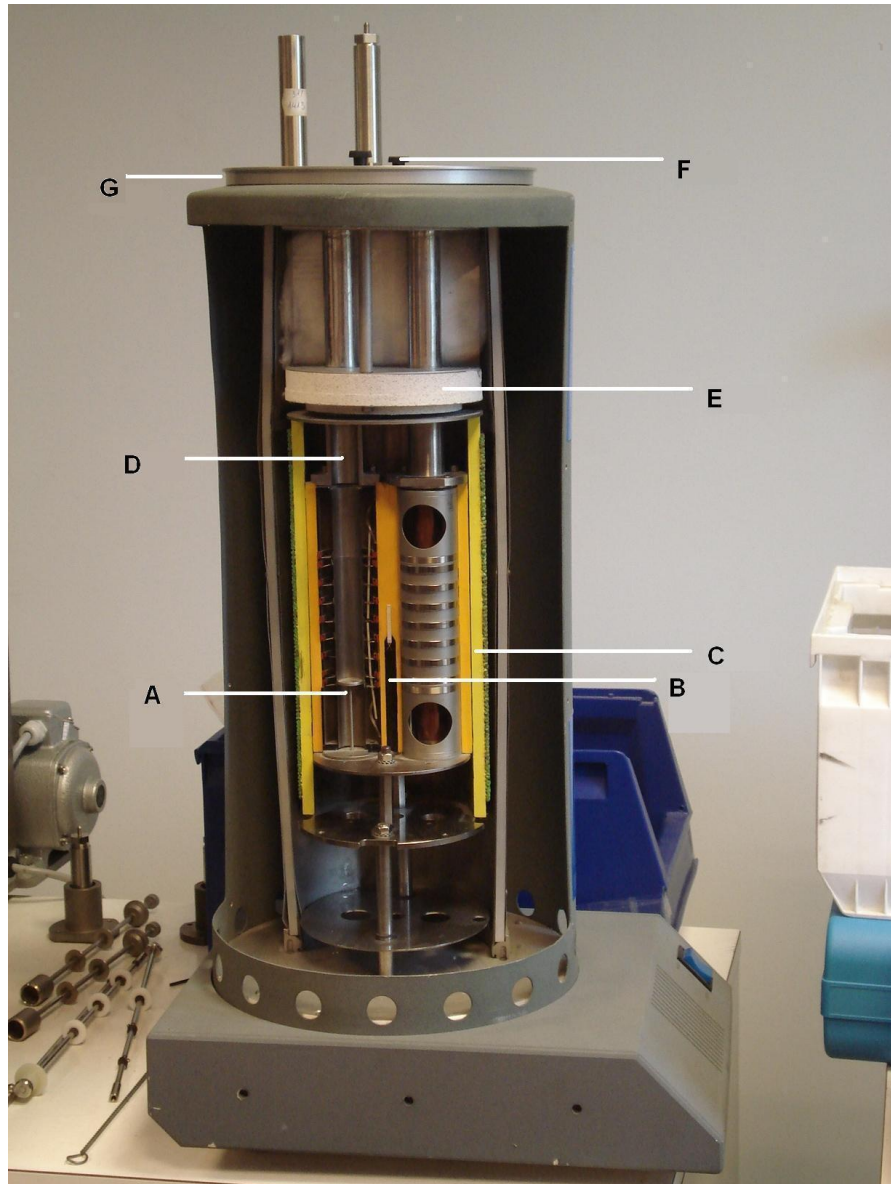


Figura 8- Foto ilustrando a visão interna do calorímetro C80(SETARAM).

Na figura 9 é apresentado o esquema da célula (vaso calorimétrico), o qual é constituído de um corpo (A), contendo um ombro no centro das duas terminações. Este corpo não é simétrico. A parte mais baixa é usada para abrigar um contêiner (B), no qual é colocado um

dos reagentes. Este contêiner é fechado com uma membrana fina circular presa entre dois anéis seladores (C) e (D) de PTFE (Teflon[®]). Estes se encaixam perfeitamente um no outro, apertando-se a membrana e fechando-se o contêiner. A parte superior do corpo tem uma capacidade para 5 cm³ e é usada para abrigar a segunda amostra que pode ser um solvente calorimétrico adequado. Esta parte é fechada por uma tampa perfurada (E) que apresenta um anel de teflon preso no corpo. Uma vareta móvel (F) cruza a tampa e o protetor térmico, podendo ser manuseada de fora do calorímetro. Uma hélice (G) é presa ao final da vareta e permite que seja empurrada para dentro da célula rompendo a membrana para iniciar o processo isotérmico de interação da pasta com a água [18, 68].

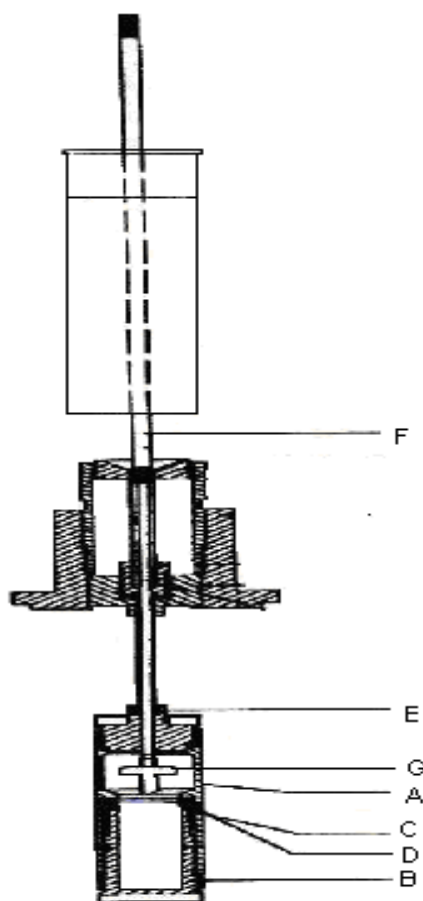


Figura 9- Esquema geral do vaso calorimétrico do sistema de quebra de membrana do calorímetro C80(SETARAM).

4.5 ESTUDO DA INTERAÇÃO DAS PASTAS COM HCl

A resistência química das pastas de cimento ao ataque ácido foi avaliada imergindo-se os corpos de prova em recipientes de vidro contendo 400 mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) numa concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, previamente termostaticada, durante períodos de tempo e temperaturas pré-determinados. Os estudos foram realizados em banhos termostáticos do tipo Dubnoff, como esquematizado na figura 10, nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, a fim de se obter um perfil da estabilidade cinética da interação da pasta com o ácido. Durante determinados tempos de contato, retiraram-se alíquotas de 25 mL dos recipientes, e em seguida foram analisadas as concentrações do ácido na solução utilizando-se um pH-metro. Depois de quantificadas as concentrações do ácido, as alíquotas retiradas retornaram para o recipiente de origem. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.



Figura 10- Ilustração do banho termostático (esquerda) e do esquema montado durante a realização do experimento (direita).

Com a finalidade de avaliar qualitativamente a resistência das pastas de cimento frente à soluções de ácido concentradas, as amostras foram imersas em 150mL de solução de HCl 15% à temperatura ambiente, e deixadas reagir por um período de uma semana. As massas das amostras foram pesadas antes e após o ataque ácido para verificação da maior porcentagem de perda de massa sofrida pelas pastas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A técnica de difratometria de raios-x foi realizada a fim de identificar os principais constituintes presentes nas pastas de cimento após 30 dias de hidratação. Na interpretação dos resultados utilizaram-se como meio de comparação os dados de referência do catálogo mundial de padrões de difração (ICDD-JCPDS) (Apêndice A). A tabela 4 apresenta os principais compostos cristalinos identificados nas pastas de cimento e suas respectivas fichas cristalográficas. A figura 11 apresenta os difratogramas de raios-x do cimento Portland utilizado para preparação das amostras, e das pastas de cimento padrão e aditivadas, GY, PY-1 e PY-2, respectivamente.

Tabela 4 – Compostos cristalinos identificados nas pastas de cimento.

NOME DO COMPOSTO	FÓRMULA	MINERAL	REFERÊNCIA: ICDD-JCPDS
C ₃ S - Silicato tricálcico	Ca ₃ SiO ₅	Alita	49-0442 / 31-0301
C ₂ S - Silicato dicálcico	Ca ₂ SiO ₄	Belita	70-0388
C ₃ A - Aluminato tricálcico	Ca ₃ Al ₂ O ₆	-	06-0495
C ₄ AF - Ferroaluminato de cálcio	Ca ₂ (Al/Fe)O ₅	Brownmillerita	11-0124 / 42-1469
Carbonato de Cálcio	CaCO ₃	Calcita	86-2343
Hidróxido de Cálcio	Ca(OH) ₂	Portlandita	87-0674
Etringita	Ca ₆ (Al(OH) ₆) ₂ (SO ₄) ₃ (H ₂ O) ₂₆	-	76-0646

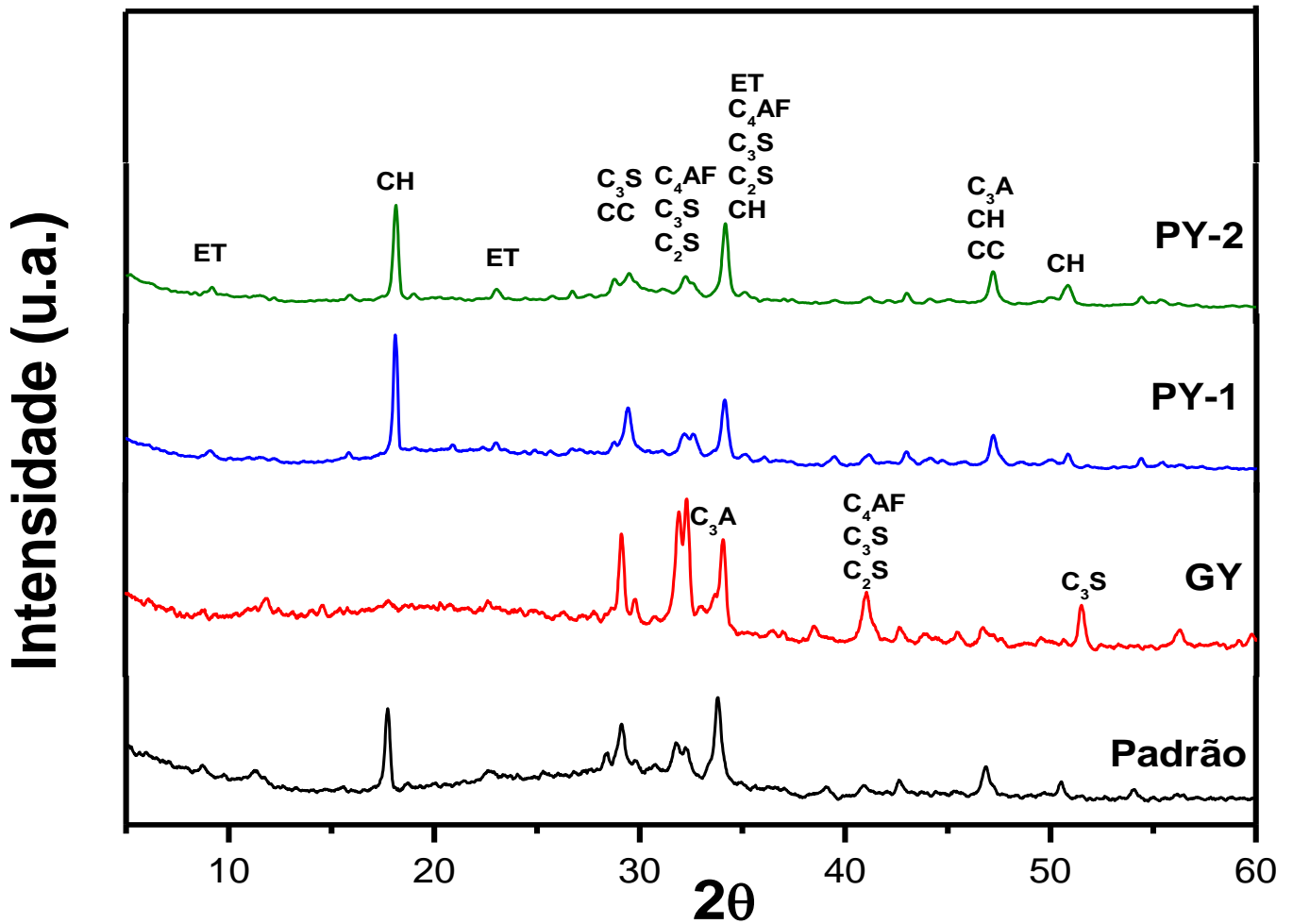


Figura 11- Difratoograma de Raios-X das pastas de cimento sintetizadas.

Verifica-se que os picos principais para a pasta padrão situam-se na região de 2θ igual a 9° (etringita), 18° (portlandita), 22° (etringita), 29° (alita e calcita), 34° referente às fases de portlandita, alita, belita, brownmillerita e etringita e 47° (fases de portlandita, C_3A e calcita). Em 32° observam-se pequenos picos de alita, belita e ferroaluminato de cálcio, indicando que a hidratação da pasta não foi completa [44].

Para a pasta GY identificam-se picos e componentes principais na região de 2θ igual a 9° (etringita), 29° para as fases alita e calcita, 33° referente à fase aluminato tricálcio, 32° e 41° para a Brownmillerita, alita, belita. Estes picos são característicos do cimento não hidratado. O pico de portlandita na região 2θ igual a 18° na pasta GY não foi observado. Isso ocorreu, provavelmente, porque a resina aumentou a coalescência entre as fases da pasta, inibindo o processo de hidratação [44, 69-70]).

Para as pastas PY-1 e PY-2 verificaram-se picos principais na região de 2θ igual a 9° , 22° e 34° (etringita), 18° e 34° para a portlandita, 32° e 34° referentes às fases C_4AF , C_3S , C_2S , 47° à mistura de fases C_3A , portlandita e calcita. A presença do pico intenso em 29° na pasta PY-1, correspondente à fase alita, sugere um menor grau de hidratação desta pasta, já que o C_3S reage formando a portlandita. O mesmo não é observado na pasta PY-2 com apenas 10% da resina PY340, o pico em 29° aparece com baixa intensidade semelhante à pasta padrão, sugerindo uma maior taxa de hidratação [44, 69-70]. Assim, a presença da resina PY340, na proporção de $\pm 30\%$, parece inibir parcialmente o processo de hidratação do cimento.

Para efeitos comparativos, a análise de DRX foi realizada após interação das pastas de cimento com solução ácida de ácido clorídrico numa concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, onde as mesmas permaneceram em banho termostático na temperatura de 25°C até atingirem o tempo de saturação. As figuras 12-15 ilustram os difratogramas das pastas de cimento antes e após ataque ácido. A tabela 5 apresenta os principais compostos cristalinos identificados nas pastas de cimento após interação com HCl e suas respectivas fichas cristalográficas.

Tabela 5 – Compostos cristalinos identificados nas pastas de cimento após interação com HCl a 25°C .

NOME DO COMPOSTO	FÓRMULA	REFERÊNCIA: ICDD-JCPDS
Hidróxido de Cálcio	Ca(OH)_2	87-0674
Carbonato de Cálcio	CaCO_3	86-2343
Sílica	SiO_2	87-2096
Cloreto de cálcio	CaCl_2	74-0992

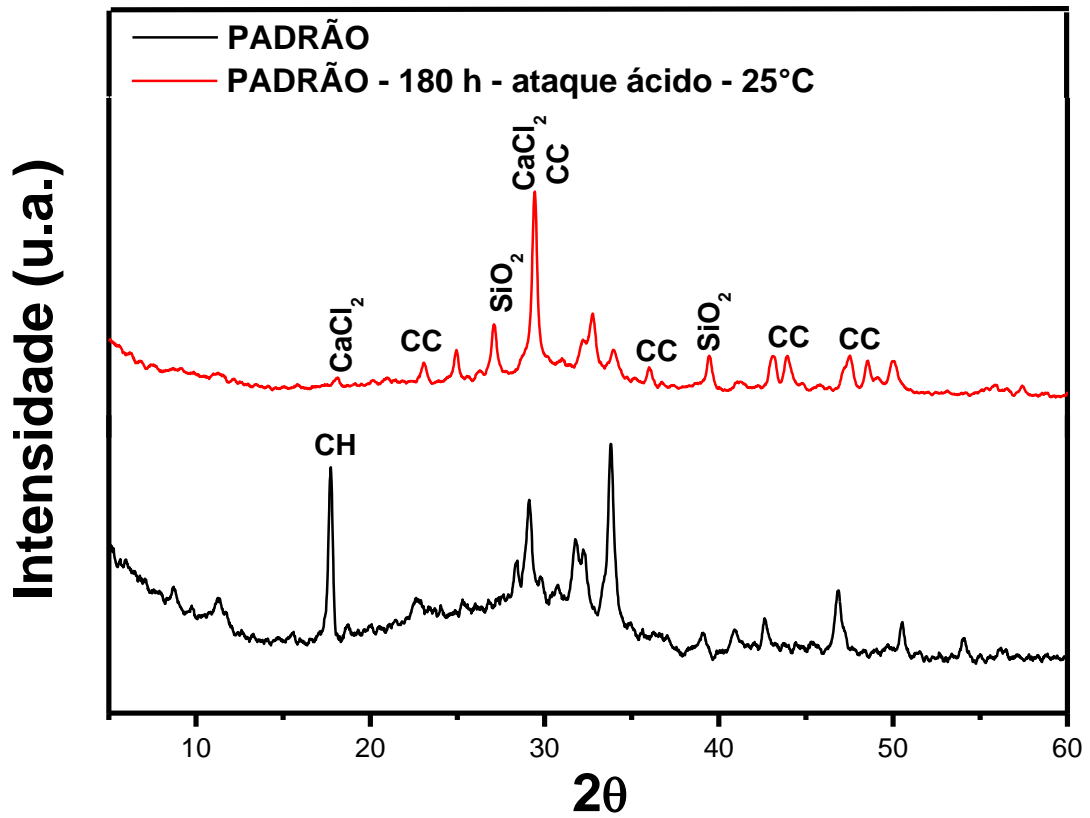


Figura 12- Difratoograma de raios-X da pasta de cimento padrão antes e após ataque ácido, à 25°C.

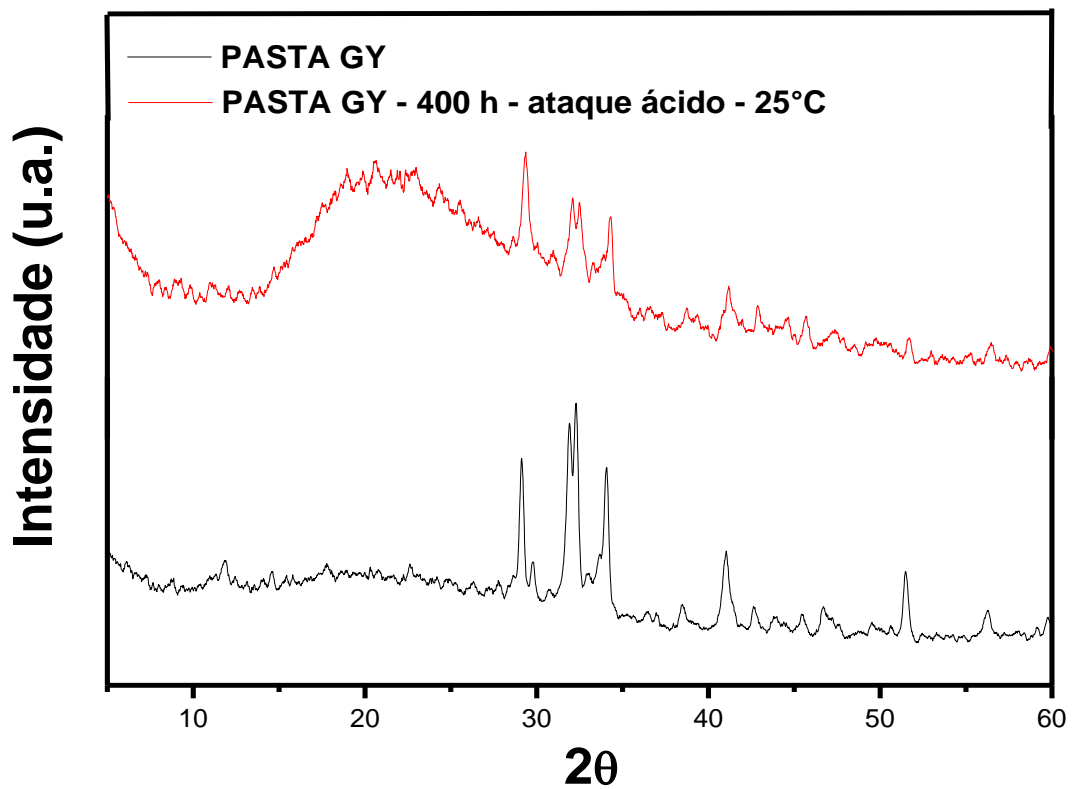


Figura 13- Difratoograma de raios-X da pasta de cimento GY antes e após ataque ácido, à 25°C.

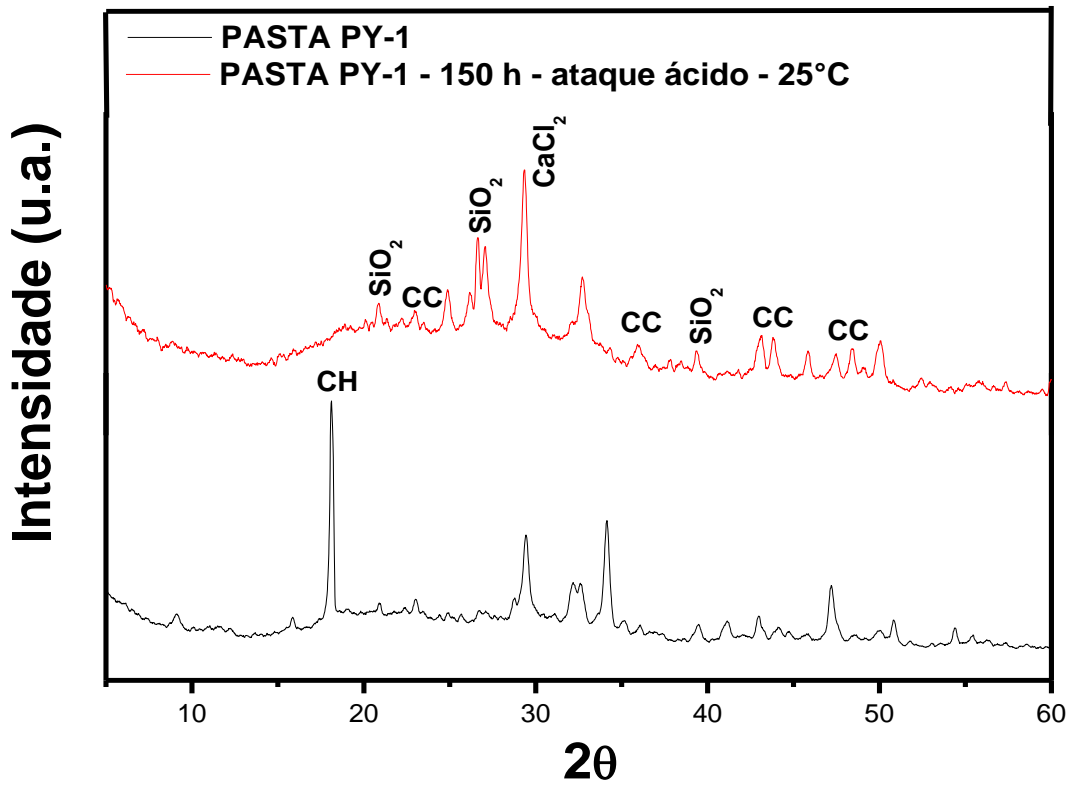


Figura 14- Difratoograma de raios-X da pasta de cimento PY-1 antes e após ataque ácido, à 25°C.

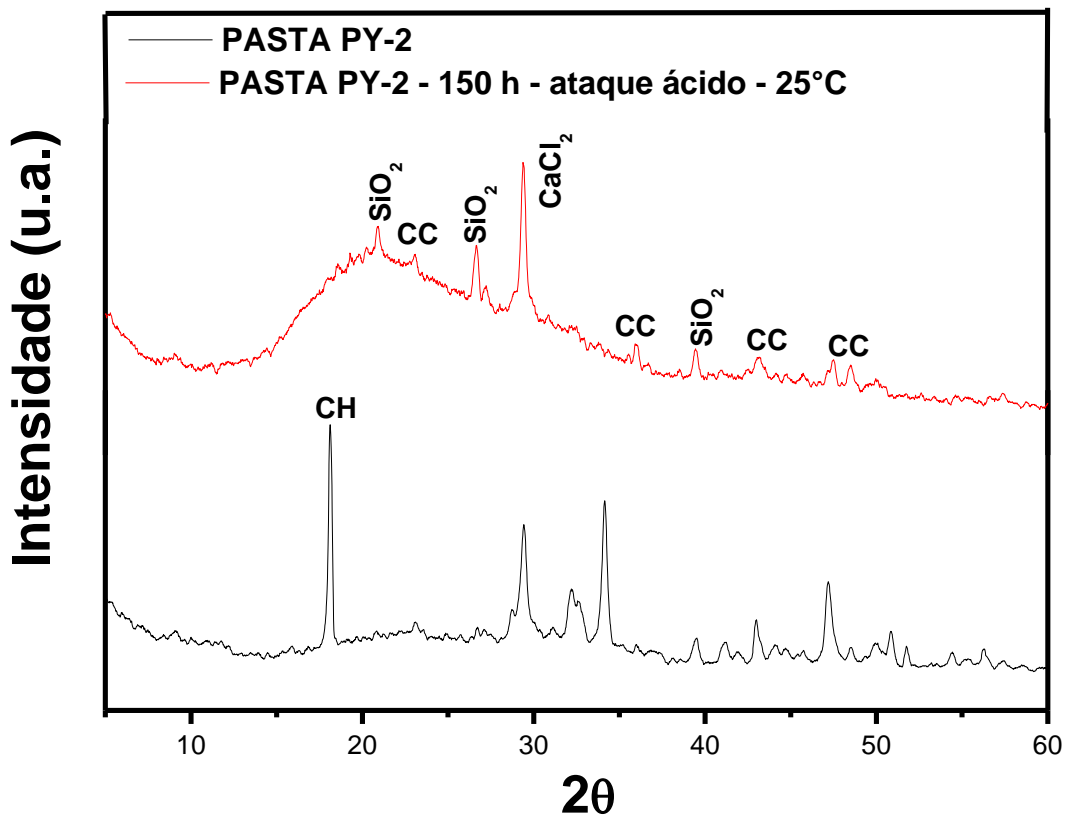
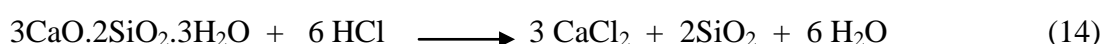


Figura 15- Difratoograma de raios-X da pasta de cimento padrão antes e após ataque ácido, à 25°C.

Os resultados obtidos por difratometria de raios-X estão de acordo com dados da literatura, os quais afirmam que na degradação do material cimentício por HCl, há dissolução de portlandita, prioritariamente. No entanto, também há decomposição de fases de silicatos e aluminatos hidratados. Após lixiviar os cristais de portlandita para a solução, a matriz CSH passa a ser atacada, formando uma camada descalcificada, contendo cloreto de cálcio. Além disso, o ataque ácido a pastas de cimento gera como produtos de degradação cloreto de cálcio e sílica (SiO₂), apresentados na equação 14 [27].



Após o contato da pasta padrão com o ácido clorídrico à temperatura de 25°C verifica-se o desaparecimento do pico característico da portlandita ($2\theta = 18^\circ$), e o aparecimento de novas fases provenientes da reação com HCl. Podem-se observar picos na região de 2θ igual a 19° e 29° referentes à fase de cloreto de cálcio (CaCl₂), 27° e 39° à sílica, e picos referentes às fases de calcita e silicatos presentes na pasta antes do ataque, porém com menor intensidade [5, 27].

Para a pasta GY identificou-se a formação de um pico halo entre 15 e 30° , e diminuição na intensidade dos picos referentes às fases de silicato, indicando perda de cristalinidade após a interação com o ácido [5]. Nas PY-1 e PY-2, após o ataque ácido, verificou-se o desaparecimento do pico de portlandita ($2\theta = 18^\circ$) e a formação de picos halos característicos de uma estrutura desordenada. Observam-se ainda, picos na região de 2θ igual a 21° , 27° e 39° referentes à fase de SiO₂, 29° para o cloreto de cálcio, e picos característicos da calcita, assim como, diminuição na intensidade dos picos referentes aos silicatos presentes nessas pastas antes do ataque [27].

De modo geral, a difratometria de raios-X indicou a ocorrência de mudanças significativas nas estruturas das pastas padrão, GY, PY-1 e PY-2, após as interações com o HCl, ocasionando perda de cristalinidade, e lixiviação da portlandita, a qual é o principal produto da hidratação do cimento sujeito à degradação ácida.

5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia na região do infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização de pastas de cimento, devido a sua baixa cristalinidade e natureza química molecular complexa [13]. Os espectros de infravermelho das pastas padrão, GY, PY-1 e PY-2, bem como das resinas epóxi presentes em suas formulações, são apresentados nas figuras 16 e 17. Bandas características que aparecem no espectro da pasta padrão repetem-se nas pastas aditivadas. A principal banda que caracteriza a presença de géis de CSH aparece em 970 cm^{-1} devido às vibrações de estiramento Si-O, e em $660\text{-}670\text{ cm}^{-1}$, referente às vibrações de dobramento das ligações Si-O-Si [13]. As bandas em 1480 e 1430 cm^{-1} são devido à presença de carbonatos, e por volta de 1641 cm^{-1} são atribuídas à deformação vibracional dos grupos H-O-H. Bandas relativas às vibrações dos grupos OH de silicatos hidratados e da água absorvida nos poros da pasta, aparecem, respectivamente, em 3432 cm^{-1} , e em 3640 cm^{-1} , correspondendo aos grupos Ca-OH da portlandita [71-72].

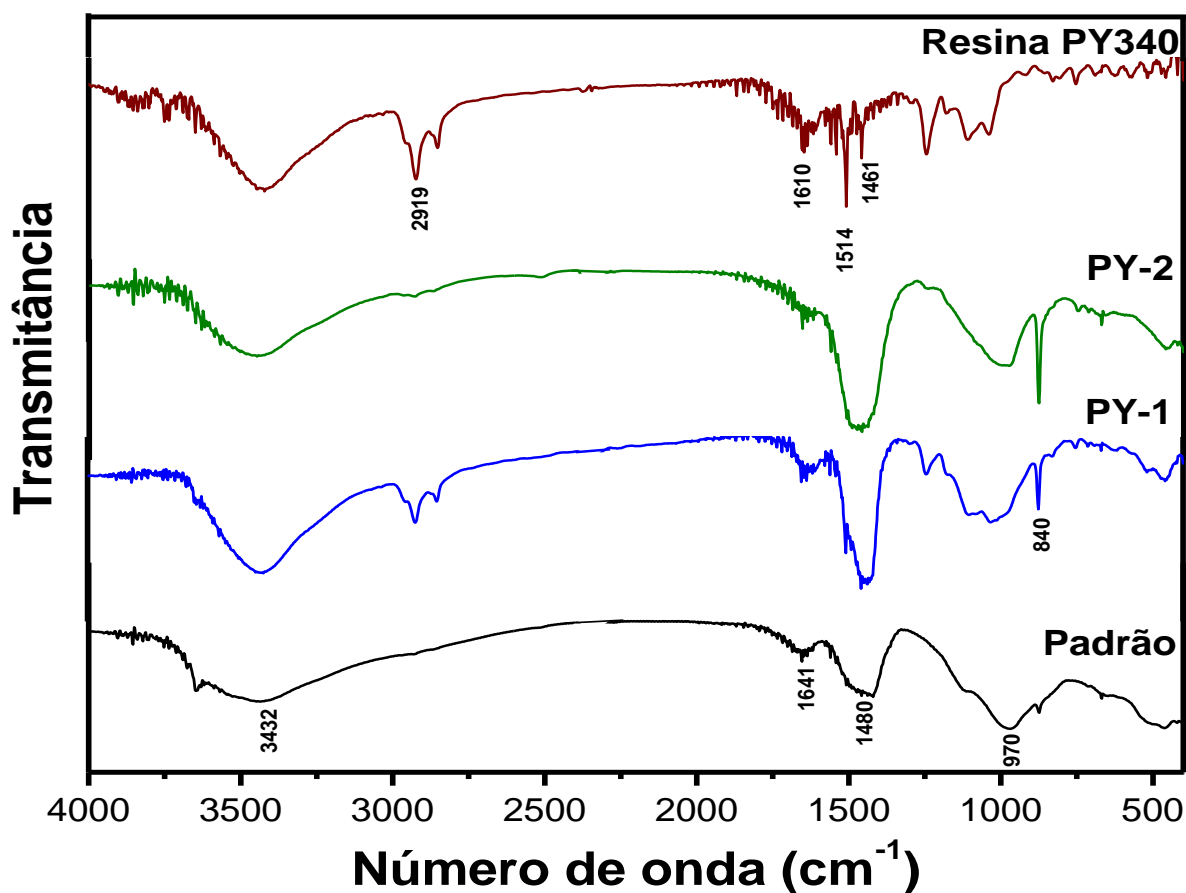


Figura 16- Espectros de infravermelho das pastas de cimento padrão, PY-1, PY-2 e da resina PY340.

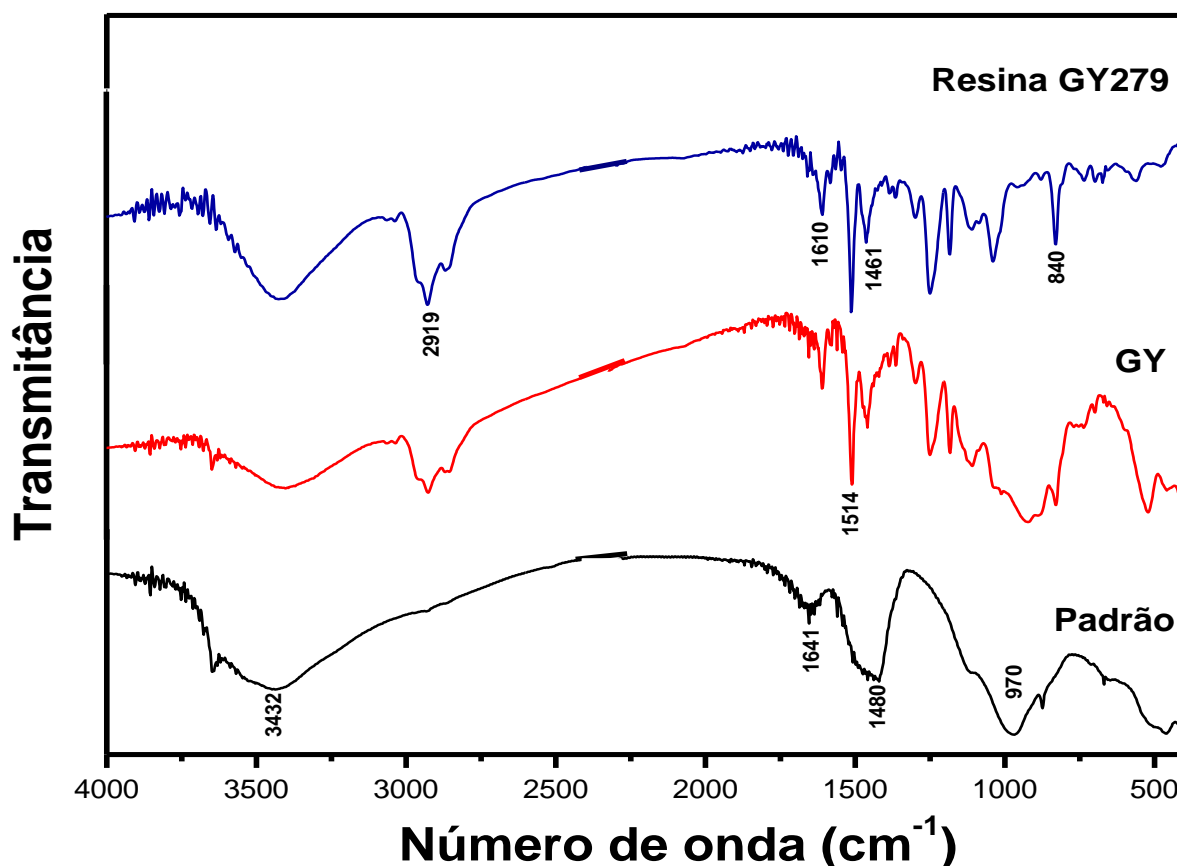


Figura 17- Espectros de infravermelho das pastas de cimento padrão, GY e da resina GY279

Bandas características da resina epóxi são observadas em 2919 cm^{-1} referente à vibração C-H alifática, 1610 e 1514 cm^{-1} , devido à presença de anel aromático, 1461 cm^{-1} relativo aos grupos CH_3 , e em 840 e 950 cm^{-1} referentes ao alongamento simétrico e assimétrico dos grupos epóxi da resina, respectivamente. Bandas relativas de grupos funcionais amina aparecem por volta de $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ [31, 66]. Pela análise dos espectros de infravermelho não é possível indicar a presença de interação química entre o cimento e a resina epóxi.

5.3 ANÁLISE TÉRMICA

Técnicas termoanalíticas, incluindo termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), têm sido amplamente usadas no sentido de determinar o comportamento das pastas de cimento frente ao aumento da temperatura [5]. Ambas são de fundamental importância no estudo das fases formadas na hidratação do cimento. As figuras

18 e 19 apresentam, respectivamente, as curvas de TG e DTG das pastas de cimento padrão, GY, PY-1 e PY-2.

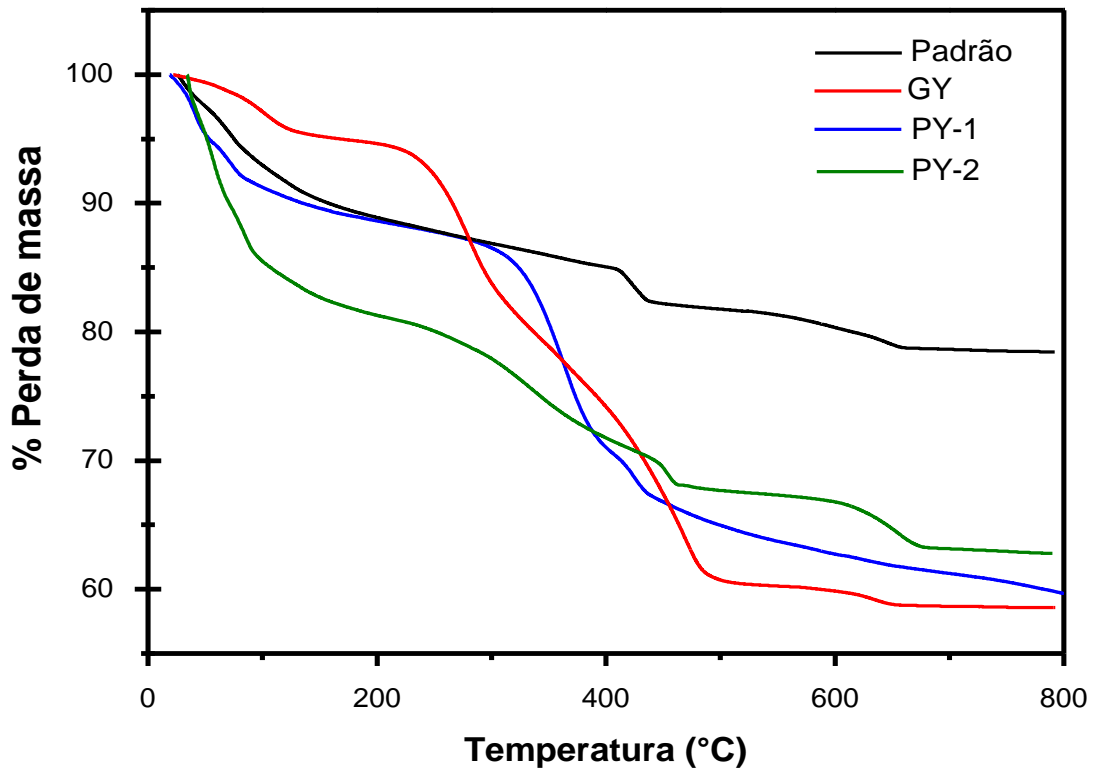


Figura 18- Curvas de TG das pastas de cimento após 30 dias de hidratação.

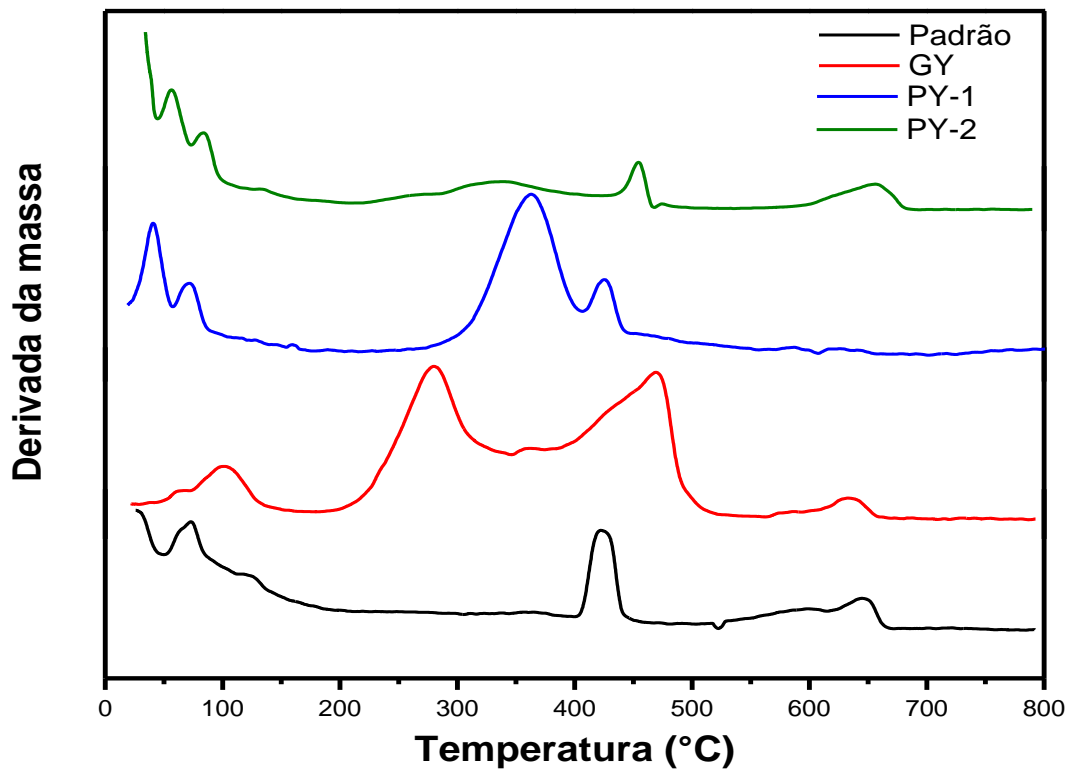
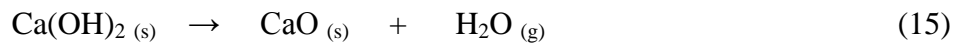


Figura 19- Curvas de DTG das pastas de cimento após 30 dias de hidratação.

As curvas de TG da pasta padrão apresentam três principais perdas de massa. O primeiro evento situa-se entre 50-120°C devido à evaporação da água fisicamente absorvida na superfície e nos poros da pasta, bem como, à desidratação do CSH [43]. O segundo evento, entre 400 e 500 °C refere-se à desidroxilação da portlandita esquematizada na equação 15. Entre 500 e 650°C, ocorre o terceiro evento de perda de massa devido à liberação de gás carbônico no processo de decomposição do CaCO₃, representada na equação 16 [73].



As pastas de cimento GY, PY-1 e PY-2 apresentam maiores perdas de massa do que a pasta padrão, devido à presença de componentes orgânicos nestes materiais. Observam-se a presença de dois eventos de perda de massa entre a temperatura ambiente até aproximadamente 120°C, as quais não foram detectadas na pasta padrão. Essas perdas de massa podem estar relacionadas aos efeitos térmicos das resinas presentes na pasta. Na degradação dos sistemas epóxi ocorre sobreposições, onde o primeiro estágio consiste da cisão de ligações químicas na cadeia polimérica. Isso influencia nas propriedades físicas, mas não causa uma grande porcentagem de perda de massa [5]. Na pasta GY, a menor perda de massa num primeiro estágio sugere que esta pasta apresenta menor afinidade por água, comparada com a pasta padrão, devido à presença de grupos orgânicos hidrofóbicos presentes na resina epóxi [39]. A perda de massa em aproximadamente 250°C é causada pela eliminação de moléculas de água proveniente de grupos -OH envolvidos no processo de cura da resina epóxi [74]. Observam-se ainda outras duas regiões de perda de massa, possivelmente relacionadas às decomposições dos demais componentes orgânicos e mineralógicos da pasta [5].

Para a pasta PY-1, um evento de perda de massa em 350°C é observado, sugerindo a decomposição de componentes envolvidos no processo de cura da resina epóxi. A perda de massa em aproximadamente 450°C, para ambas as pastas, PY-1 e PY-2 é proveniente da desidroxilação da portlandita. Para a pasta PY-2, verifica-se ainda um evento de perda de massa entre 550 a 650°C, devido à decomposição do carbonato de cálcio [23].

A quantidade de hidróxido de cálcio (CH) presentes nas pastas de cimento pode ser determinada a partir da seguinte expressão [22]:

$$CH(\%) = WL_{CH}(\%) \times \frac{MW_{CH}}{MW_H} \quad (17)$$

onde CH (%) é a porcentagem de portlandita, WL_{CH} (%) é a perda de massa que ocorre durante a desidratação da portlandita, MW_{CH} é a massa molar da portlandita ($Ca(OH)_2$), e MW_H é a massa molar da água [68]. A quantidade de portlandita nas pastas é ilustrada na tabela 6.

Tabela 6 – Quantidade de portlandita presente nas pastas de cimento após 30 dias de hidratação.

PASTA	CH (%)
PADRÃO	9,22
GY	-
PY-1	7,42
PY-2	7,57

A análise das curvas de DTG das pastas de cimento sugere uma diferença significativa na composição dos materiais. Os eventos referentes à decomposição da fase carbonato das pastas GY e PY-1 indicam que esta não foi formada em quantidades apreciáveis [44].

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) permite uma investigação do comportamento térmico dos produtos de hidratação das pastas de cimento [75]. As curvas de DSC da pasta padrão, GY, PY-1 e PY-2 são ilustradas na figura 20.

Os picos endotérmicos na curva de DSC da pasta padrão, situados entre 50-150°C e 400 a 500°C, referem-se à evaporação da água do silicato de cálcio hidratado (CSH) e à desidroxilação da portlandita, respectivamente. Na pasta GY, observa-se a presença de um pequeno pico exotérmico ao redor de 60 °C sugerindo a ocorrência de processos de decomposição de produtos voláteis, sem perda apreciável [44]. O evento situado a 350°C, provavelmente, é proveniente da decomposição da estrutura orgânica da resina epóxi. A análise de DRX mostrou a ausência de portlandita na pasta GY, o que vem a ser confirmado pela curva de DSC, a qual não apresenta picos endotérmicos característicos, localizados entre 400-500°C, referentes à desidroxilação da portlandita [23, 75].

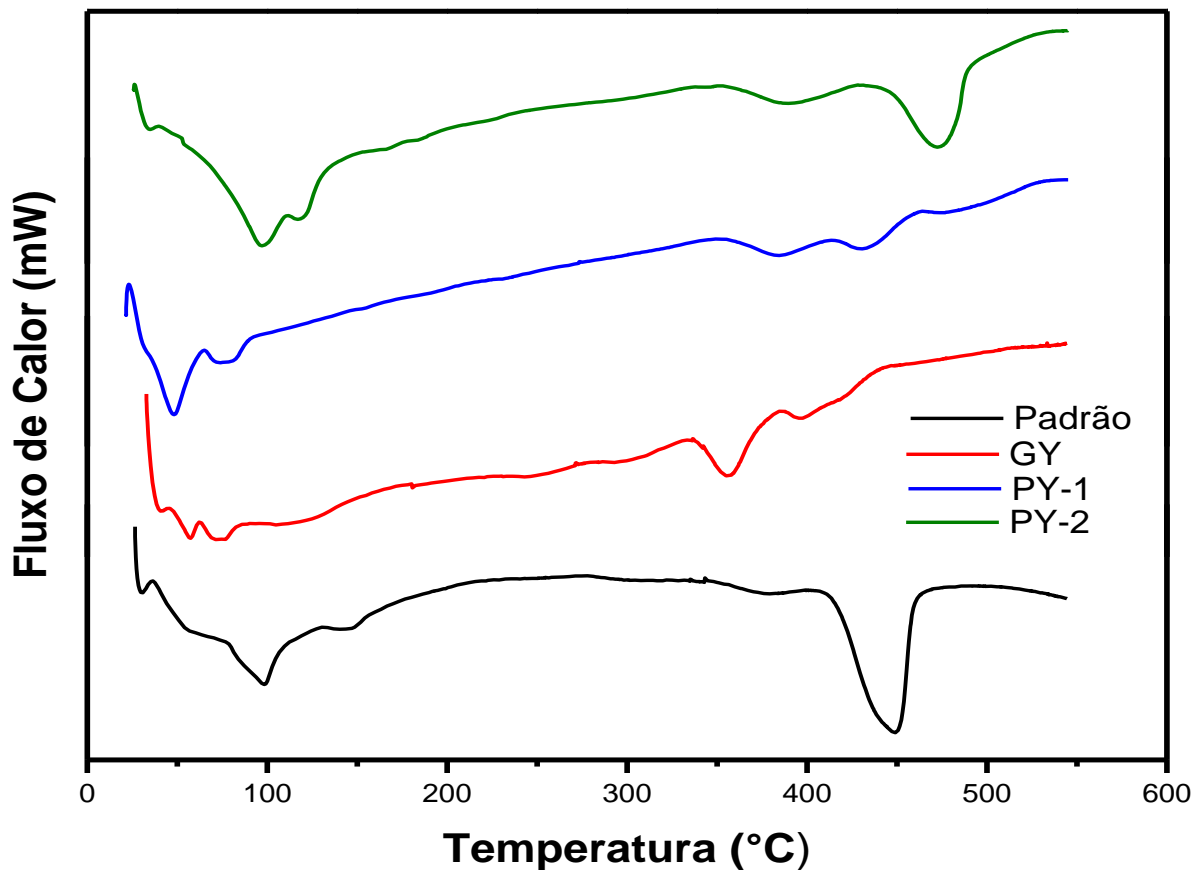


Figura 20- Curvas de DSC das pastas de cimento após 30 dias de hidratação.

Para as pastas PY-1 e PY-2, nota-se a presença de picos endotérmicos, característicos na pasta padrão. O primeiro pico, entre 50-150°C refere-se à desidratação dos silicatos hidratados, e um segundo, entre 400-500°C, referente a desidroxilação da portlandita [73]. Verifica-se ainda o aparecimento de um pico endotérmico, entre 320-400°C, sugerindo a decomposição dos componentes orgânicos da resina [5]. A maior intensidade do pico em 450°C, para a pasta PY-2, sugere uma maior formação de portlandita, ao ser comparação com a pasta PY-1. Isso sugere um maior grau de hidratação da pasta PY-2, a qual apresenta uma quantidade inferior de resina epóxi em sua composição [75].

5.4 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA CONTÍNUA

O calor de hidratação é um fator importante que afeta as características e o comportamento de pastas de cimento portland, o qual sofre alterações sobre o efeito da adição de aditivos. Na calorimetria isotérmica, o calor de hidratação do cimento é medido diretamente monitorando-se o fluxo de calor da espécie, em ambiente isotérmico. A integração da área dos picos referentes ao registro gráfico permite calcular o calor total ou parcial envolvido [19]. As figuras 21, 22, 23 e 22 ilustram a evolução do fluxo de calor das pastas de cimento padrão, PY-2, PY-1 e GY, respectivamente, em função do tempo de hidratação.

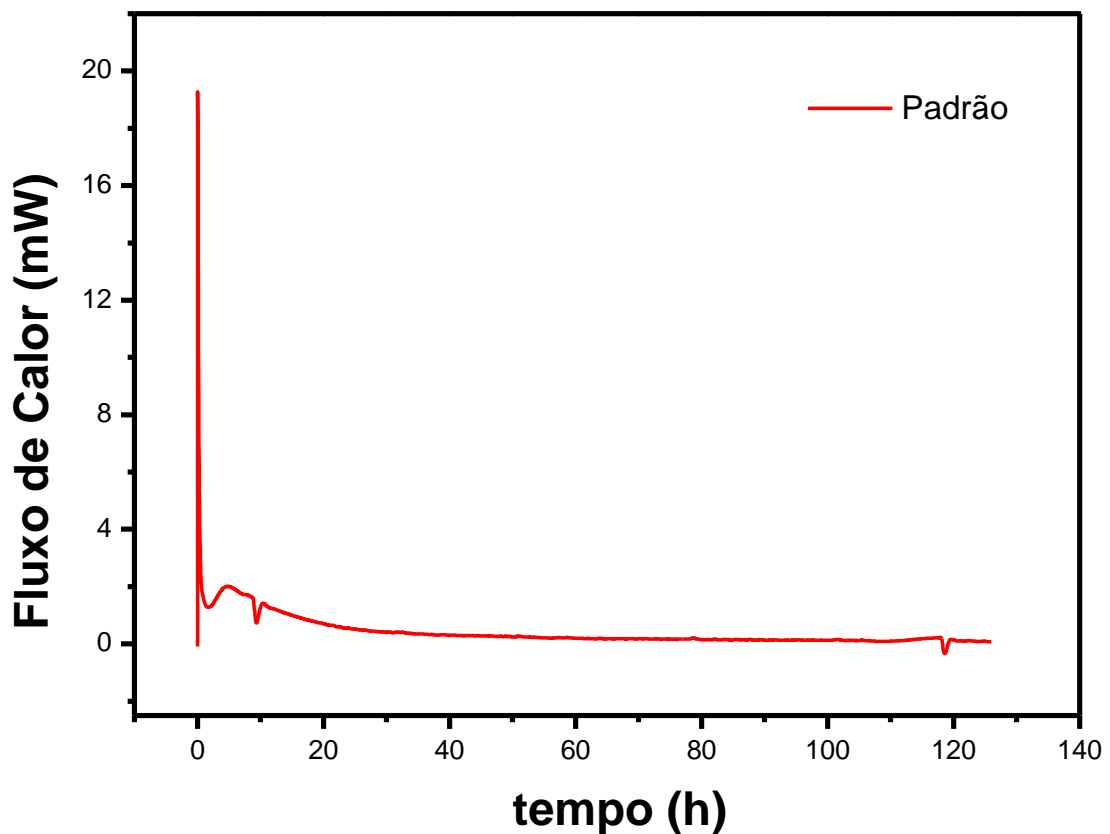


Figura 21- Evolução do fluxo de calor liberado no processo de hidratação da pasta de cimento padrão.

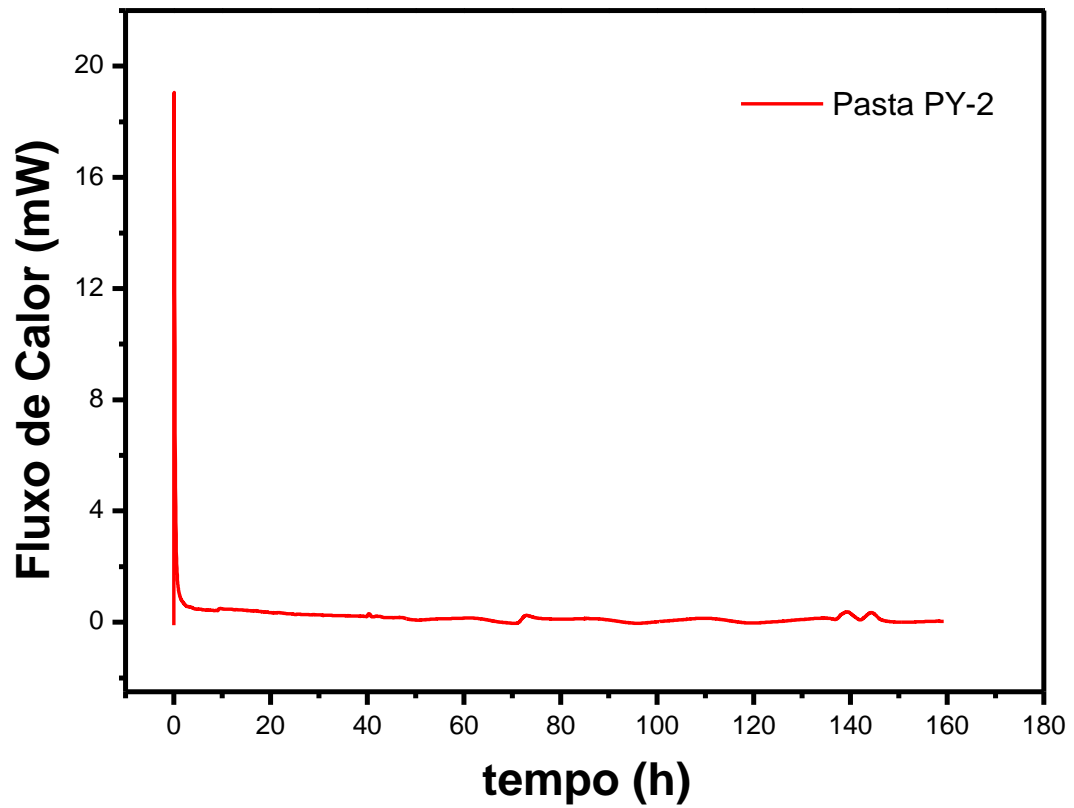


Figura 22- Evolução do fluxo de calor liberado no processo de hidratação da pasta de cimento PY-2.

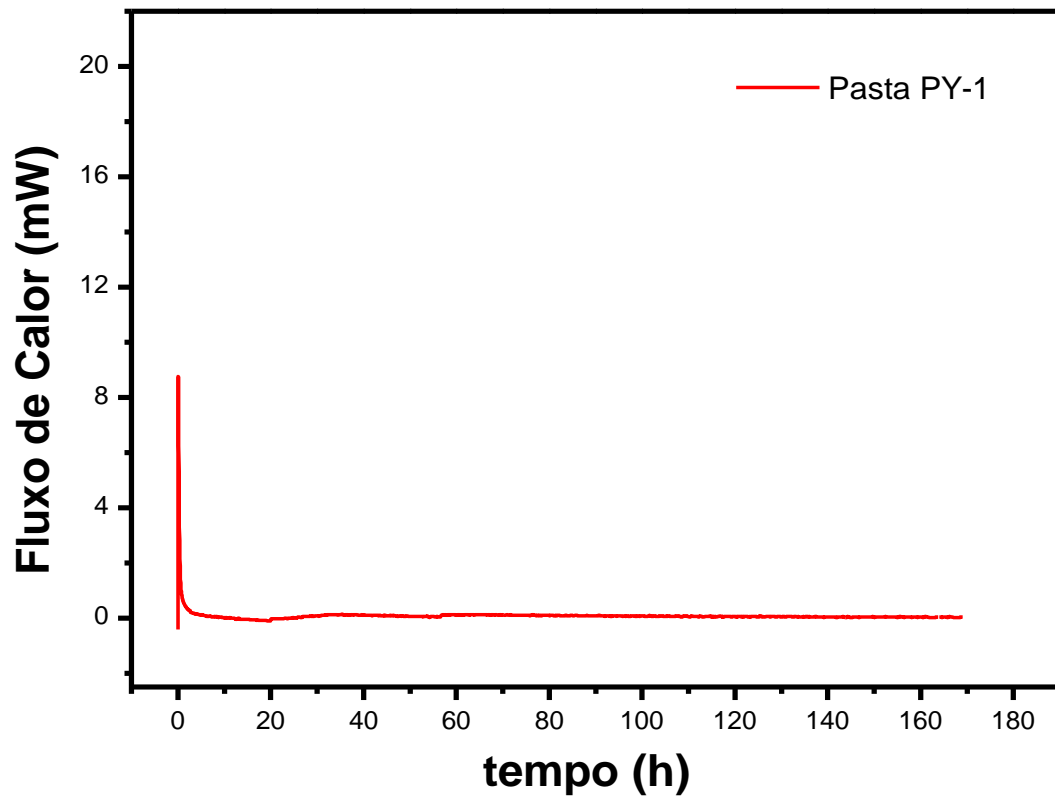


Figura 23- Evolução do fluxo de calor liberado no processo de hidratação da pasta de cimento PY-1.

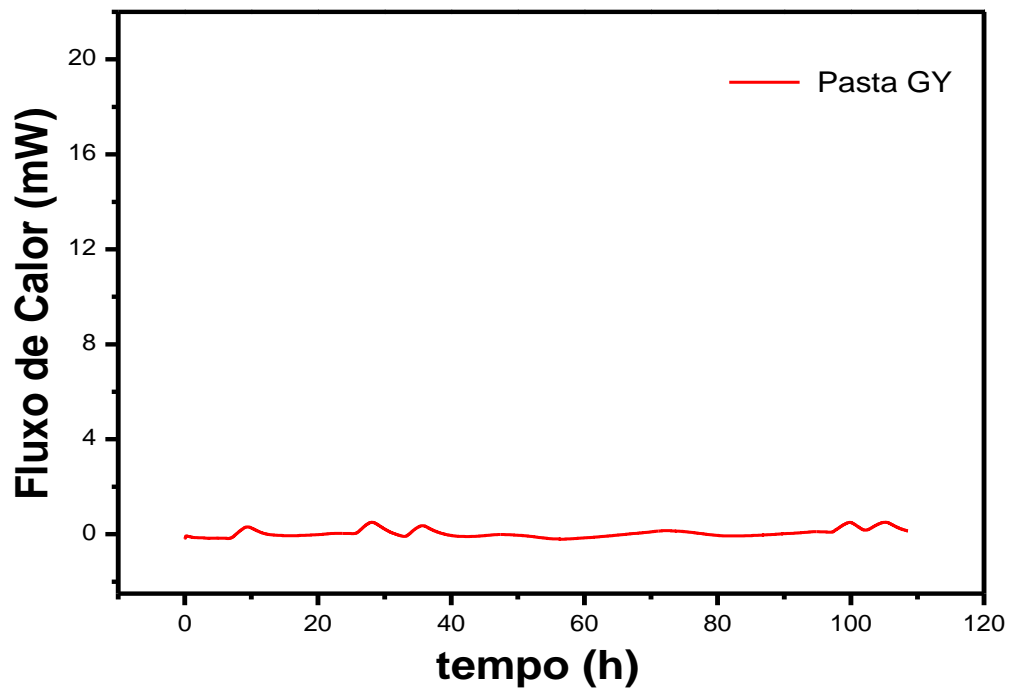


Figura 24- Evolução do fluxo de calor liberado no processo de hidratação da pasta de cimento GY.

Para uma melhor visualização das curvas calorimétricas, uma comparação da evolução do fluxo de calor das pastas endurecidas nas primeiras horas de interação com água é apresentada na figura 25.

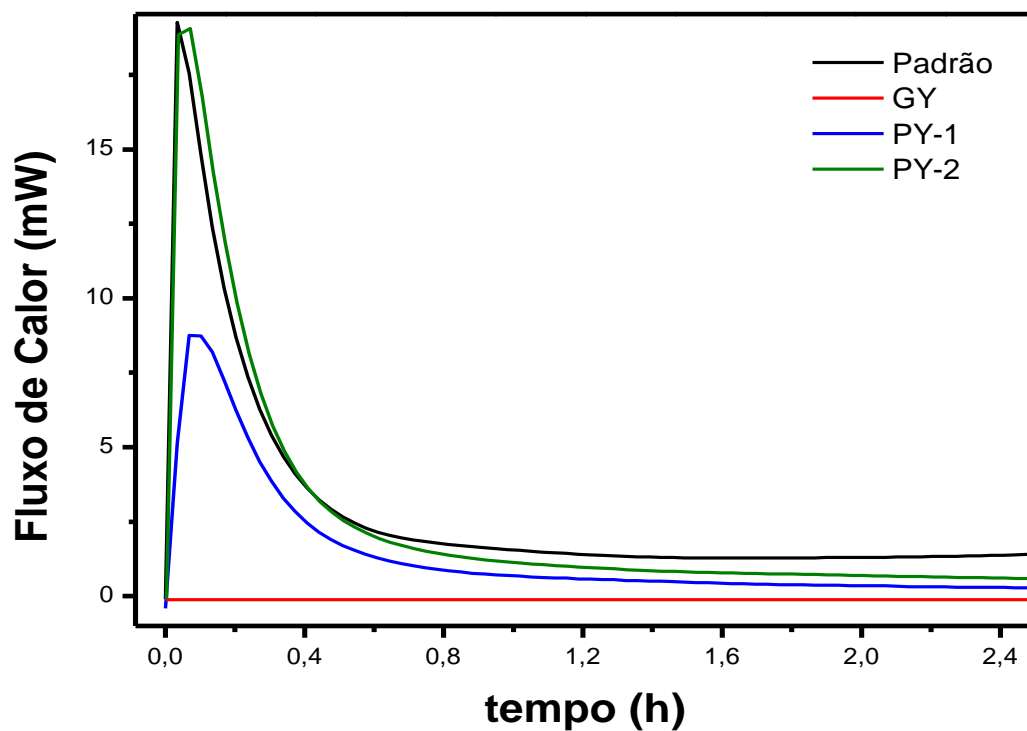


Figura 25- Evolução do fluxo de calor liberado nas primeiras horas do processo de hidratação das pastas de cimento endurecidas.

O processo de hidratação da pasta padrão endurecida é mais exotérmico que as pastas poliméricas. A pasta PY-2 apresenta uma evolução no fluxo de calor muito próximo da pasta padrão. Assim, a adição do polímero retarda a taxa de hidratação do cimento portland modificado, diminuindo o valor do calor de hidratação em função da quantidade de polímero adicionado [73]. Ao compararem-se as curvas das pastas PY-1 e PY-2, nota-se que com o aumento na porcentagem de resina PY340, à base de água, na composição das pastas, ocorre uma diminuição da exotermia no processo de hidratação. O fluxo de calor liberado na pasta GY nos primeiros instantes de interação com a água é praticamente nulo. Como a resina GY279 apresenta uma alta hidrofobicidade, irá promover uma inibição no processo de hidratação da pasta, no tempo investigado de 160 horas. Os resultados obtidos pela análise calorimétrica sugerem que o grau de hidratação das pastas diminui em função do efeito do encapsulamento, provocado pelo envolvimento dos grãos de cimento não hidratados, pelo polímero, dificultando o contato, e conseqüentemente, a reação com a água [73].

As massas dos corpos de prova das pastas de cimento endurecidas foram pesadas antes e após a análise calorimétrica. A partir daí, foi possível calcular a quantidade de água absorvida durante a hidratação e em seguida, estimar a entalpia (ΔH) das reações de hidratação. Esses resultados são apresentados na tabela 7. As entalpias foram calculadas pela expressão 18 [77]:

$$\Delta H = \frac{E}{A} \quad (18)$$

Tabela 7- Entalpia da reação de hidratação das pastas de cimento.

PASTA DE CIMENTO	QUANTIDADE DE ÁGUA ABSORVIDA (A) (mol/g)	ENERGIA (E) (J/g)	ENTALPIA (ΔH) (J/mol)
Padrão	6,76	-265,51	-39,28
GY	0,29	-47,17	-162,66
PY-1	1,48	-125,78	-84,98
PY-2	5,59	-231,73	-41,45

Após obtenção dos dados de fluxo de calor dos processos de hidratação, traçaram-se curvas do somatório do fluxo de calor em função do tempo. A figura 26 ilustra as curvas para as pastas padrão, PY-1 e PY-2.

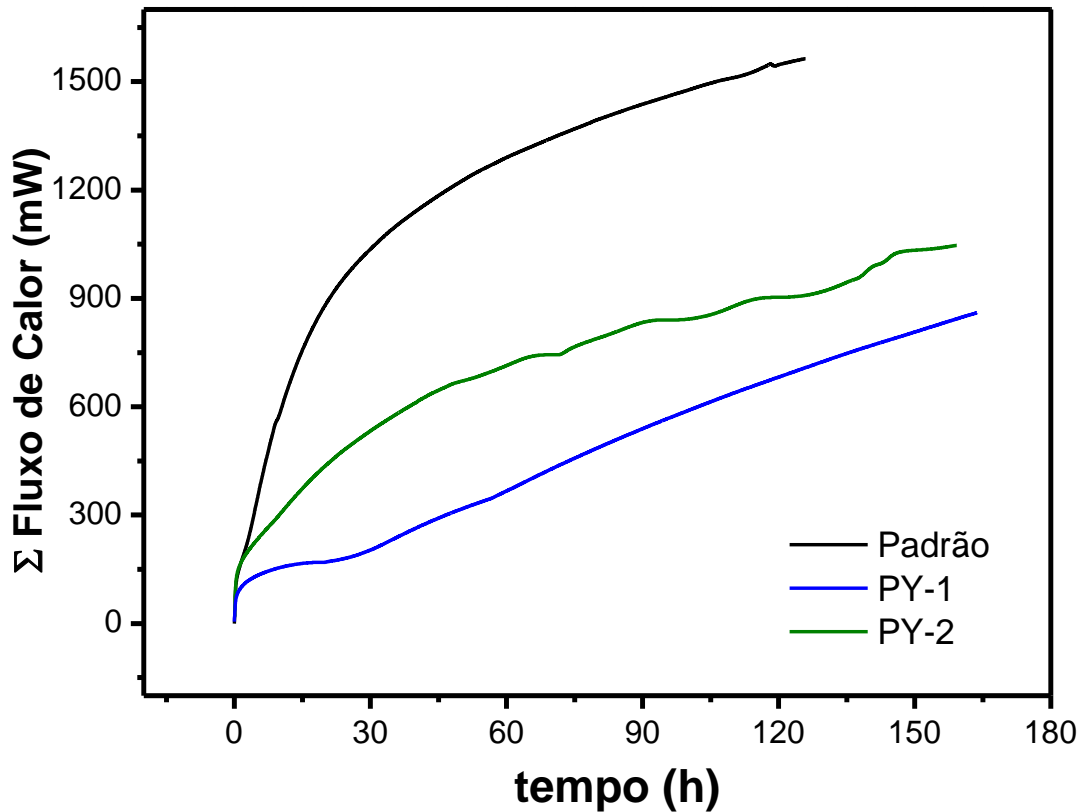


Figura 26- Somatório do fluxo de calor liberado no processo de hidratação das pastas de cimento.

Essas curvas foram obtidas somando-se as energias de hidratação de cada ponto experimental calorimétrico. Não foi possível construir o gráfico do somatório do fluxo de calor para a pasta GY, já que esta não apresentou mudanças significativas na evolução do fluxo durante o tempo analisado. Após análise das curvas do somatório do fluxo de calor de hidratação verificou-se que as curvas obtidas para as pastas PY-1 e PY-2 apresentaram dois e quatro eventos cinéticos, respectivamente.

5.4.1 Modelagem Cinética Não-Linear dos Processos de Hidratação

Modelos cinéticos, como o de pseudo-primeira ordem (equação 19), pseudo-segunda ordem (equação 20) e o modelo de Avrami (equação 21), foram aplicados aos dados de liberação de calor nos processos de hidratação das pastas de cimento. A modelagem não-linear foi realizada utilizando o software Microcal Origin 7.5. Para o tratamento dos dados, dividiram-se as curvas do somatório do calor de hidratação em dois e quatro eventos cinéticos, para as pastas PY-1 e PY-2, respectivamente. As análises dos modelos teóricos em relação aos dados experimentais são dados pelo coeficiente de correlação r^2 e pelos valores do qui-quadrado (χ^2), fornecidos pelo programa após o ajuste. O teste estatístico do qui-quadrado é basicamente a soma dos quadrados da diferença entre os dados experimentais e teóricos previstos pelo modelo. Se os dados experimentais se ajustam aos dados teóricos, χ^2 será um número pequeno; se são diferentes, χ^2 será um número grande [61]. Não foi possível calcular os valores de ΔJ_t (equação 13) entre os dados experimentais e teóricos devido à discrepância entre o número de pontos (n) da curva experimental do fluxo de calor liberado e da curva gerado após a modelagem.

$$J_t = J_e (1 - \exp^{-(k_1 t)}) \quad (19)$$

$$J_t = \frac{k_2 J_e^2 t}{1 + (k_2 J_e t)} \quad (20)$$

$$J_t = J_e (1 - \exp^{-(k_{av,i} t)^{n,i}}) \quad ; \quad i = 1, 2, 3... \quad (21)$$

Nas equações 19-21 J_t e J_e representam o fluxo de calor liberado experimentalmente, num dado tempo t , e o fluxo de calor calculado a partir do modelo, respectivamente. Os parâmetros cinéticos obtidos após a modelagem não-linear, assim como, os coeficientes de correlação e os valores de χ^2 , são mostrados nas tabelas 8 e 9.

Tabela 8- Parâmetros cinéticos dos modelos não lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o processo de hidratação.

PASTA	PATAMAR	$k_1 / 10^{-1}$ (h ⁻¹)	r ²	χ^2	k_2 (mW ⁻¹ h ⁻¹)	r ²	χ^2
Padrão		0,40	0,975	2945,92	3,00x10 ⁻⁵	0,996	445,65
PY-1	1	4,86	0,824	133,62	4,33x10 ⁻³	0,944	42,23
	2	0,04	0,999	38,85	6,24x10 ⁻⁷	0,999	38,77
PY-2	1	0,44	0,959	1231,61	4,00x10 ⁻⁵	0,973	801,24
	2	0,19	0,974	24,47	1,00x10 ⁻⁵	0,969	29,37
	3	0,14	0,969	15,34	7,89x10 ⁻⁶	0,968	15,97
	4	0,06	0,957	118,88	1,16x10 ⁻⁶	0,960	107,71

Tabela 9- Parâmetros cinéticos do modelo não-linear de Avrami para o processo de hidratação.

PASTA	PATAMAR	n	$k_{av} / 10^{-2}$ (h ⁻¹)	r ²	χ^2
Padrão		0,69	3,04	0,997	351,52
PY-1	1	0,41	24,97	0,995	4,17
	2	0,96	0,27	0,999	35,82
PY-2	1	0,49	0,13	0,995	155,54
	2	2,12	1,91	0,992	8,20
	3	1,80	1,48	0,973	13,80
	4	1,54	0,92	0,962	103,66

As figuras 27-29 apresentam as confrontações entre os dados experimentais e calculados de cada modelo cinético para o processo de hidratação das pastas.

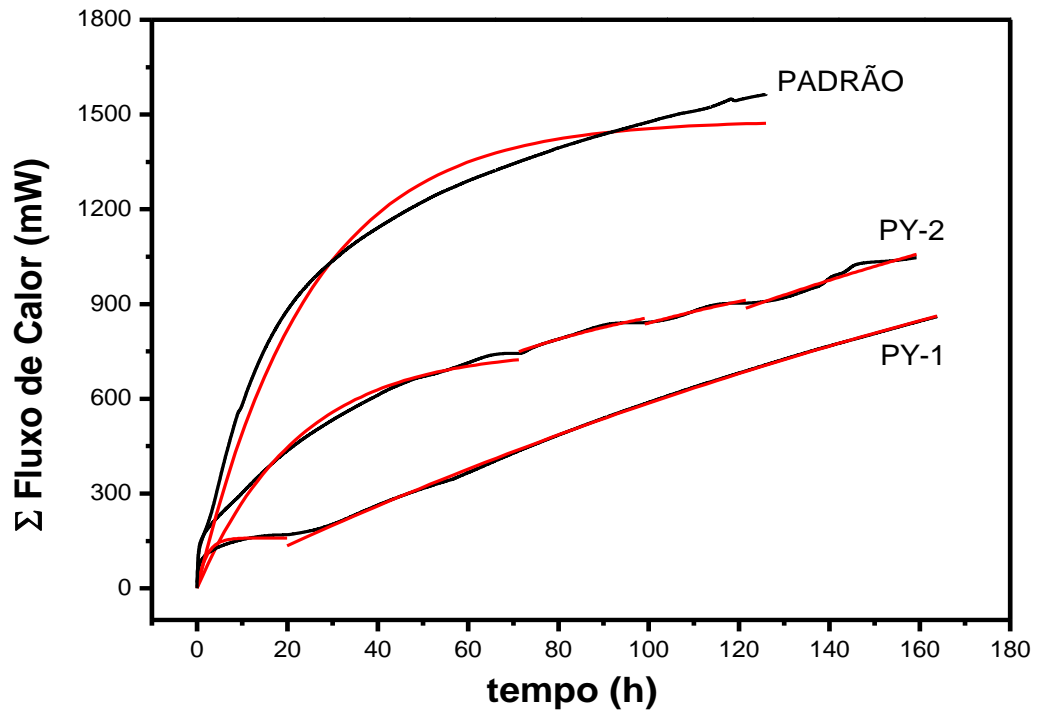


Figura 27- Confrontação do modelo não-linear de pseudo-primeira ordem para a evolução do fluxo de calor para as pastas de cimento.

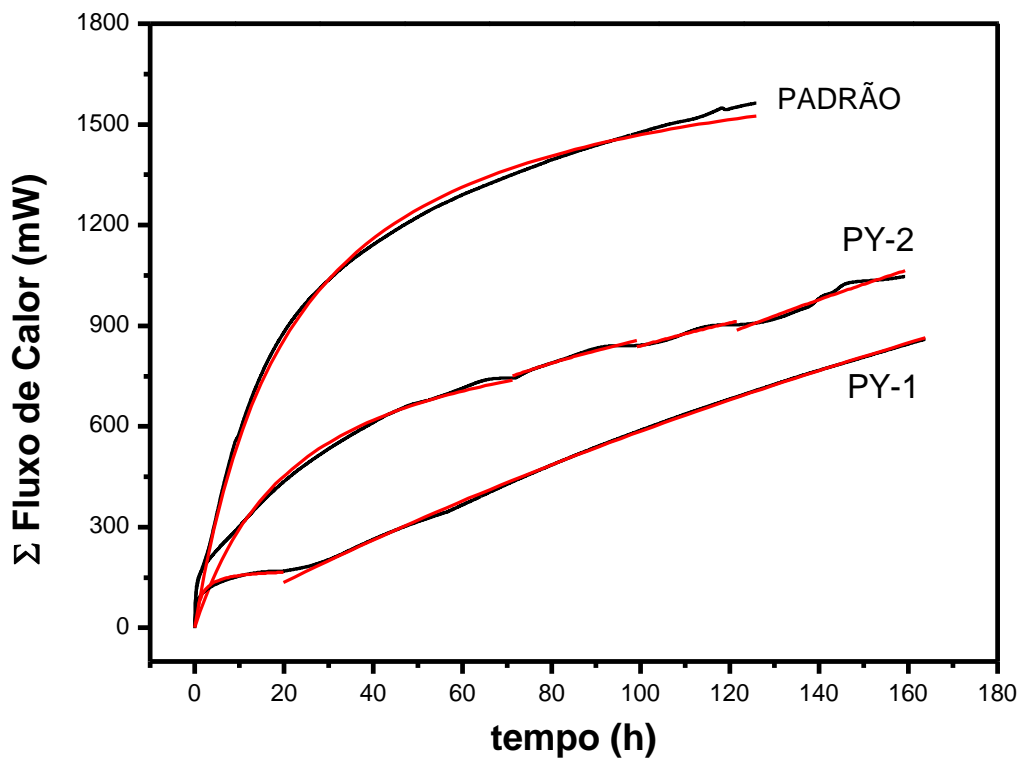


Figura 28- Confrontação do modelo não-linear de pseudo-segunda ordem para a evolução do fluxo de calor para as pastas de cimento.

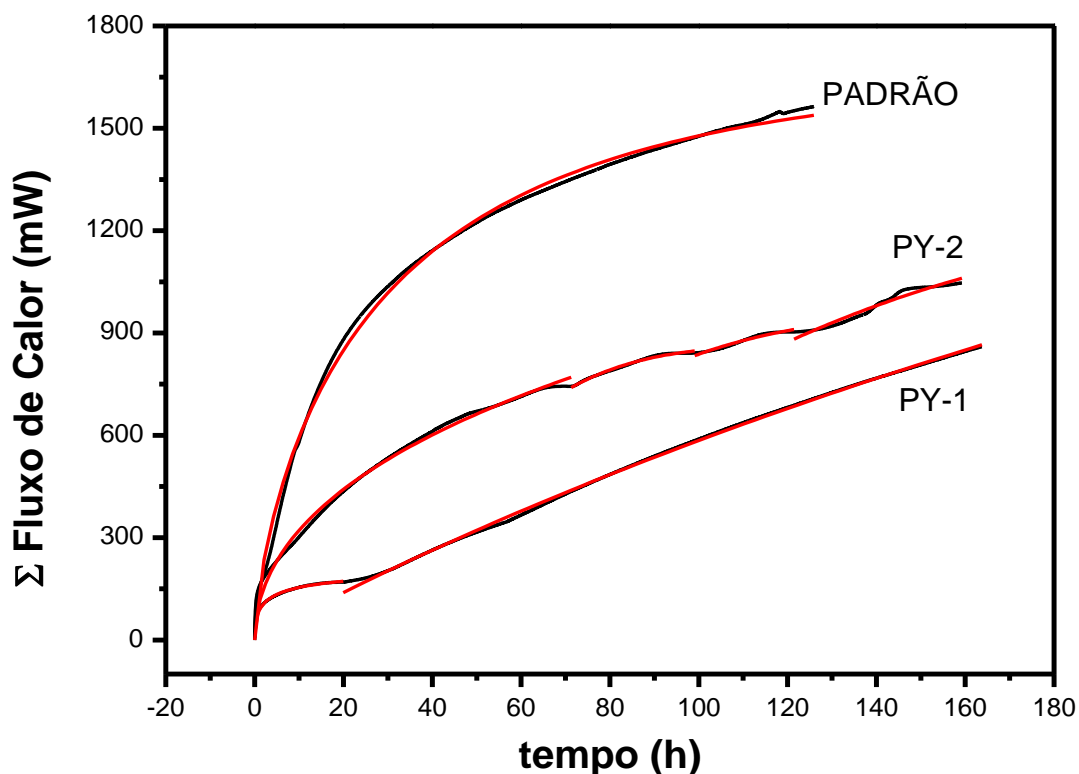


Figura 29- Confrontação do modelo cinético não-linear de Avrami para a evolução do fluxo de calor para as pastas padrão, PY-1 e PY-2.

Nota-se que os dados experimentais ajustaram-se melhor ao modelo de Avrami, ao ser comparado com os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, exibindo melhores valores do coeficiente de correlação, assim como menores valores de qui-quadrado (χ^2). O modelo cinético de Avrami descreve reações de ordens fracionárias, com possíveis mudanças no mecanismo e na velocidade de reação [54-59]. Verificou-se que a pasta padrão apresentou, em geral, constantes cinéticas maiores que as pastas poliméricas, sugerindo uma reação de hidratação mais rápida, ou seja, uma maior afinidade dessa pasta pela água. Pode-se notar ainda que o valor de χ^2 , obtido através da aplicação do modelo de Avrami para a pasta padrão foi elevado, sugerindo que o processo de hidratação não ocorreu em apenas um evento cinético.

5.4.2 Modelagem Cinética Linear dos Processos de Hidratação

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, e o de Avrami (equações 22-24, respectivamente), também foram aplicados aos dados de hidratação das pastas de cimento utilizando-se a metodologia de análise linear [45-57]. Na aplicação dos modelos lineares às curvas do somatório do fluxo de calor para as pastas PY-1 e PY-2, não possível considerar a presença de dois e quatro eventos cinéticos, respectivamente, uma vez que observou-se uma alta discrepância entre os dados teóricos obtidos em cada etapa. As análises dos dados teóricos em relação aos dados experimentais são dadas pelo coeficiente de correlação r^2 e pelos valores de ΔJ_t calculados a partir da equação 13.

$$\ln(J_e - J_t) = \ln(J_e) - k_1 t \quad (22)$$

$$\frac{t}{J_t} = \frac{1}{(k_2 \cdot J_e^2)} + \frac{1}{(J_e)} t \quad (23)$$

$$\ln \left(\ln \left(\frac{J_e}{J_e - J_t} \right) \right) = n \ln k_{av} + n \ln t \quad (24)$$

As figuras 30 e 31 mostram os gráficos das linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, para as pastas PY-1 e padrão, respectivamente. Os gráficos obtidos para as demais pastas são ilustrados no Apêndice B. Os parâmetros obtidos através da modelagem linear para esses dois modelos são mostrados na tabela 10.

Tabela 10- Parâmetros cinéticos dos modelos lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o processo de hidratação das pastas de cimento.

PASTA	$k_1 / 10^{-2}$ (h^{-1})	r^2	ΔJ_t (%)	$k_2 / 10^{-5}$ ($mW^{-1} h^{-1}$)	r^2	ΔJ_t (%)
Padrão	3,33	0,929	14,16	2,59	0,998	6,99
PY-1	2,00	0,882	122,49	0,39	0,789	20,35
PY-2	2,27	0,864	93,57	2,34	0,988	75,95

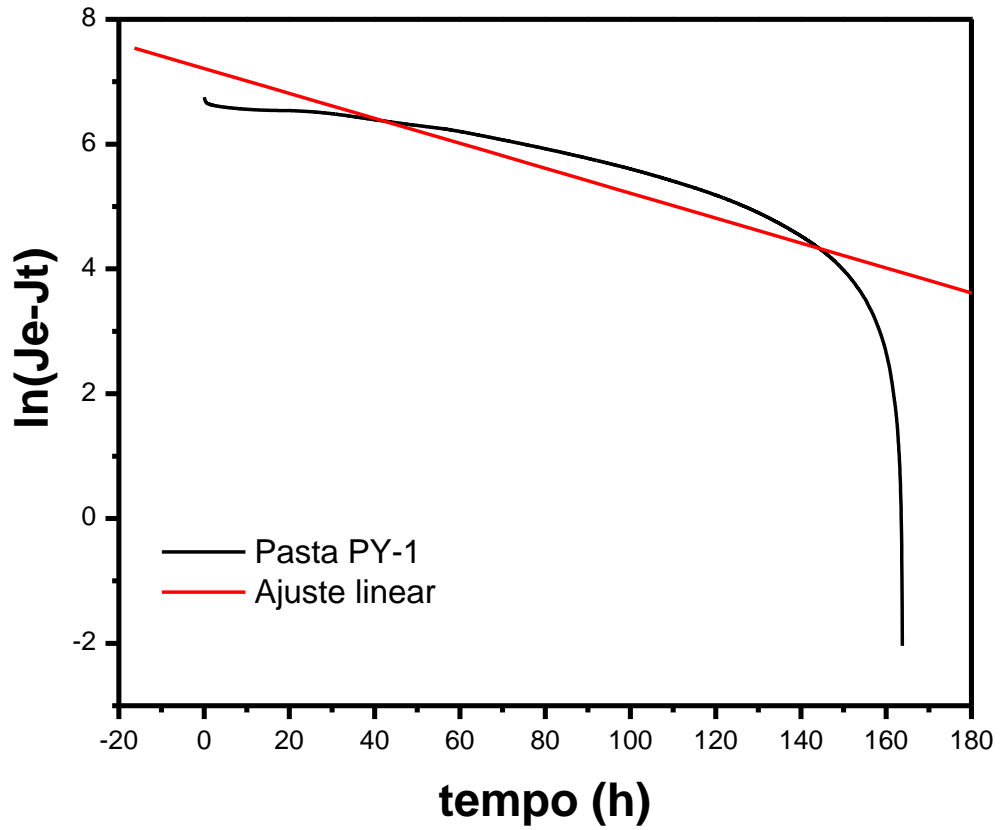


Figura 30- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para o processo de hidratação da pasta PY-1.

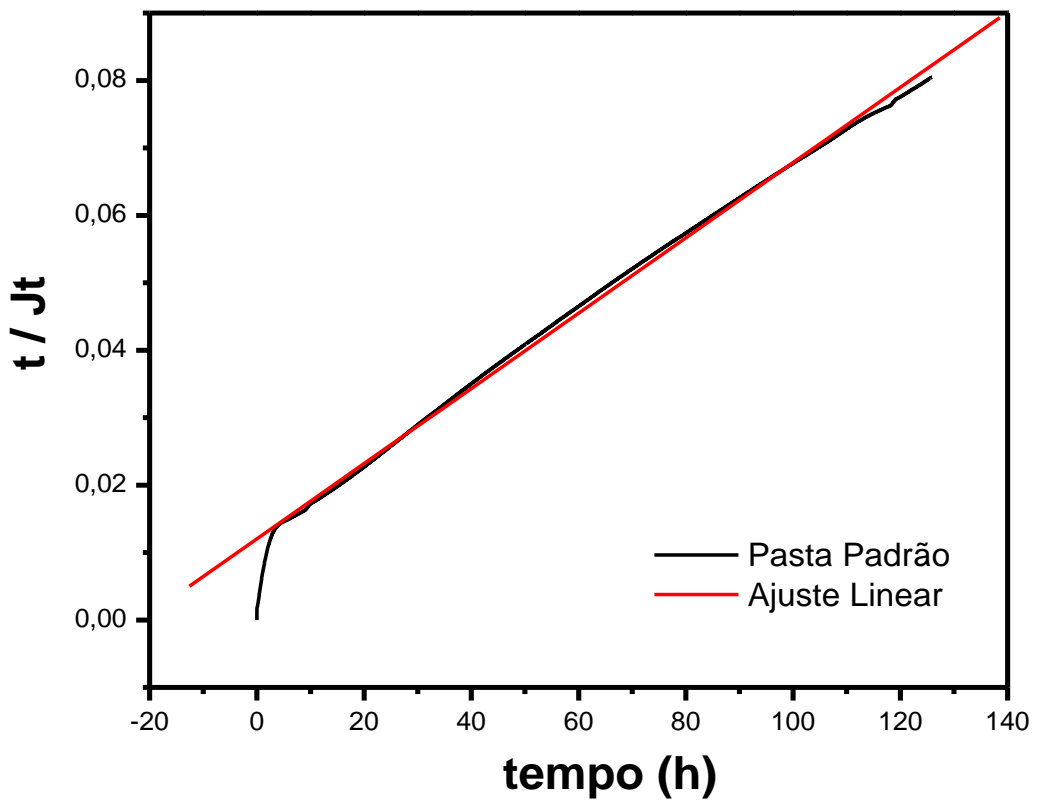


Figura 31- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para o processo de hidratação da pasta padrão.

Através da análise dos gráficos linearizados dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foi possível notar uma baixa linearidade dos pontos com baixos coeficientes de correlação. Os valores do fluxo de calor teórico foram calculados a partir das equações 19-20 utilizando-se as constantes cinéticas obtidas pela modelagem linear. As confrontações gráficas dos dados experimentais e teóricos do fluxo de calor da pasta padrão para os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem são mostrados nas figuras 32-33, respectivamente. As demais confrontações estão ilustradas no Apêndice B.

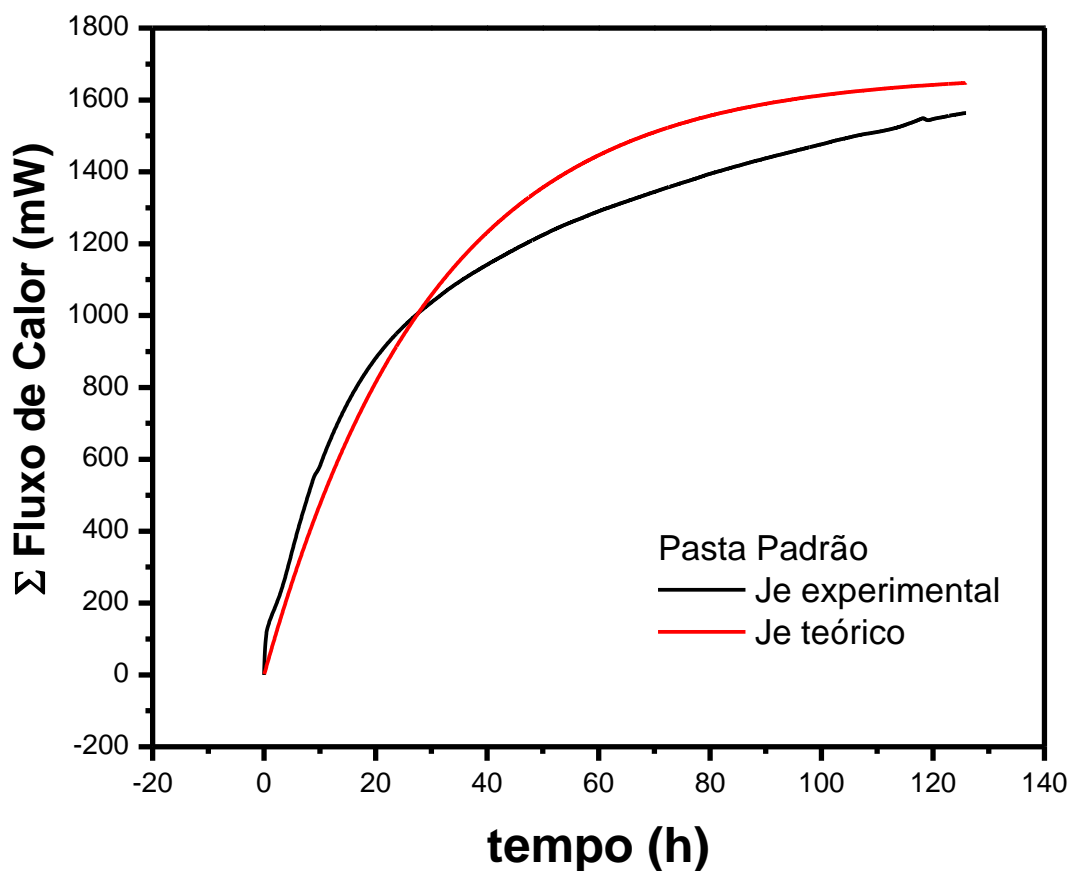


Figura 32- Confrontação entre os valores experimentais (pretos) e calculados (vermelho) do modelo pseudo-primeira ordem para o processo de hidratação da pasta padrão.

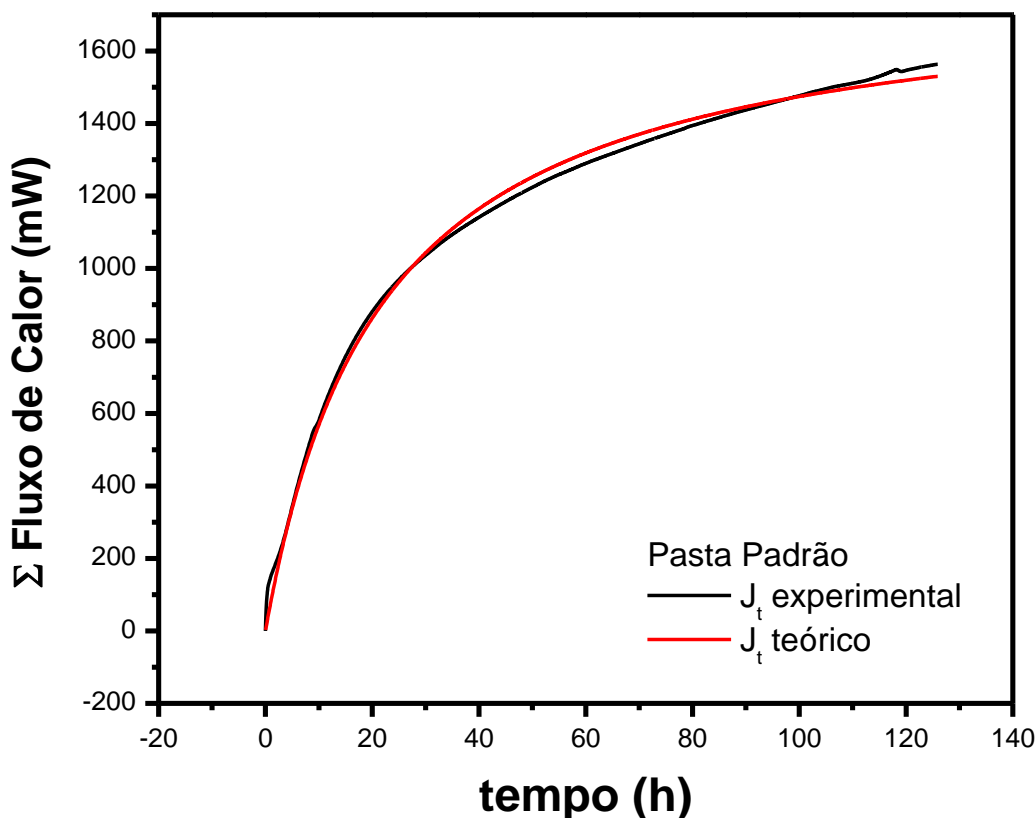


Figura 33- Confrontação entre os valores experimentais (pretos) e calculados (vermelho) do modelo pseudo-segunda ordem para o processo de hidratação da pasta padrão.

Foi observado que os dados experimentais do processo de hidratação das pastas melhor se ajustaram ao modelo de pseudo-segunda ordem, exibindo melhores coeficientes de correlação e menores valores de $\Delta J_t(\%)$. Esses resultados estão de acordo com dados da literatura, os quais afirmam que em alguns casos os dados experimentais não se ajustam ao modelo de pseudo-primeira ordem em todo intervalo de tempo de contato, mas somente durante a fase inicial do processo, como pode ser visualizado na figura 32. Já para o modelo de pseudo-segunda ordem é útil para prever o comportamento numa vasta extensão de tempo de contato, sendo o que melhor reproduziu os dados experimentais, em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem [47, 51-52].

Para uma melhor visualização das etapas cinéticas presentes nos processos de hidratação das pastas, os dados experimentais também foram ajustados ao modelo cinético linearizado de Avrami (equação 24) [54-55]. Gráficos de $\ln(\ln(J_e/J_e - J_t)) \times J_t$ fornecem os valores de n e k_{av} , pelos respectivos coeficientes angulares e lineares. As linearizações desse modelo para as pastas de cimento estão ilustradas nas figuras 34-36.

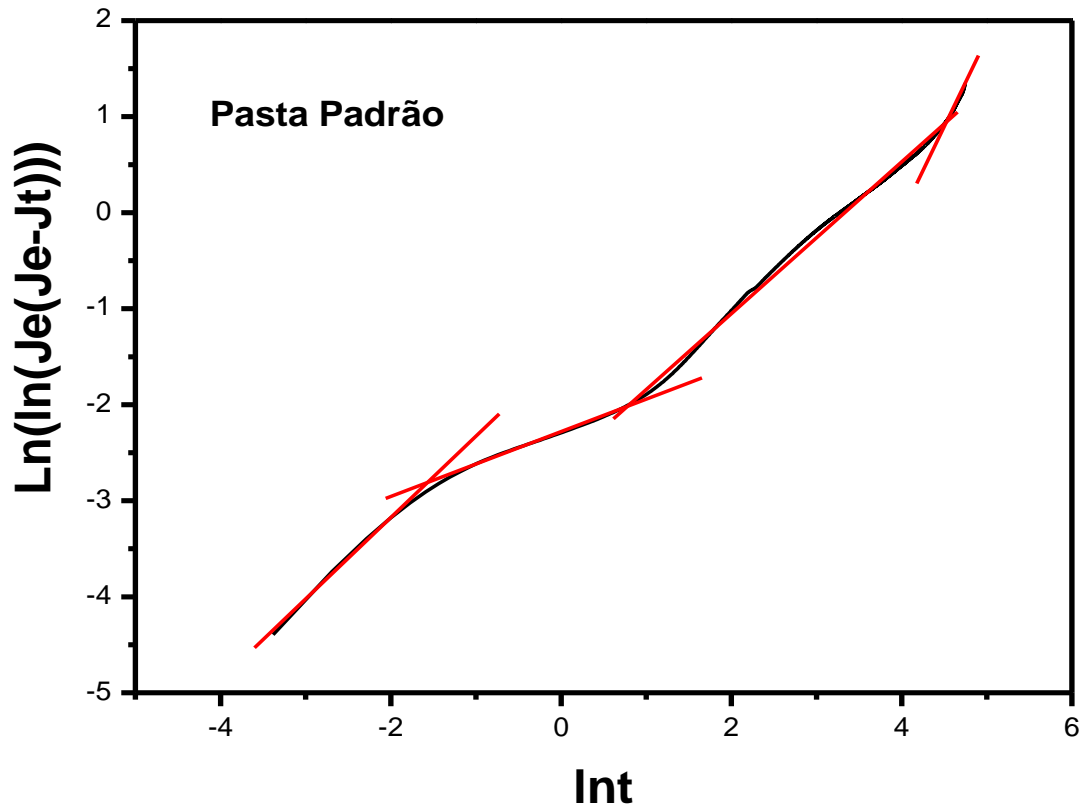


Figura 34- Linearização do modelo cinético de Avrami para a evolução do fluxo de calor da pasta padrão.

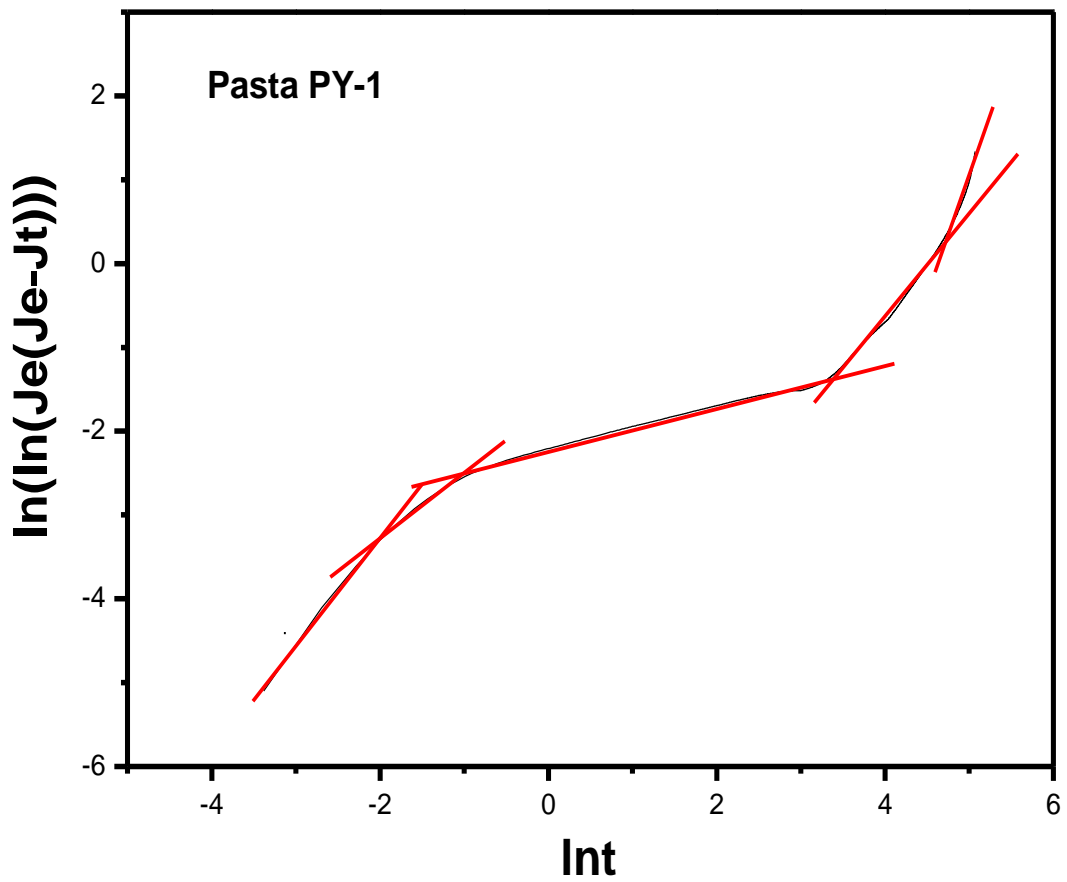


Figura 35- Linearização do modelo cinético de Avrami para a evolução do fluxo de calor da pasta PY-1.

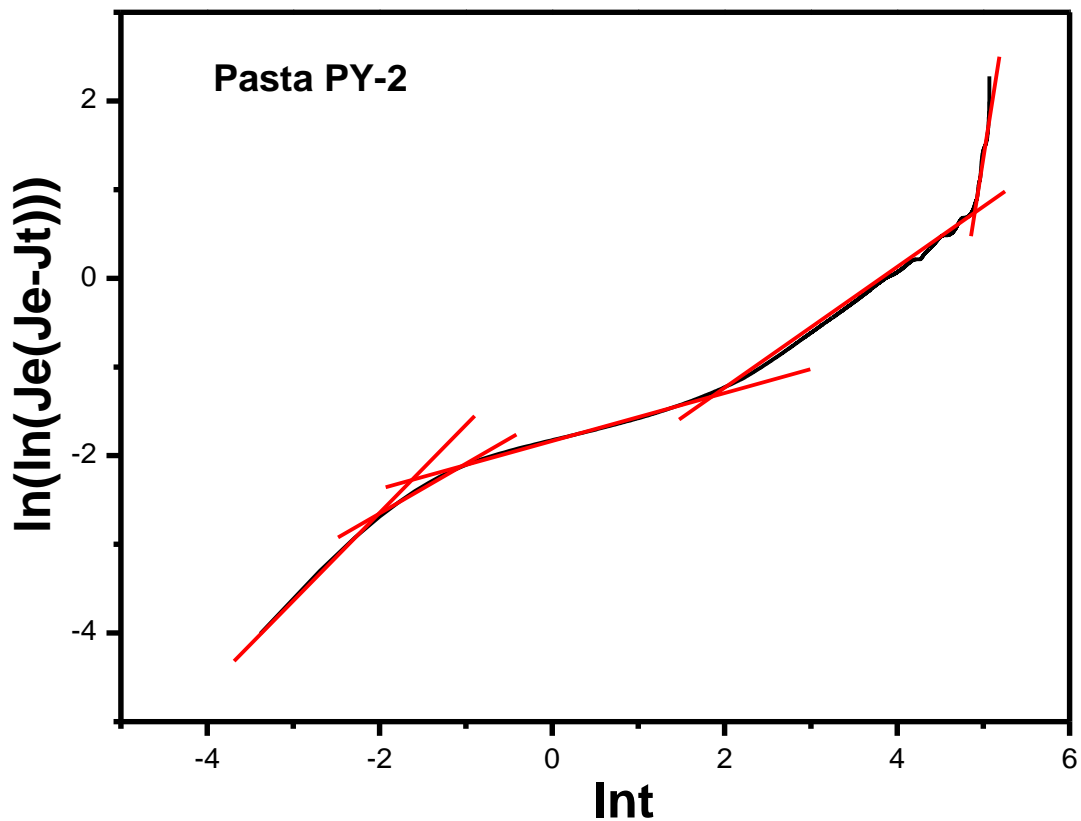


Figura 36- Linearização do modelo cinético de Avrami para a evolução do fluxo de calor da pasta PY-2.

Pela análise não-linear sugere-se que a pasta padrão apresenta apenas um evento cinético. Através da modelagem linear do modelo de Avrami, nota-se a presença de mais de uma porção linear, a qual indica possíveis mudanças no mecanismo de reação. Para as pastas PY-1 e PY-2, foram sugeridos dois e quatro eventos cinéticos, respectivamente. Após a modelagem linear, foi observada a presença de cinco etapas cinéticas distintas.

A tabela 11 ilustra os parâmetros cinéticos calculados a partir do modelo linear de Avrami para a evolução do fluxo de calor das pastas de cimento. Com os respectivos valores de n e da constante de Avrami para cada evento cinético, foi possível calcular os valores do fluxo de calor teórico. Não foi possível determinar os valores de n e k_{av} para a última porção dos gráficos de $\ln(\ln(J_e/(J_e - J_t))) \times \ln t$, devido ao aspecto da curva (figuras ilustradas no apêndice B). Sugere-se que o comportamento observado relaciona-se à presença de reações que ainda se processam após o período de tempo de 160 horas. As figuras 37-39 ilustram os gráficos da confrontação dos valores de J_t experimentais e calculados pelo modelo linear de Avrami para as pastas de cimento.

Tabela 11- Parâmetros cinéticos do modelo linear de Avrami para o processo de hidratação.

PASTA	n_1	$k_{av1} / 10^{-1}$ (h^{-1})	n_2	$k_{av} / 10^{-2}$ (h^{-1})	n_3	$k_{av} / 10^{-2}$ (h^{-1})	n_4	$k_{av} / 10^{-2}$ (h^{-1})	ΔJ_t (%)
Padrão	0,83	1,57	0,35	0,15	0,76	3,58	-	-	2,74
PY-1	1,26	5,36	0,71	7,97	0,24	0,01	1,16	1,08	16,85
PY-2	0,93	4,08	0,53	5,31	0,27	0,12	0,67	2,08	13,96

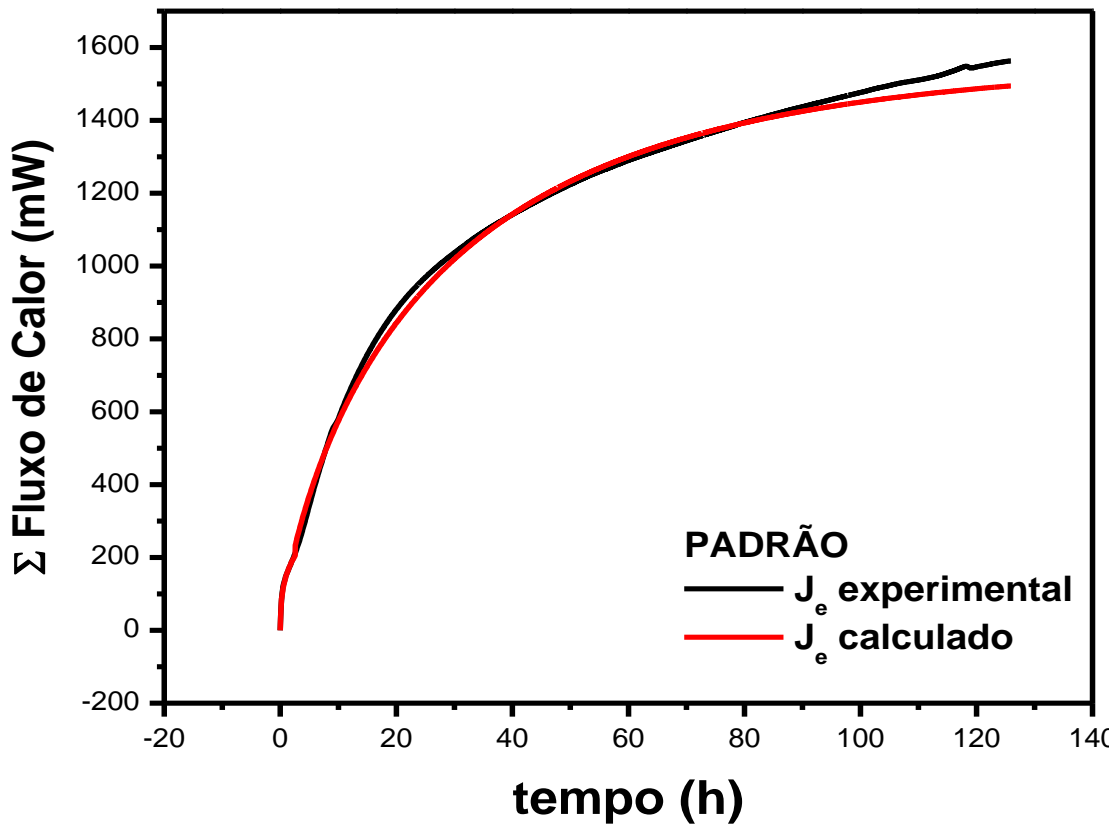


Figura 37- Confrontação do modelo cinético linear de Avrami para a evolução do fluxo de calor para a pasta padrão.

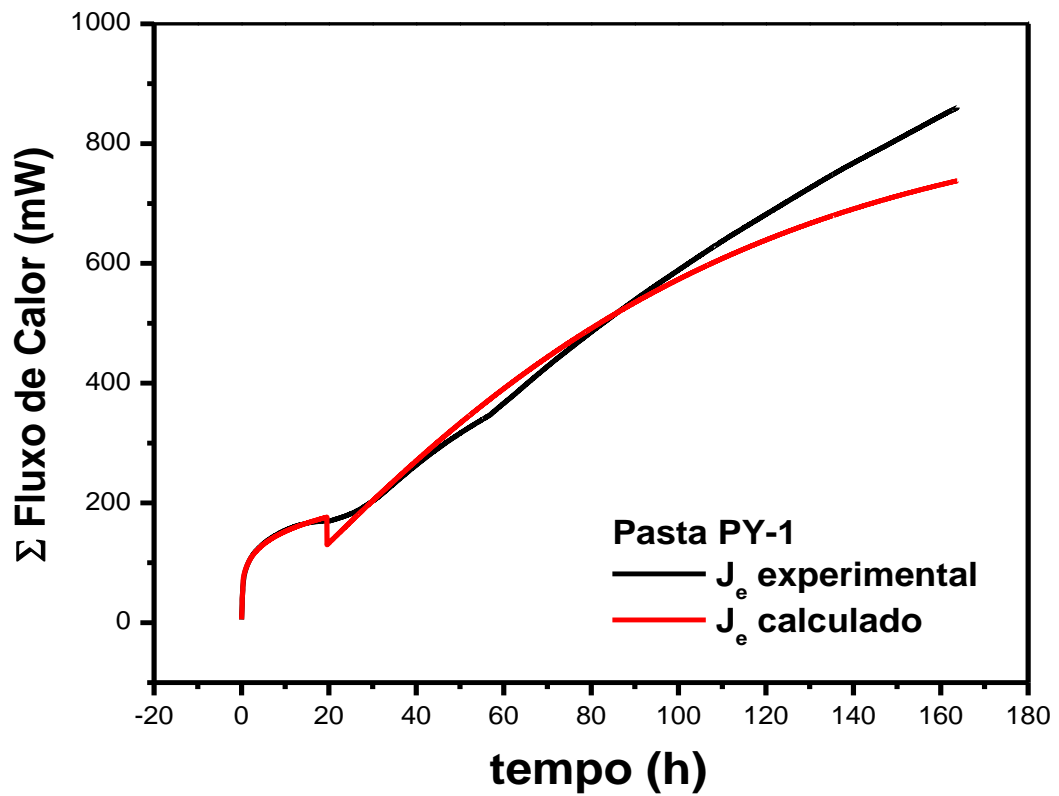


Figura 38- Confrontação do modelo cinético linear de Avrami para a evolução do fluxo de calor para a pasta PY-1.

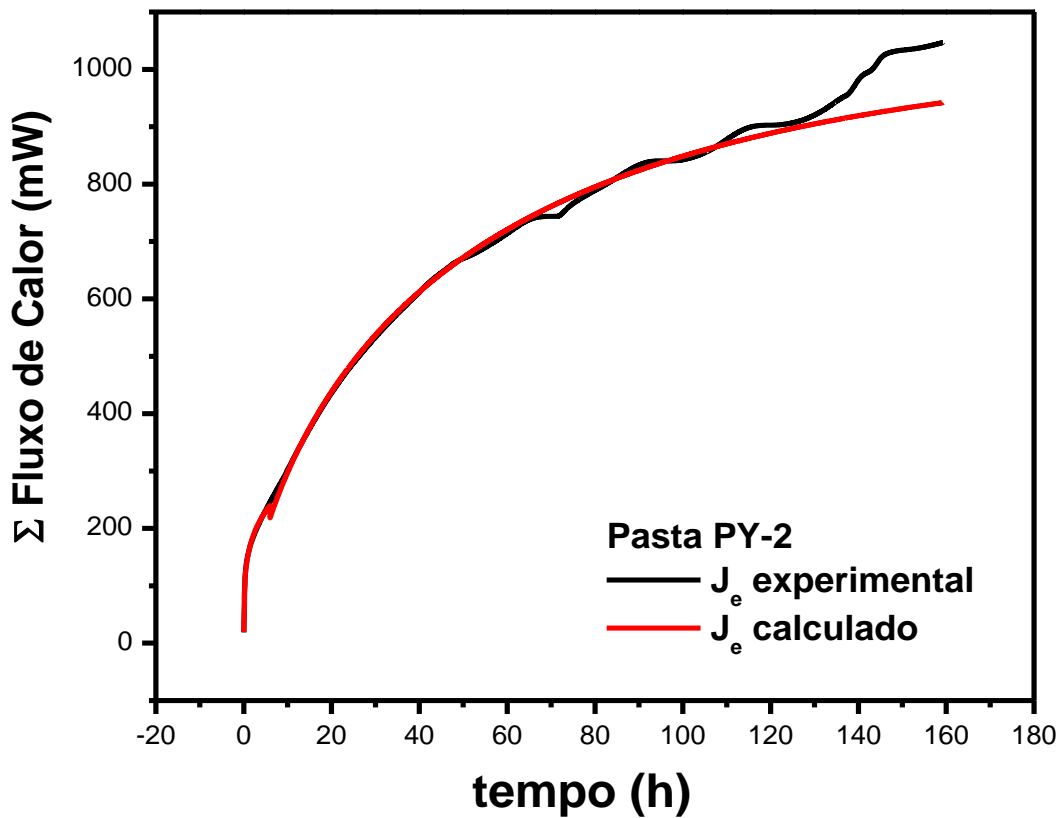


Figura 39- Confrontação do modelo cinético linear de Avrami para a evolução do fluxo de calor para a pasta PY-2.

Foi observado que os dados experimentais do processo de hidratação das pastas de cimento apresentaram melhores ajustes aos dados teóricos calculados pelo modelo linear de Avrami, exibindo menores valores de ΔJ_t , em relação aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Esses resultados também foram verificados utilizando-se a metodologia de análise não-linear. Em geral, pode-se notar que a pasta padrão exibiu maiores constantes cinéticas sugerindo uma maior velocidade no processo de hidratação, seguido da pasta PY-2. A pasta PY-1 (~30% de resina em sua composição) apresentou constantes cinéticas menores, sendo mais uma indicativa que a presença do polímero retarda o processo de hidratação das pastas de cimento [73].

5.5 INTERAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO COM ÁCIDO CLORÍDRICO

As quantidades de ácido clorídrico que interagiram com as pastas foram calculadas pela expressão:

$$Q_t = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (25)$$

onde Q_t é a quantidade de ácido que interagiu em $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ num dado tempo de contato; C_i e C_f , são concentração inicial e final em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente; V é o volume da solução de HCl em L; e m a massa do corpo de prova em gramas [26, 54].

As figuras 40-43 apresentam a quantidade de ácido que interagiu com as pastas de cimento, em função do tempo de contato, nas temperaturas de 25 e 55°C. Os gráficos que ilustram as isotermas em todas as temperaturas analisadas estão mostrados no Apêndice C.

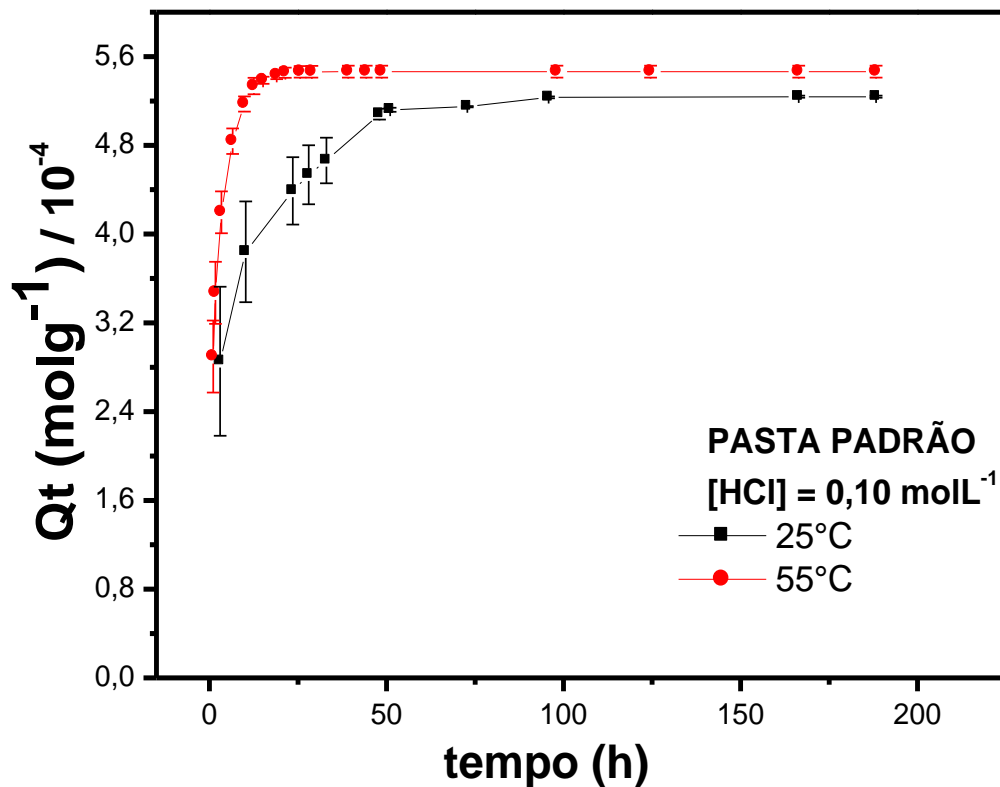


Figura 40- Quantidade de ácido que interagiu com a pasta padrão, em função do tempo de contato e da temperatura.

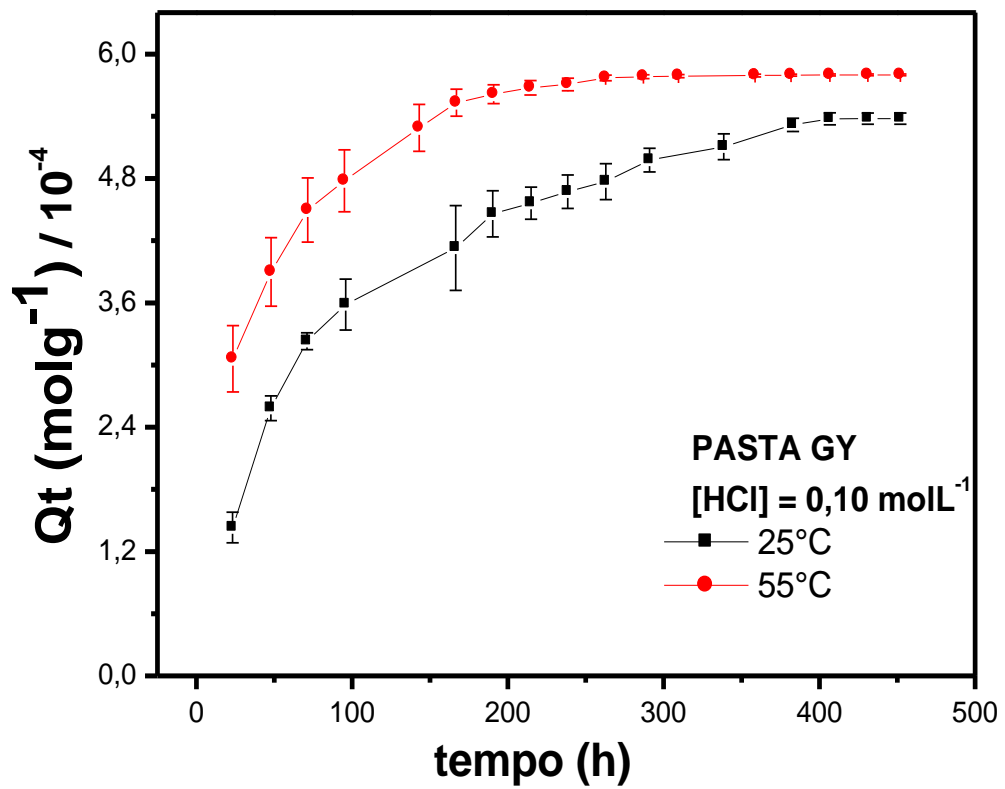


Figura 41- Quantidade de ácido que interagiu com a pasta GY, em função do tempo de contato e da temperatura.

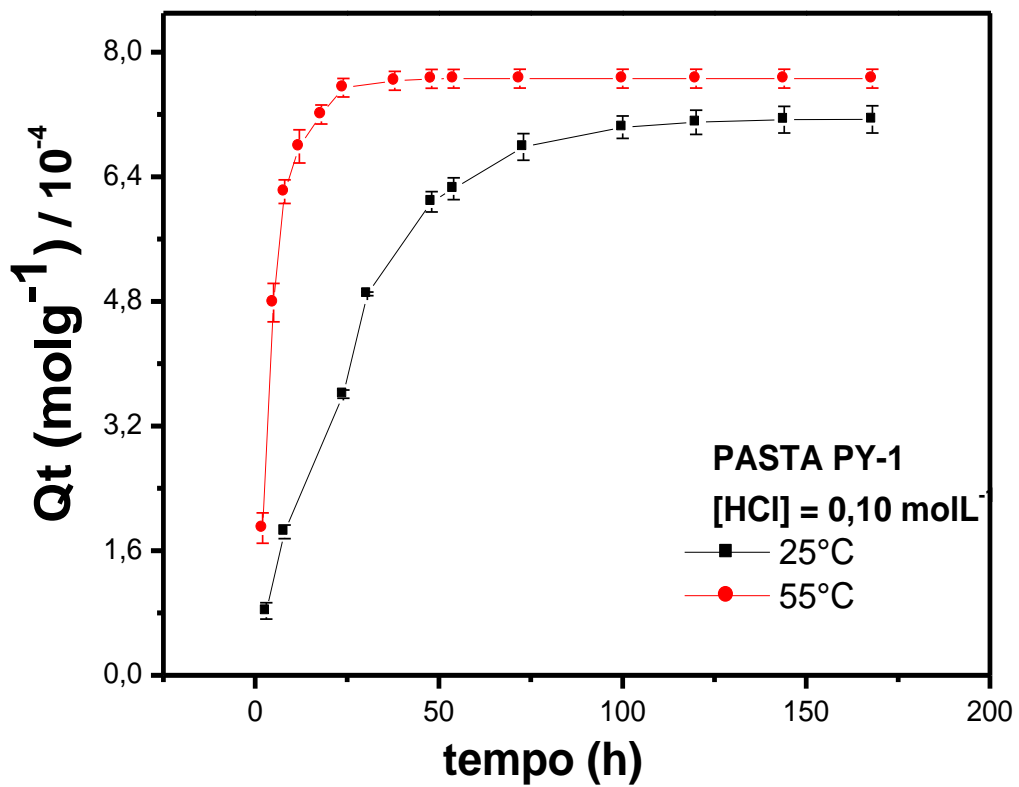


Figura 42- Quantidade de ácido que interagiu com a pasta PY-1, em função do tempo de contato e da temperatura.

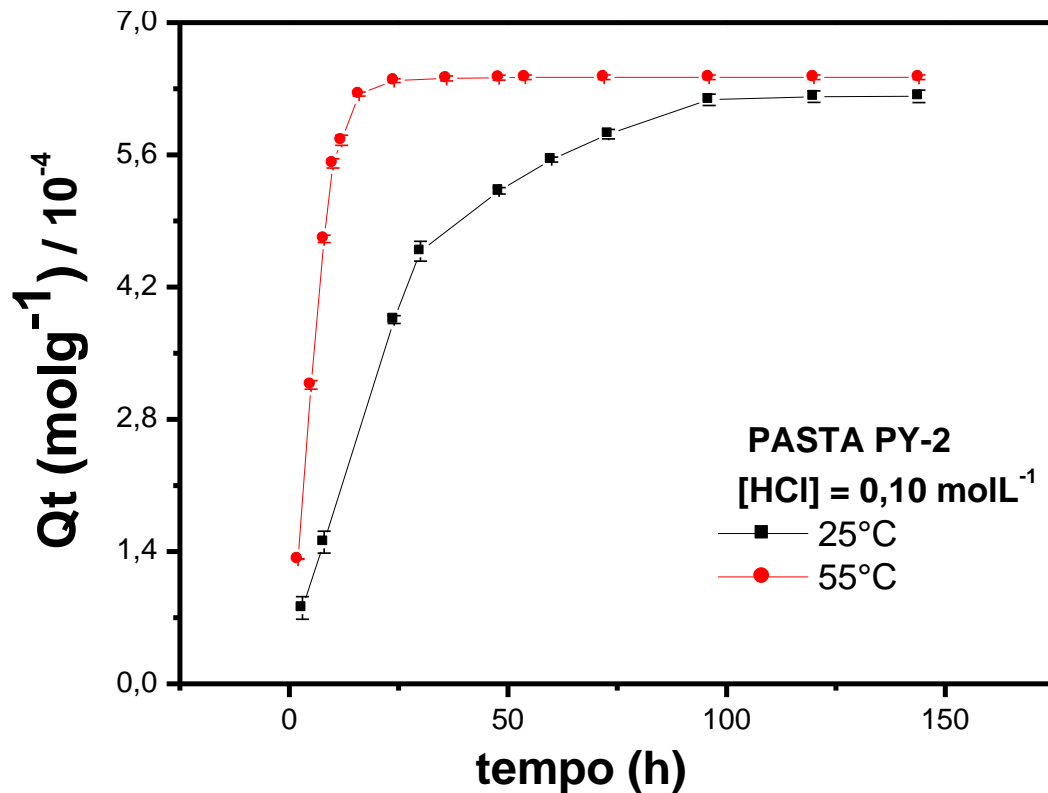


Figura 43- Quantidade de ácido que interagiu com a pasta PY-2, em função do tempo de contato e da temperatura.

Ao compararem-se as pastas de cimento observa-se que a padrão interage mais rapidamente o ácido em comparação com as pastas PY-2, PY-1 e GY. O tempo em que a pasta padrão necessita para atingir o equilíbrio é de aproximadamente 50 horas, na temperatura de 25 °C. Por outro lado, as pastas PY-1 e PY-2 necessitam de aproximadamente 100 horas, e a pasta GY em torno de 420 horas, nas mesmas condições de análise. Os resultados sugerem que a pasta GY oferece uma maior resistência ao ataque ácido, ao ser comparada com as outras pastas. Uma evidência desse processo é o formato das isotermas de adsorção. Na pasta padrão, em tempos muito pequenos, ocorre um aumento súbito da quantidade de ácido que interagiu, sugerindo uma alta afinidade desse material com o HCl, o que não ocorre com a pasta GY, e com menos intensidade nas pastas PY-1 e PY-2. Apesar das amostras interagirem com quantidades relativamente próximas de ácido, o tempo que as pastas contendo resinas epóxi levam para entrar em equilíbrio é muito superior ao da pasta padrão. A figura 44 ilustra o aspecto dos corpos de prova antes e após o ataque ácido, numa concentração de HCl 0,1 mol.L⁻¹ a 25°C.

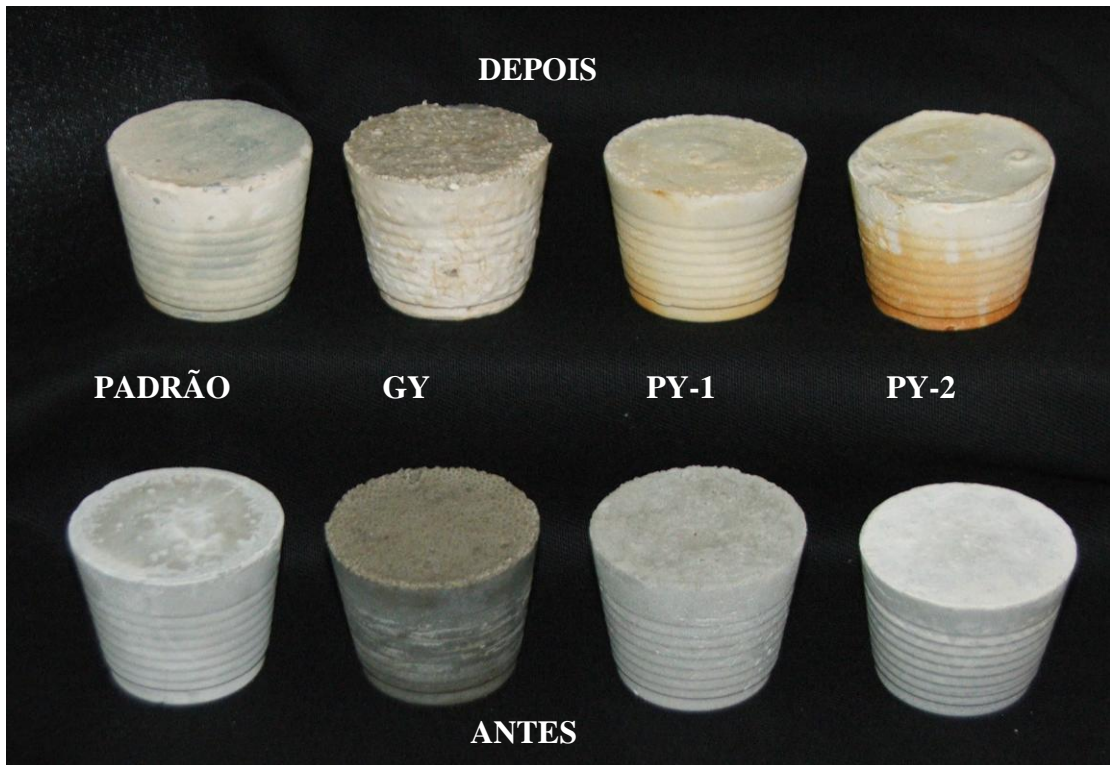


Figura 44- Ilustração das pastas de cimento antes e após ataque ácido ($\text{HCl } 0,1\text{mol.L}^{-1}$)

A fim de verificar a resistência das pastas de cimento frente a concentrações elevadas de ácido clorídrico, os corpos de prova foram imersos numa solução de $\text{HCl } 15\%$ e deixados reagir durante uma semana (figura 45). Os valores das perdas de massas das pastas poliméricas comparativamente com a perda de massa da pasta de cimento Portland convencional encontram-se na tabela 10.

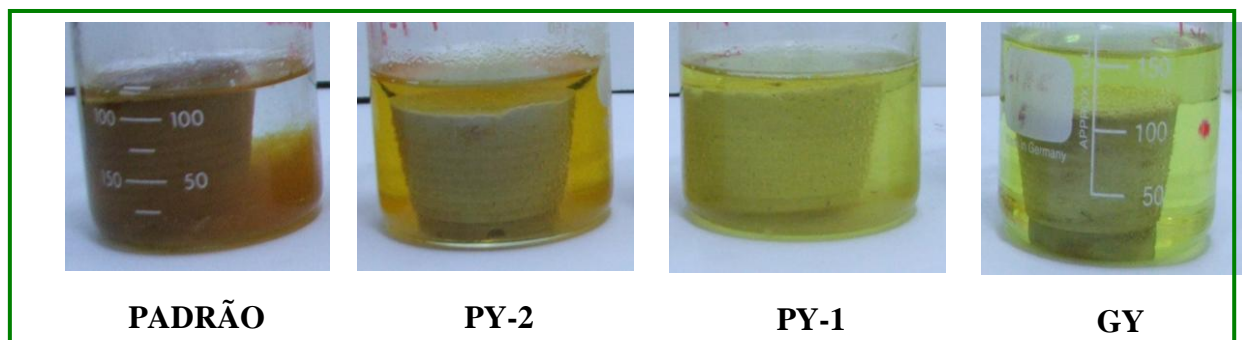


Figura 45 – Ilustração das pastas de cimento imersas na solução de $\text{HCl } 15\%$ após uma semana de contato, na temperatura ambiente.

Tabela 12 - Dados obtidos após interação das pastas de cimento com HCl 15 %.

PASTA	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
Padrão	8,4366	10,58
GY	1,2253	1,87
PY-1	5,1259	9,01
PY-2	6,4531	9,36

Como mostra a tabela 12, a maior porcentagem de perda de massa foi sofrida pela pasta padrão, seguida da pasta PY-2, PY-1 e GY. Após a adição das resinas houve redução da perda de massa, sendo a pasta GY a que apresentou menor degradação. No ataque ácido geralmente há formação de três camadas distintas na estrutura de cimento: a primeira relativa à formação dos produtos degradados de coloração amarelada, uma segunda camada de coloração marrom e o por último o interior do corpo-de-prova não atacado [27-28]. A figura 46 ilustra os aspectos das pastas de cimento antes e após o ataque, como também o interior das pastas atacadas.

Foi observado, na pasta padrão, a formação de uma camada leve descalcificada de produtos degradados, facilmente retirados com a mão, espátula ou lixiviados quando lavados em água corrente, apresentando uma estrutura fraca e quebradiça, conforme pode ser visto na figura 46. No caso das pastas poliméricas notou-se a presença de uma camada de produtos de degradação bem aderida, formando uma “capa” compacta de difícil remoção. Não foi verificada a formação da interface de coloração marrom.

Uma vez que a matriz de cimento é quem degrada, ao substituir parte desse material por polímero, tem-se uma redução na perda de massa por se ter menos material disponível para reação com o ácido. Além disso, os polímeros constituem barreiras na penetração do ácido, uma vez que diminuem a quantidade de poros interconectados da pasta de cimento. A rede polimérica formada é compactada ao redor dos grãos de cimento sendo responsável pela menor perda de massa observada nos compósitos, uma vez que essa rede protege os produtos de hidratação do cimento [27-28].

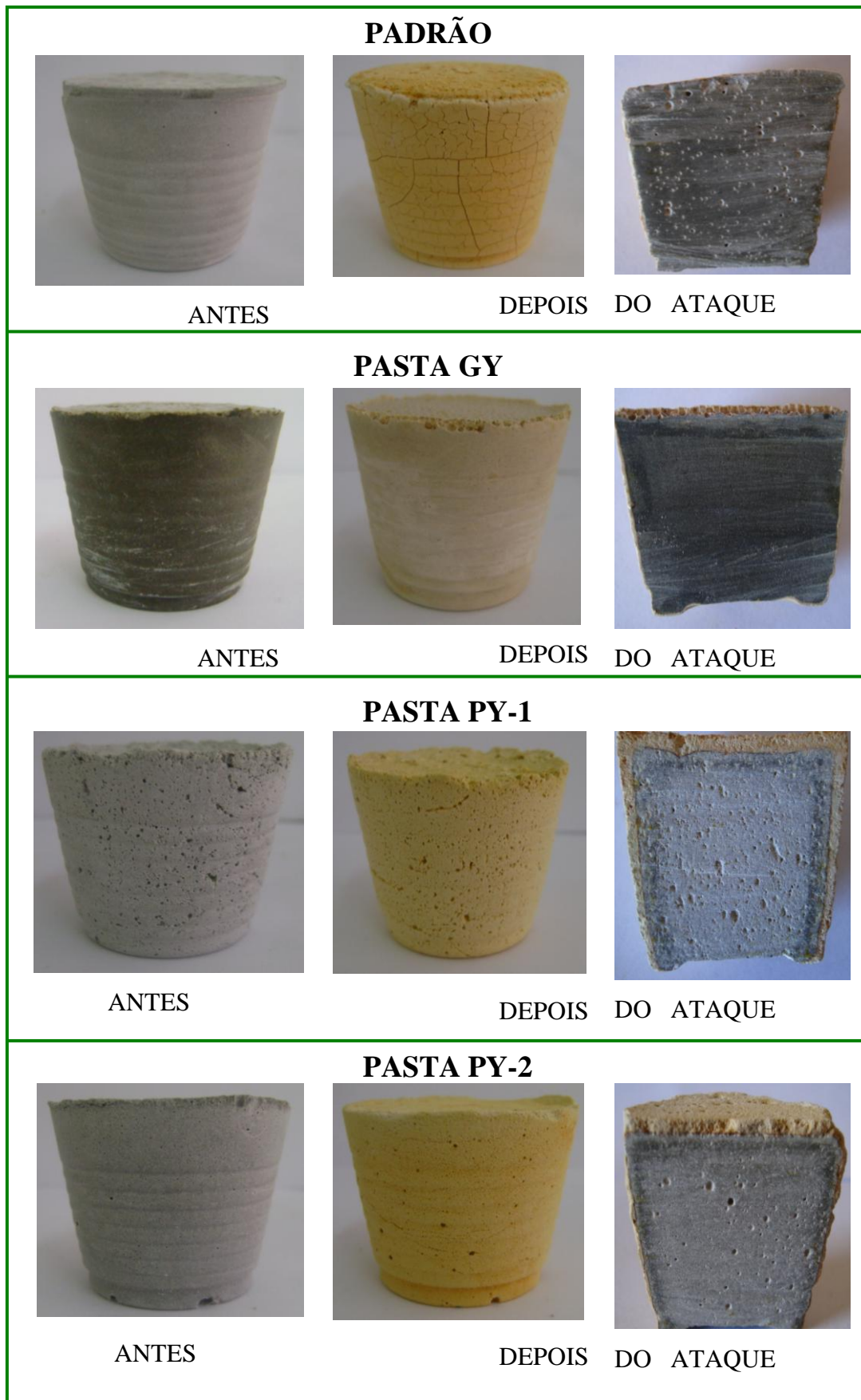


Figura 46 – Ilustração das pastas de antes e após interação com solução de HCl 15% durante uma semana de contato, à temperatura ambiente.

O fato da formação do hidróxido de cálcio ser reduzida com a adição da resina, teve um importante papel na perda de massa em HCl 15%, uma vez que a Portlandita é a fase prioritariamente consumida na reação. Quanto menos Portlandita disponível, menor será a perda de massa [27-28]. Os resultados obtidos estão de acordo com as análises de caracterizações das pastas, as quais indicaram que a pasta padrão apresentou maior quantidade de Portlandita, seguido das pastas PY-2, PY-1, e por último a pasta GY, onde não foi identificada a presença da portlandita.

5.5.1 Modelagem Cinética Linear dos Ataques Ácidos

Para avaliação cinética dos ataques ácidos às pastas de cimento, utilizaram-se os modelos de pseudo-primeira ordem (equação 6), pseudo-segunda ordem (equação 9), o de Avrami (equação 11) e o de difusão intra-partícula (equação 12). As figuras 47 e 48 mostram os gráficos linearizados dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para as pastas padrão e GY, respectivamente, na temperatura de 25°C. Os gráficos obtidos para as demais pastas e temperaturas estudadas são mostrados no Apêndice D. A partir dos valores numéricos das inclinações e interseções das retas obtêm-se os correspondentes valores de k_1 e k_2 . Os parâmetros obtidos através da modelagem linear desses dois modelos são mostrados nas tabelas 13 e 14.

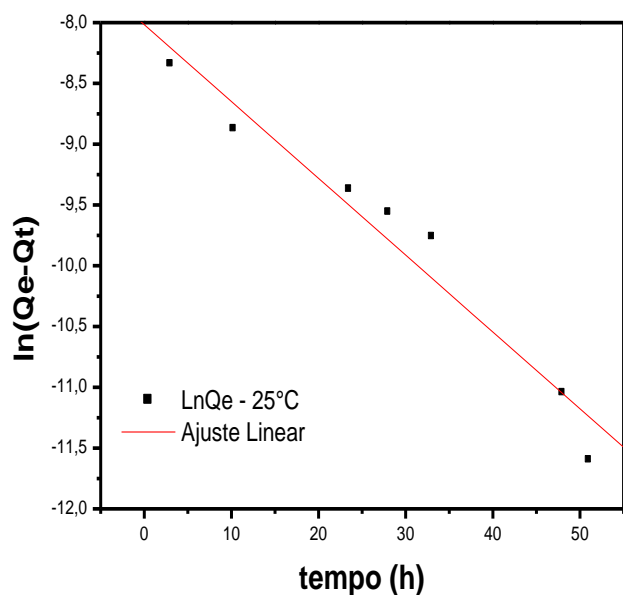


Figura 47- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta padrão, numa concentração de HCl 0,1 mol.L⁻¹, na temperatura de 25°C.

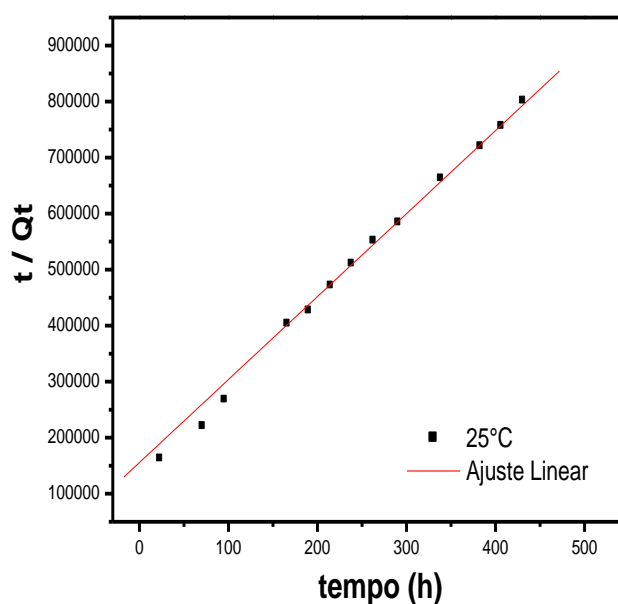


Figura 48- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta GY, numa concentração de HCl 0,1 mol.L⁻¹, na temperatura de 25°C.

Após a aplicação do modelo linear de pseudo-primeira ordem foi possível notar uma baixa linearidade dos pontos com baixos coeficientes de correlação. Para o modelo de pseudo-segunda ordem, verificou-se uma melhor linearidade dos valores em relação aos encontrados pelo modelo de primeira-ordem.

Tabela 13- Parâmetros cinéticos da modelagem linear do modelo de pseudo-primeira ordem.

PASTA	T (°C)	$k_1 / 10^{-1}$ (h^{-1})	r^2	$Q_e / 10^{-4}$ ($mol.g^{-1}$)	ΔQ_t (%)
Padrão	25	0,63	0,976	3,29	48,11
	35	0,61	0,997	5,30	3,85
	45	1,89	0,987	4,57	21,79
	55	2,61	0,997	3,40	51,89
GY	25	0,01	0,961	5,69	15,40
	35	0,17	0,995	7,54	67,95
	45	0,14	0,994	5,39	13,46
	55	0,19	0,992	5,55	11,49
PY-1	25	0,50	0,987	10,51	68,91
	35	0,61	0,973	10,71	61,19
	45	1,11	0,990	5,41	31,17
	55	1,48	0,992	5,83	27,09
PY-2	25	0,48	0,967	7,76	101,39
	35	0,91	0,987	10,25	227,02
	45	2,11	0,991	9,79	15,70
	55	2,37	0,996	9,84	49,06

Tabela 14- Parâmetros cinéticos da modelagem linear do modelo de pseudo-segunda ordem.

PASTA	T (°C)	$k_2 / 10^2$ (g mol ⁻¹ h ⁻¹)	r ²	$Q_e / 10^{-4}$ (mol.g ⁻¹)	ΔQ_t (%)
Padrão	25	5,20	0,999	5,36	5,51
	35	1,43	0,997	6,01	9,05
	45	4,34	0,994	6,38	17,95
	55	23,27	0,999	5,58	3,93
GY	25	0,14	0,987	6,75	13,71
	35	0,09	0,971	8,85	17,06
	45	0,28	0,998	7,01	7,30
	55	0,62	0,999	6,26	2,07
PY-1	25	0,49	0,995	8,44	9,07
	35	0,76	0,997	8,21	7,38
	45	4,24	0,999	7,51	28,25
	55	5,94	0,999	7,80	27,74
PY-2	25	0,58	0,995	7,45	10,28
	35	0,92	0,993	7,16	17,01
	45	3,23	0,996	6,66	41,20
	55	5,33	0,999	6,62	31,60

Pode-se observar que as pastas de cimento aditivadas apresentaram constantes cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem menores em relação à pasta padrão, sugerindo que as reações com o ácido clorídrico são mais lentas nas pastas GY, PY-1 e PY-2. Com os respectivos valores das constantes de pseudo primeira e pseudo-segunda ordem e os valores de Q_e , pode-se determinar teoricamente os valores de Q_t para os respectivos modelos de acordo com as equações 26 e 27:

$$Q_t = Q_e (1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (26)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + (k_2 Q_e t)} \quad (27)$$

As confrontações gráficas dos dados experimentais e teóricos de Q_t para os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a pasta PY-2 são mostrados nas figuras 49 e 50, respectivamente. As demais confrontações estão ilustradas no Apêndice E.

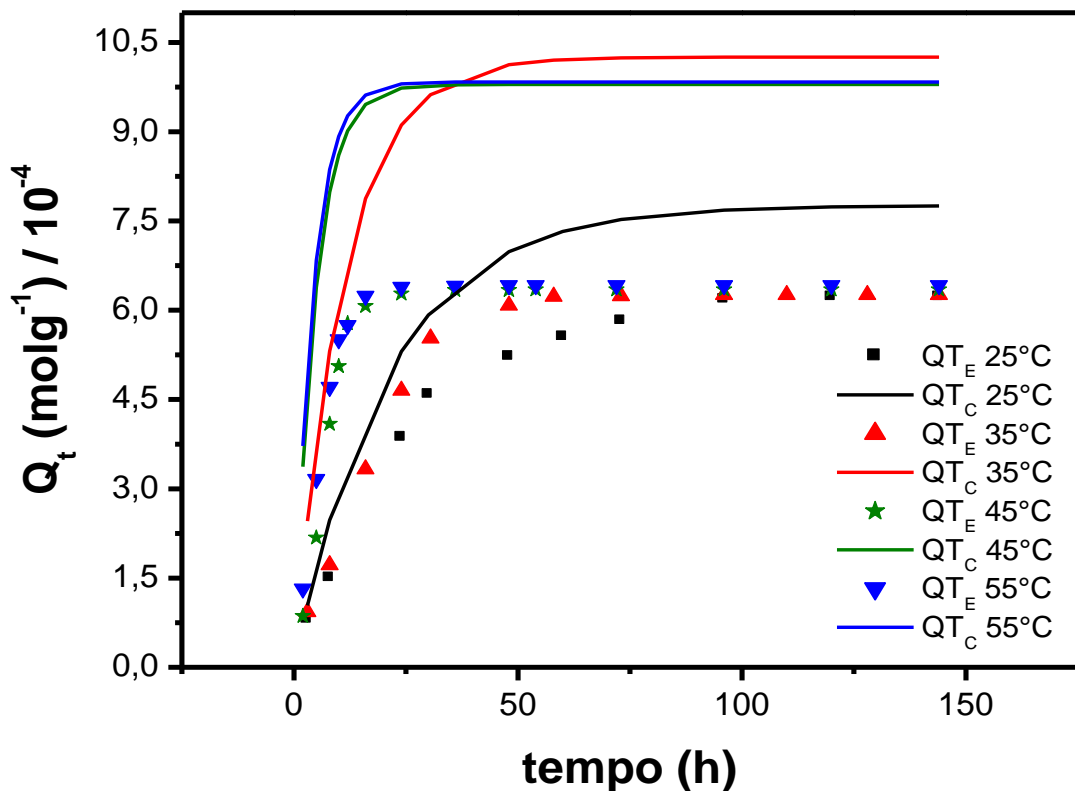


Figura 49- Confrontação entre os valores experimentais (pontos) e calculados (linhas) do modelo pseudo-primeira ordem para a pasta PY-2 em diferentes temperaturas, na concentração inicial de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

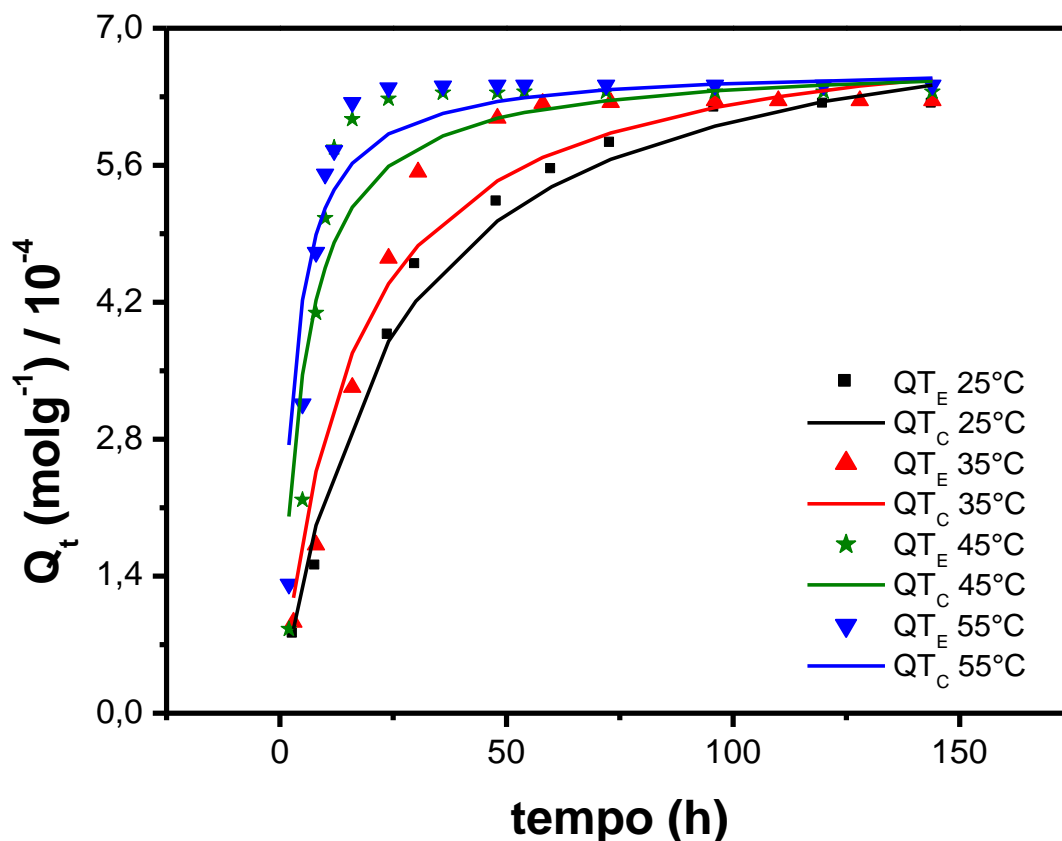


Figura 50- Confrontação entre os valores experimentais (pontos) e calculados (linhas) do modelo pseudo-segunda ordem para a pasta PY-2 em diferentes temperaturas, na concentração inicial de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

Através da análise dos gráficos pode-se sugerir que os dados experimentais de interação sólido/solução não se ajustaram corretamente ao modelo de pseudo-primeira ordem, o qual exibiu baixos coeficientes de correlação e valores de ΔQ_t elevados. Verificou-se que os dados melhor se ajustaram ao modelo de pseudo-segunda ordem ao comparado com o modelo de pseudo-primeira ordem.

Os dados de interação de HCl com as pastas também foram ajustados ao modelo cinético de Avrami (equação 12) [54-55]. Gráficos de $\ln(\ln(Q_e/Q_e - Q_t)) \times \ln t$ fornecem os valores de n e k_{av} , pelos respectivos coeficientes angulares e lineares. A linearização desse modelo para a pasta padrão na temperatura de 25°C está ilustrada na figura 51. Nota-se pelo aspecto do gráfico que mais de uma porção linear é sugerida. As demais figuras com as linearizações estão mostradas no Apêndice D.

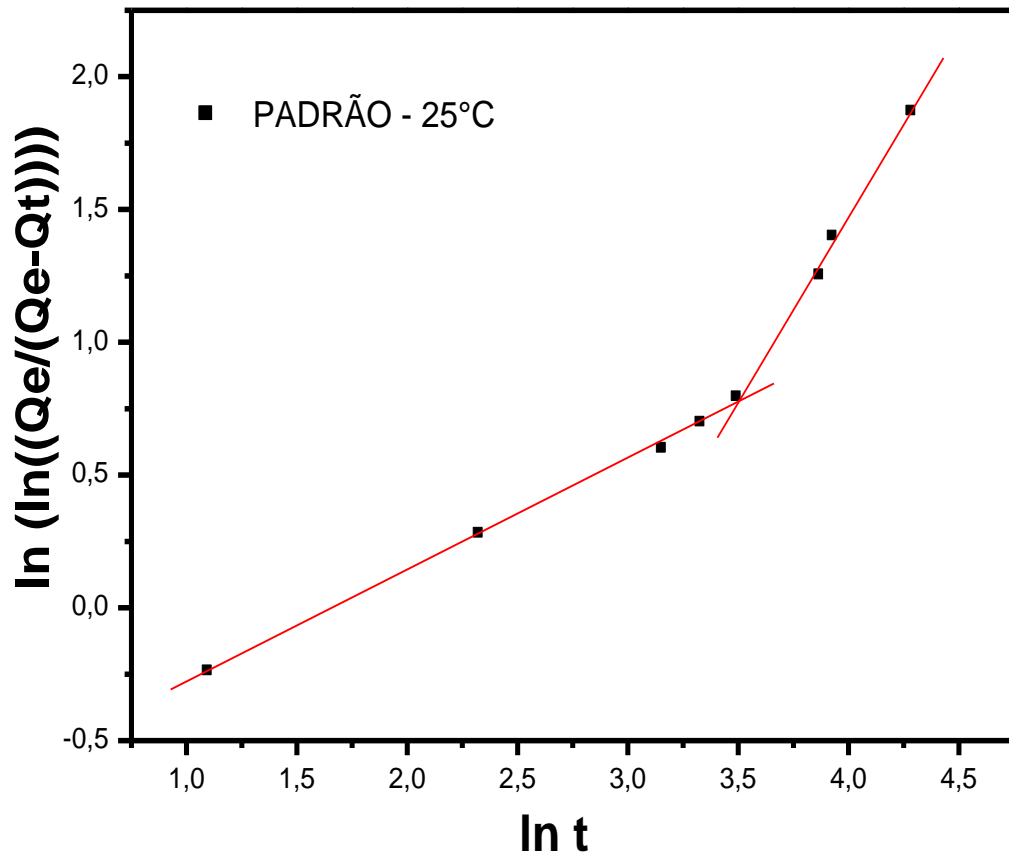


Figura 51 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta padrão na temperatura de 25°C.

A tabela 15 mostra os valores das constantes de Avrami encontradas para as pastas de cimento. As figuras 52-55 apresentam os gráficos da confrontação dos valores de Q_t experimentais e calculados pelo modelo de Avrami (equação 28) para as pastas. Nota-se que os dados experimentais ajustaram-se bem a esse modelo.

$$Q_t = Q_e \cdot (1 - \exp^{-(k_{av,i} \cdot t)^{n,i}}) \quad ; \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (28)$$

Tabela 15- Parâmetros cinéticos da modelagem linear do modelo de Avrami

PASTA	T (°C)	$k_{av1} / 10^{-1}$ (h ⁻¹)	n ₁	r ²	$k_{av2} / 10^{-1}$ (h ⁻¹)	n ₂	r ²	ΔQt (%)
Padrão	25	1,87	0,42	0,999	0,54	1,36	0,998	0,37
	35	0,62	0,96	0,997	-	-	-	2,76
	45	1,84	1,10	0,997	-	-	-	6,81
	55	5,89	0,57	0,999	3,57	0,88	0,996	2,89
GY	25	0,11	0,78	0,994	-	-	-	4,20
	35	0,12	1,23	0,997	-	-	-	4,86
	45	0,15	0,98	0,998	-	-	-	1,97
	55	0,26	0,61	0,998	0,17	1,08	0,993	0,65
PY-1	25	0,29	0,83	0,999	0,34	1,18	0,995	2,13
	35	0,37	0,75	0,996	0,33	1,60	0,993	2,95
	45	1,35	0,95	0,988	-	-	-	7,66
	55	1,71	0,99	0,998	1,14	0,47	0,998	6,03
PY-2	25	0,39	0,96	0,996	-	-	-	6,35
	35	0,25	0,71	0,995	0,54	1,41	0,997	1,85
	45	1,40	1,53	0,999	0,24	0,85	0,999	1,07
	55	1,57	1,29	0,998	-	-	-	1,95

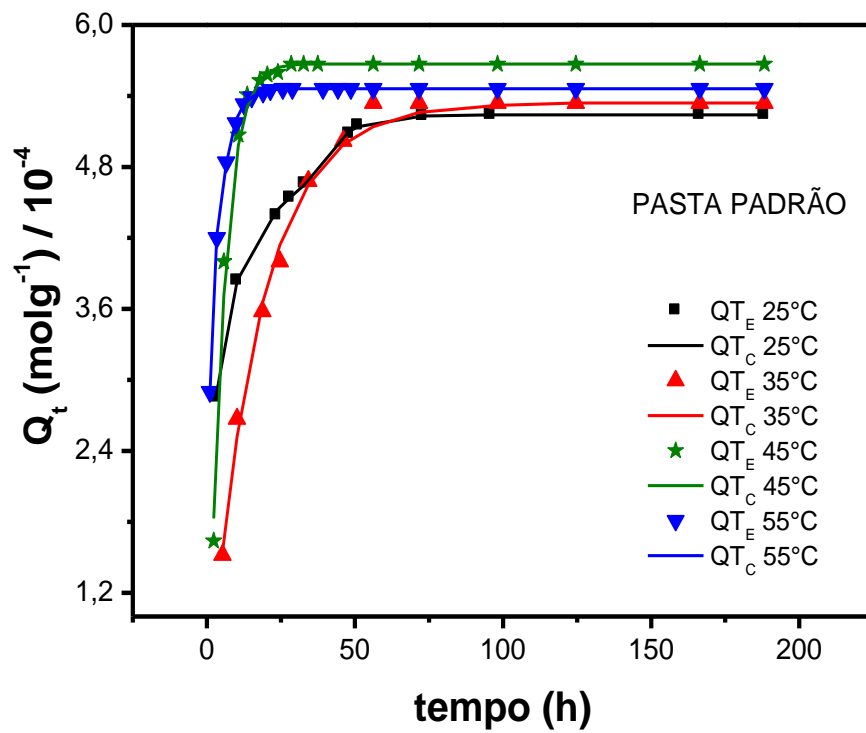


Figura 52- Confrontação gráfica entre os valores de Q_t calculados no modelo de Avrami (linhas) e os valores experimentais (pontos) para a pasta padrão.

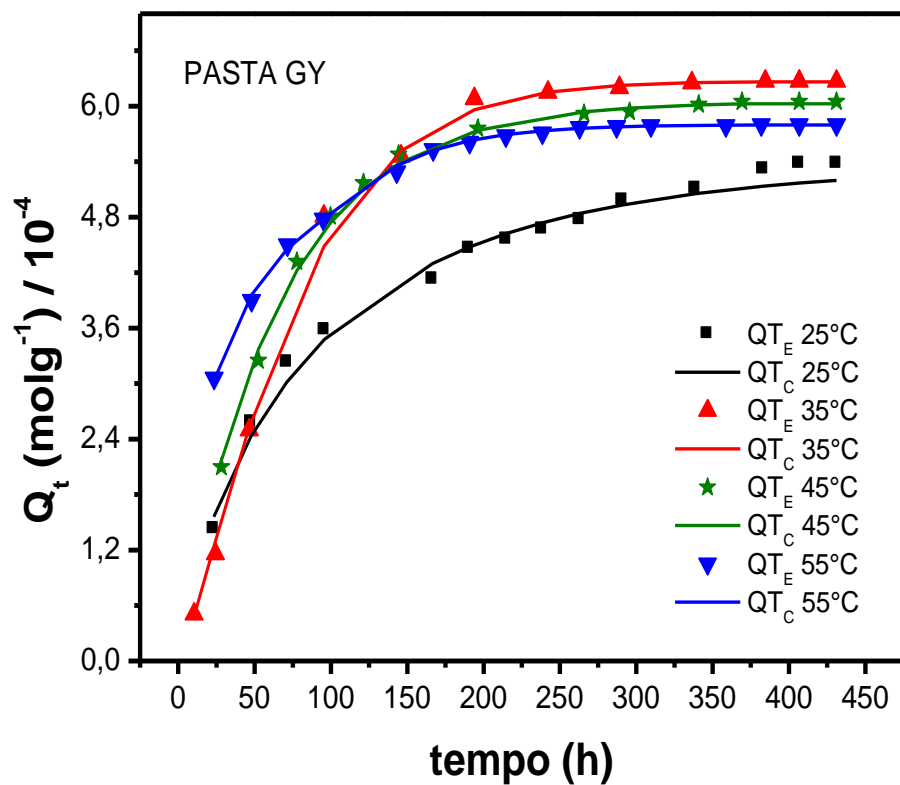


Figura 53- Confrontação gráfica entre os valores de Q_t calculados no modelo de Avrami (linhas) e os valores experimentais (pontos) para a pasta GY.

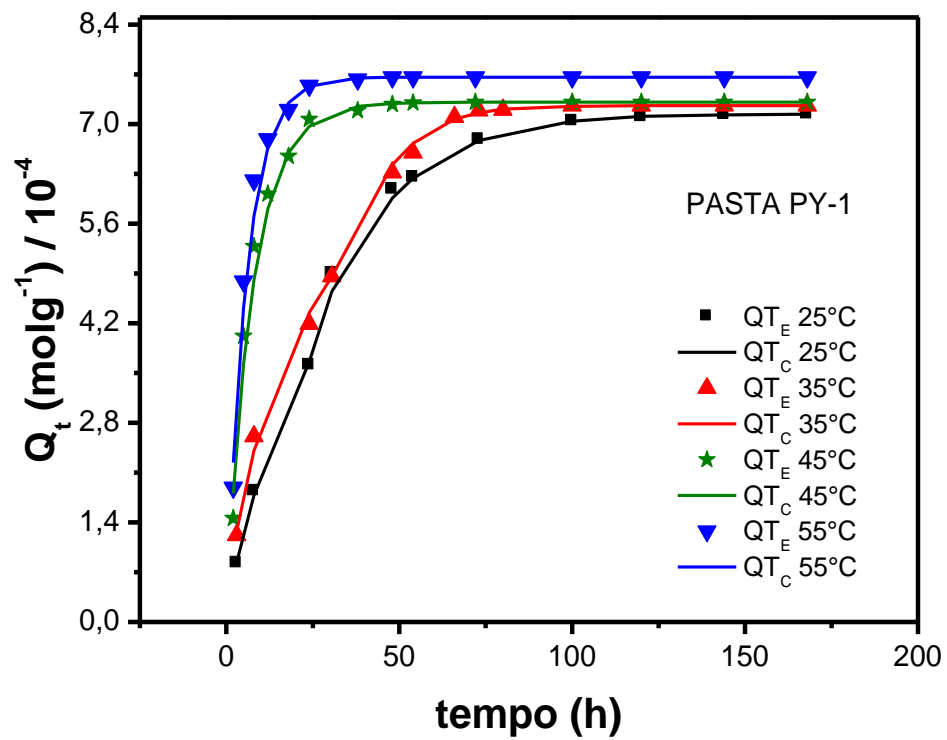


Figura 54- Confrontação gráfica entre os valores de Q_t calculados no modelo de Avrami (linhas) e os valores experimentais (pontos) para a pasta PY-1.

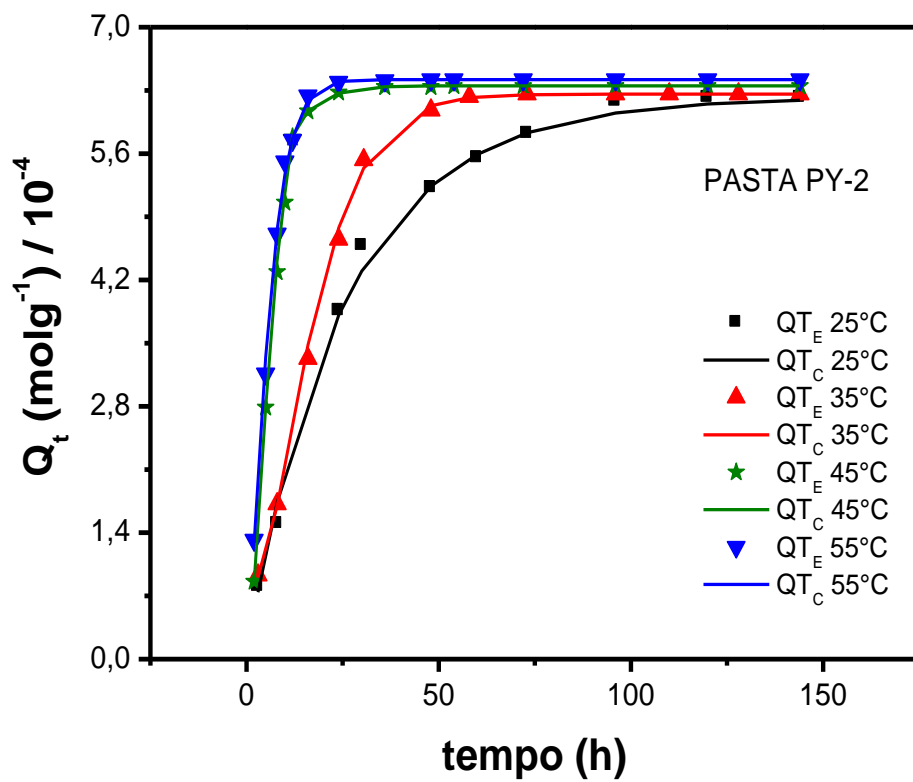


Figura 55- Confrontação gráfica entre os valores de Q_t calculados no modelo de Avrami (linhas) e os valores experimentais (pontos) para a pasta PY-2.

Os parâmetros obtidos através da modelagem linear de Avrami sugerem que o ataque ácido é mais lento nas pastas aditivadas, pois apresentaram constantes cinéticas menores ao comparadas com a pasta padrão. Foi observado que com o aumento da temperatura as constantes cinéticas também aumentam, sugerindo uma velocidade de reação mais rápida, ou seja, um ataque ácido mais intenso. Verificaram-se ainda melhores coeficientes de correlação, ou seja, valores mais próximos da unidade, e valores de $\Delta Q_t(\%)$ pequenos. Observa-se que o modelo de Avrami é o que melhor reproduz os dados experimentais, ao ser comparado com os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Estes últimos modelos indicam que a adsorção ocorre homogênea, enquanto que o modelo cinético de Avrami descreve uma reação de ordem fracionária, como possíveis mudanças na taxa de adsorção, ou seja, na velocidade da reação [44].

Neste trabalho utilizou-se ainda o modelo de difusão intra-partícula para verificar a difusão do ácido nas pastas. Ao serem traçadas curvas de Q_t versus $t^{1/2}$, pode-se determinar os valores de k_{dif} e C diretamente por regressão linear. A figura 56 mostra o gráfico de Q_t versus $t^{1/2}$ da pasta GY a 25°C. As demais figuras das linearizações estão no Apêndice D.

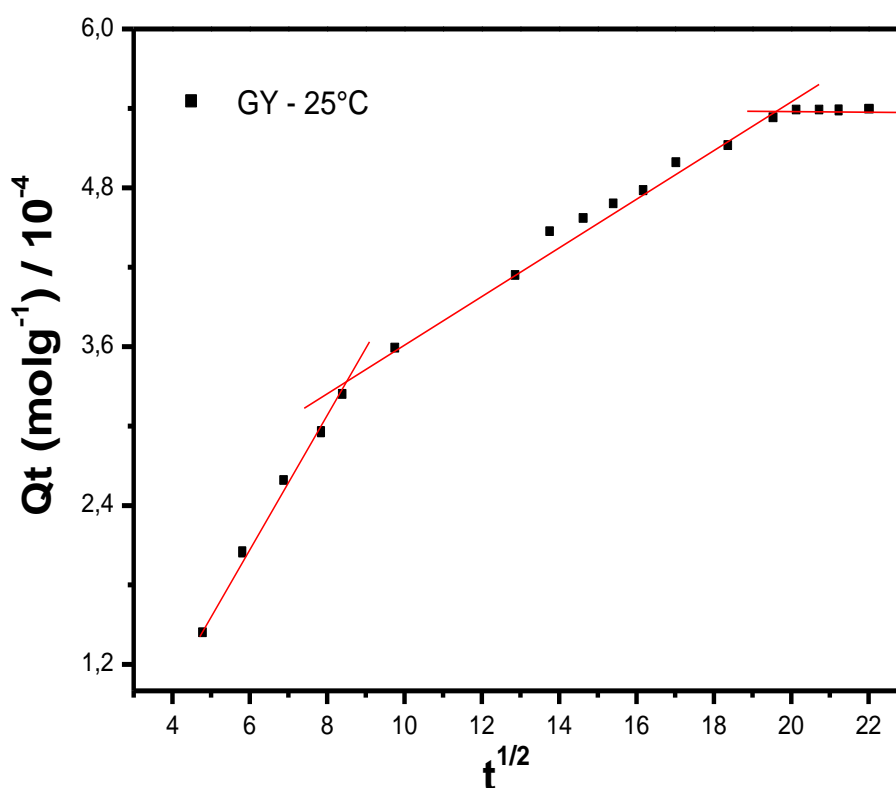


Figura 56- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta GY a 25°C.

Analisando-se os gráficos da figura 56 é possível notar mais de um segmento de reta, os quais sugerem que no início do processo de adsorção a interação sólido/solução ocorre na superfície. Em um segundo estágio este modelo sugere que a interação do ácido com a pasta seja difusional, podendo ocorrer em mais de uma etapa. O terceiro estágio relaciona-se com os equilíbrios nas interações sólido/solução [18].

Com os respectivos valores k_{dif} e de C , mostrados na tabela 16, foi possível realizar o cálculo dos valores de Q_t teórico e confrontá-los com os dados experimentais. Apenas as partes lineares dos gráficos, referentes à interação superficial e difusional, foram ajustadas e confrontadas com os dados experimentais. A confrontação dos dados calculados para o modelo de difusão intra-partícula e os dados experimentais para a pasta GY está representado na figura 57. Os gráficos das confrontações dos valores de Q_t experimentais e teóricos para as demais pastas estão ilustrados no Apêndice E.

Tabela 16- Parâmetros cinéticos da modelagem linear do modelo de difusão intrapartícula

PASTA	T (°C)	$k_{dif} 1 / 10^{-5}$ (molg ⁻¹ h ^{-1/2})	$k_{dif} 2 / 10^{-5}$ (molg ⁻¹ h ^{-1/2})	C / 10 ⁻⁴	ΔQ_t (%)
Padrão	25	3,32	-	1,71	0,36
	35	3,88	-	0,29	5,13
	45	8,54	-	-3,19	1,64
	55	7,51	2,96	1,33	1,53
GY	25	1,86	-	-0,96	1,66
	35	3,04	-	-2,61	2,14
	45	3,62	0,45	-1,29	0,75
	55	2,30	0,71	1,13	0,17
PY-1	25	4,35	-	-0,99	7,63
	35	7,35	-	-0,66	2,74
	45	5,93	-	-2,07	5,59
	55	6,27	-	-2,36	3,68
PY-2	25	11,5	3,71	-0,25	1,51
	35	3,43	-	-1,50	13,87
	45	3,37	-	-2,91	15,13
	55	8,76	-	-2,13	1,97

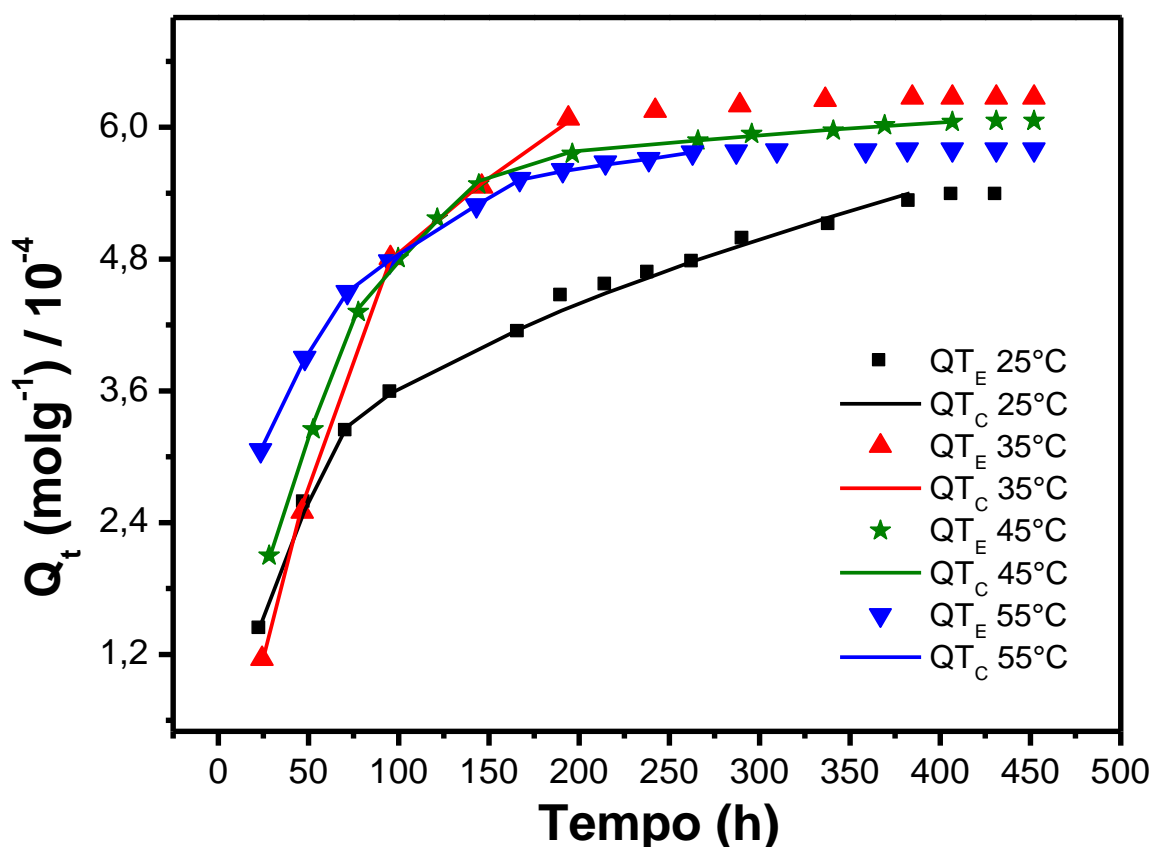


Figura 57- Confrontação entre os valores de Q_t calculados no modelo de difusão intrapartícula (linhas) e os valores experimentais (pontos) para a pasta GY.

Foi observado que o modelo de difusão intra-partícula se ajustou aos dados cinéticos de adsorção sugerindo que a interação ocorre primeiramente na superfície, seguido de interação difusional. Com o estudo realizado nas pastas de cimento observou-se mais de uma constante de difusão em algumas temperaturas, sugerindo que esta se procede em duas etapas. Pode-se notar que a pasta GY apresenta menores constantes de difusão ao comparada com as outras pastas. As pastas poliméricas PY-1 e PY-2 exibiram constantes de difusão maior que a pasta padrão, não sendo uma indicativa que estas pastas são menos resistentes, pois apresentaram maiores tempos de saturação ao comparadas com a pasta padrão. Além disso, ao levar-se em consideração a potência das constantes cinéticas da ordem de 10^{-5} pode-se inferir que os valores das constantes de difusão são muito próximos.

5.5.2 Modelagem Não-Linear dos Ataques Ácidos

A modelagem cinética não linear, aplicada aos dados de calorimetria, também foi realizada com o propósito de investigar o comportamento das pastas de cimento frente ao ataque ácido. Foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e o de Avrami, todos em suas formas não-lineares (equações 26-28). Os parâmetros cinéticos obtidos para cada modelo são mostrados nas tabelas 17-19.

Tabela 17- Parâmetros cinéticos da modelagem não-linear do modelo de pseudo-primeira ordem.

Pasta	T (°C)	$Q_e/10^{-4}$ (mol.g ⁻¹)	k_1 (h ⁻¹)	r^2	ΔQ_t (%)
Padrão	25	4,93	0,22	0,921	9,62
	35	5,36	0,06	0,994	1,56
	45	5,68	0,20	0,975	8,18
	55	5,38	0,59	0,925	4,68
GY	25	5,14	0,01	0,962	5,95
	35	6,41	0,01	0,986	18,21
	45	6,04	0,02	0,997	1,71
	55	5,71	0,02	0,933	5,49
PY-1	25	7,48	0,03	0,994	7,60
	35	7,75	0,05	0,979	15,06
	45	7,28	0,15	0,988	9,34
	55	7,64	0,19	0,988	7,10
PY-2	25	6,59	0,04	0,997	10,38
	35	6,76	0,05	0,978	13,96
	45	6,54	0,25	0,996	57,63
	55	6,20	0,36	0,996	38,65

Tabela 18- Parâmetros cinéticos da modelagem não-linear do modelo de pseudo-segunda ordem.

Pasta	T (°C)	$Q_e/10^{-4}$ (mol.g⁻¹)	$k_2/10^2$ (min⁻¹)	r²	ΔQ_t (%)
Padrão	25	5,28	6,03	0,937	4,86
	35	5,95	1,44	0,962	7,78
	45	6,09	5,51	0,867	17,92
	55	5,61	17,9	0,985	1,67
GY	25	6,27	0,59	0,986	14,86
	35	7,83	0,16	0,961	28,27
	45	6,98	0,28	0,965	6,55
	55	6,27	0,59	0,986	1,93
PY-1	25	8,99	0,42	0,978	10,17
	35	8,79	0,78	0,948	15,61
	45	7,81	2,95	0,944	19,49
	55	8,14	3,57	0,927	16,70
PY-2	25	7,96	0,52	0,987	14,89
	35	7,88	0,76	0,935	21,18
	45	6,92	5,85	0,952	77,40
	55	6,46	10,1	0,961	50,67

Tabela 19- Parâmetros cinéticos da modelagem não-linear do modelo de Avrami

PASTA	$Q_e / 10^{-4}$ (mol.g⁻¹)	$k_{av} / 10^{-1}$ (min⁻¹)	n_{av}	r^2	ΔQt (%)
Padrão	5,37	1,67	0,44	0,980	0,34
	5,38	0,61	0,95	0,994	1,33
	5,63	2,07	1,32	0,988	2,39
	5,48	5,83	0,59	0,998	2,48
GY	5,78	0,09	0,79	0,988	1,57
	6,24	0,13	1,32	0,998	1,05
	6,01	0,16	1,06	0,998	0,80
	5,91	0,25	0,66	0,993	0,39
PY-1	7,44	0,45	0,91	0,993	1,23
	7,73	0,53	1,03	0,978	1,00
	7,25	1,57	1,14	0,990	5,02
	7,61	1,87	1,15	0,992	4,18
PY-2	6,57	0,46	0,89	0,997	2,06
	6,64	0,52	1,32	0,991	1,28
	6,52	2,54	1,16	0,999	4,91
	6,21	3,68	0,92	0,997	2,71

As figuras 58 e 59 ilustram a confrontação entre os dados experimentais e calculados através da modelagem não-linear dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para as pastas padrão e GY, respectivamente. As demais confrontações desses modelos são mostradas no Apêndice F.

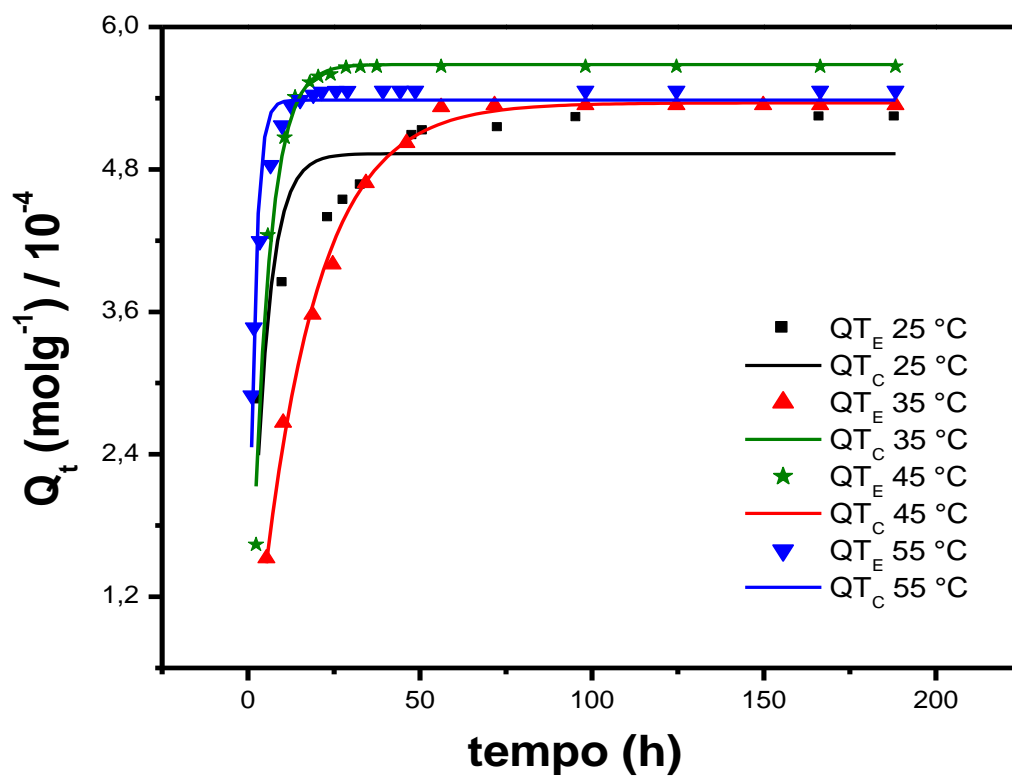


Figura 58- Resultados experimentais (pontos) e calculados (linhas) de Q_t , pelo modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem, para a pasta padrão em diferentes temperaturas.

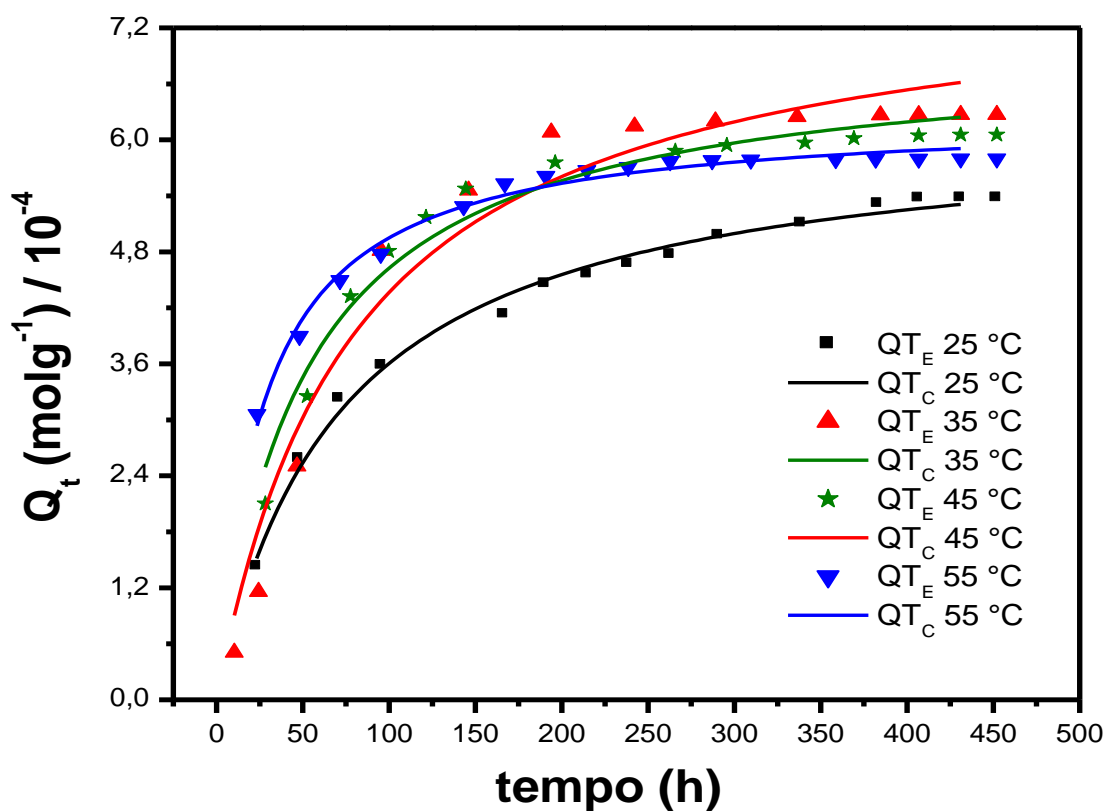


Figura 59- Resultados experimentais (pontos) e calculados (linhas) de Q_t , pelo modelo cinético não linear de pseudo-segunda ordem, para a pasta GY em diferentes temperaturas.

Os gráficos ilustrados nas figuras 60-63 apresentam as confrontações entre os valores de Q_t experimentais e teóricos obtidos pela modelagem não-linear da equação cinética de Avrami.

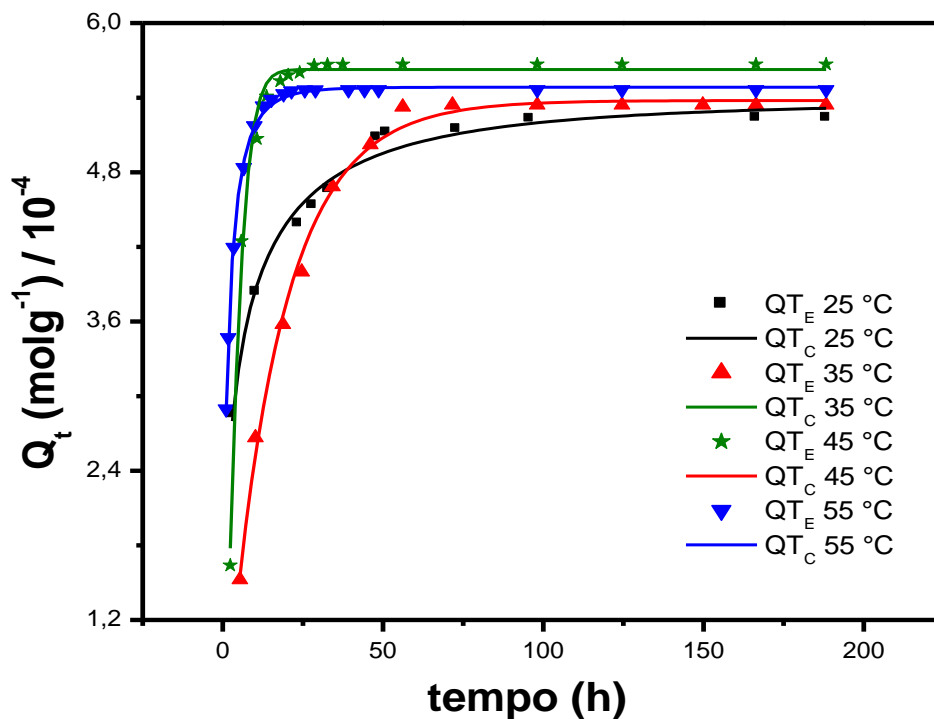


Figura 60- Resultados experimentais (pontos) e calculados (linhas) de Q_t , pelo modelo cinético não linear de Avrami, para a pasta padrão.

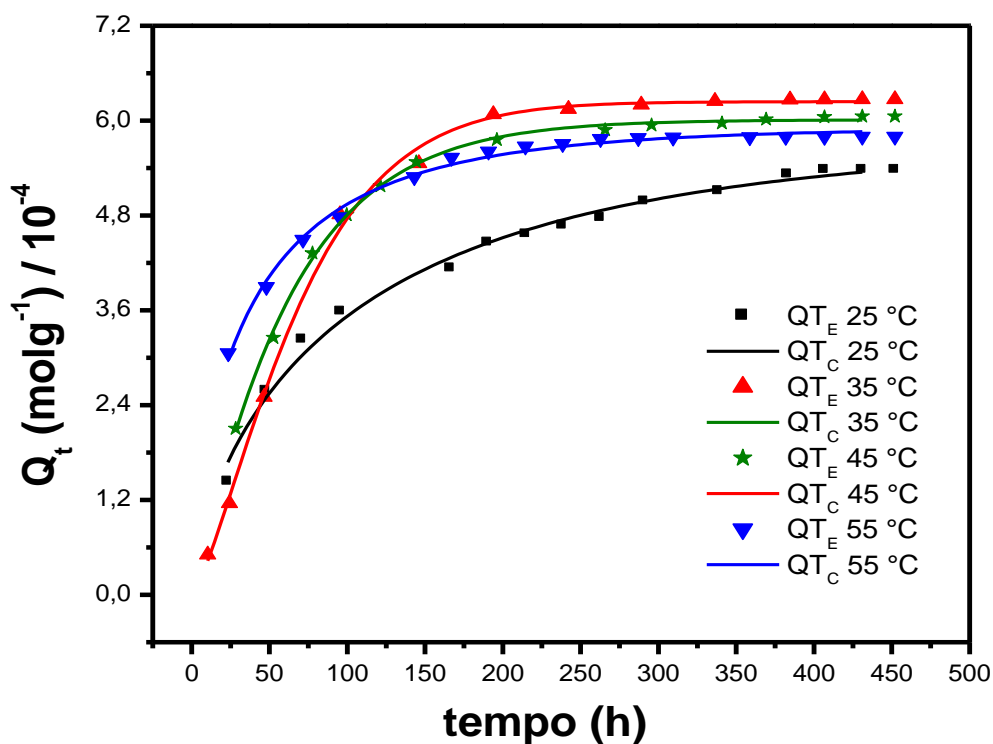


Figura 61- Resultados experimentais (pontos) e calculados (linhas) de Q_t , pelo modelo cinético não linear de Avrami, para a pasta GY.

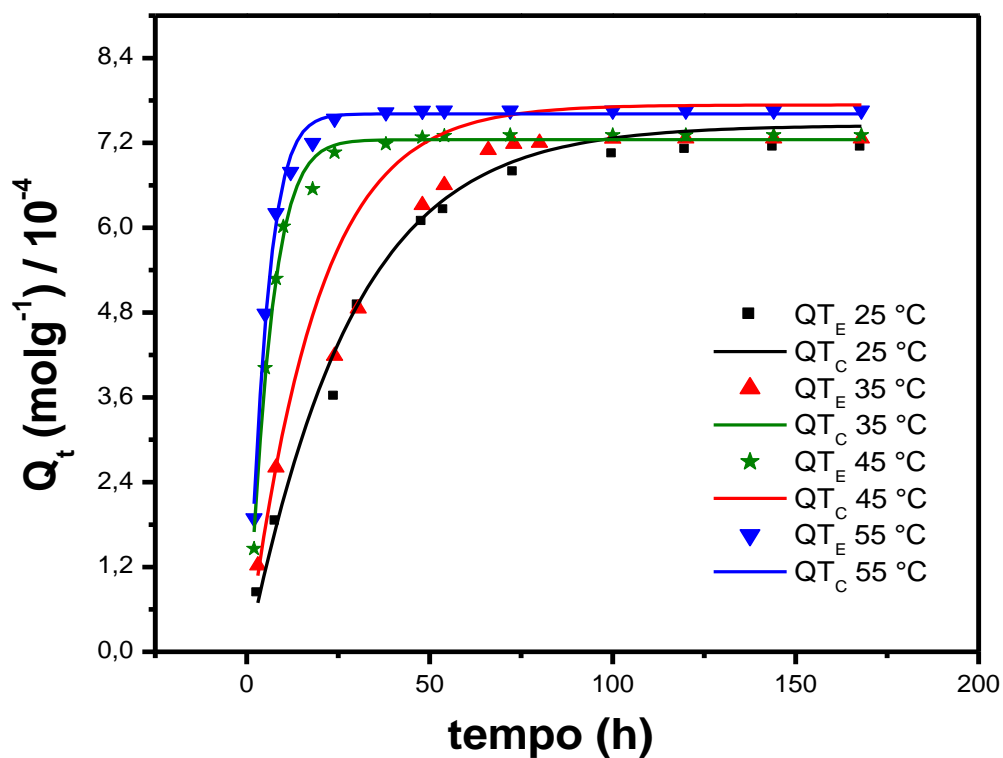


Figura 62- Resultados experimentais (pontos) e calculados (linhas) de Q_t , pelo modelo cinético não linear de Avrami, para a pasta PY-1.

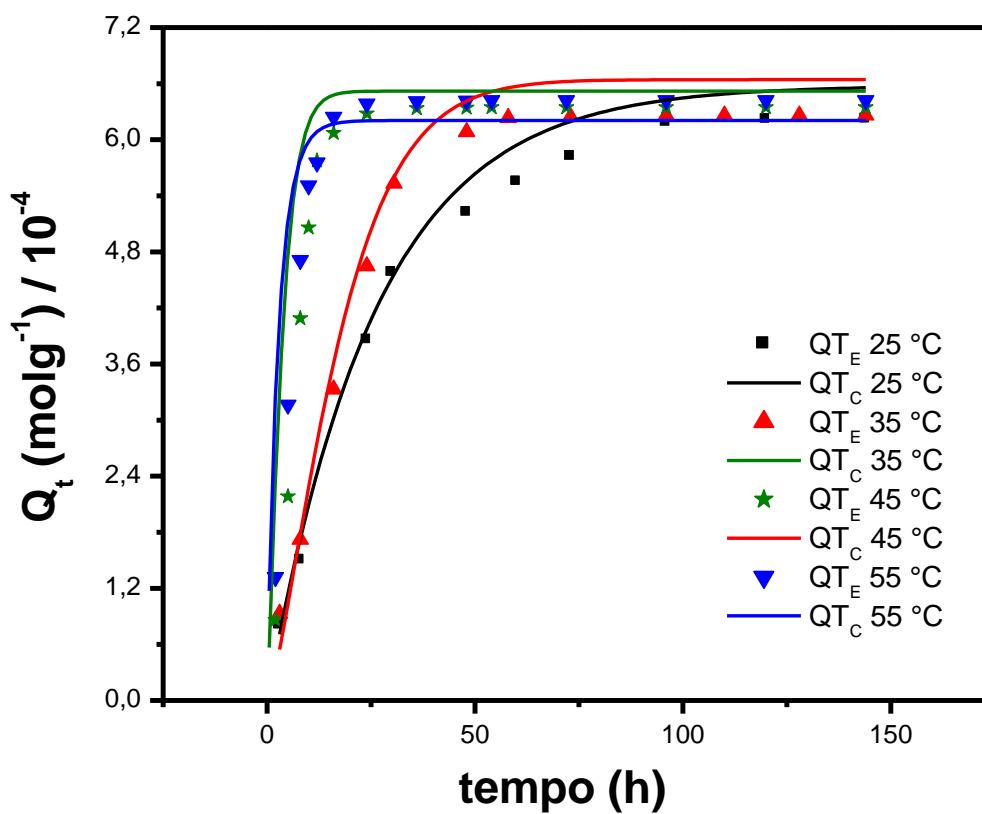


Figura 63- Resultados experimentais (pontos) e calculados (linhas) de Q_t , pelo modelo cinético não linear de Avrami, para a pasta PY-2.

Os parâmetros cinéticos obtidos através da modelagem não-linear do processo de interação das pastas com o HCl sugerem que o ataque ácido é mais lento nas pastas aditivadas, pois apresentaram constantes cinéticas menores ao comparadas com a pasta padrão. Foi observado que com o aumento da temperatura as constantes cinéticas também aumentam, sugerindo um ataque ácido mais intenso. Nota-se que o modelo de Avrami é o que reproduz melhor os dados experimentais, ao ser comparado com os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, pois apresentaram, em geral, melhores coeficientes de correlação e valores de ΔQ_t (%) menores. Estes dados confirmam os resultados obtidos pela modelagem linear do processo de interação do ácido com as pastas de cimento, sugerindo uma reação de ordem cinética fracionária, como possíveis mudanças na taxa de adsorção [39,44].

5.5.3 Estimativa da Velocidade de Reação das Pastas de Cimento com o HCl

Um outro fator estimado das interações das pastas com o ácido clorídrico, foi a velocidade de reação de acordo com a equação a seguir. Como os dados experimentais melhor se ajustaram ao modelo cinético de Avrami e exibiram menores valores ΔQ_t para a modelagem não-linear, utilizaram-se as constantes cinéticas e as ordens de reação (n) obtidas através da modelagem não-linear desse modelo. As velocidades (v) foram calculadas pela equação [44-48]:

$$v = k_{av,i} [Q_e - Q_t]^{n,i} ; \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (29)$$

As figuras 64-67 mostram os gráficos da velocidade de interação das pastas de cimento com o HCl na temperatura de 25°C. Os demais gráficos, nas temperaturas analisadas, são mostrados no Apêndice G.

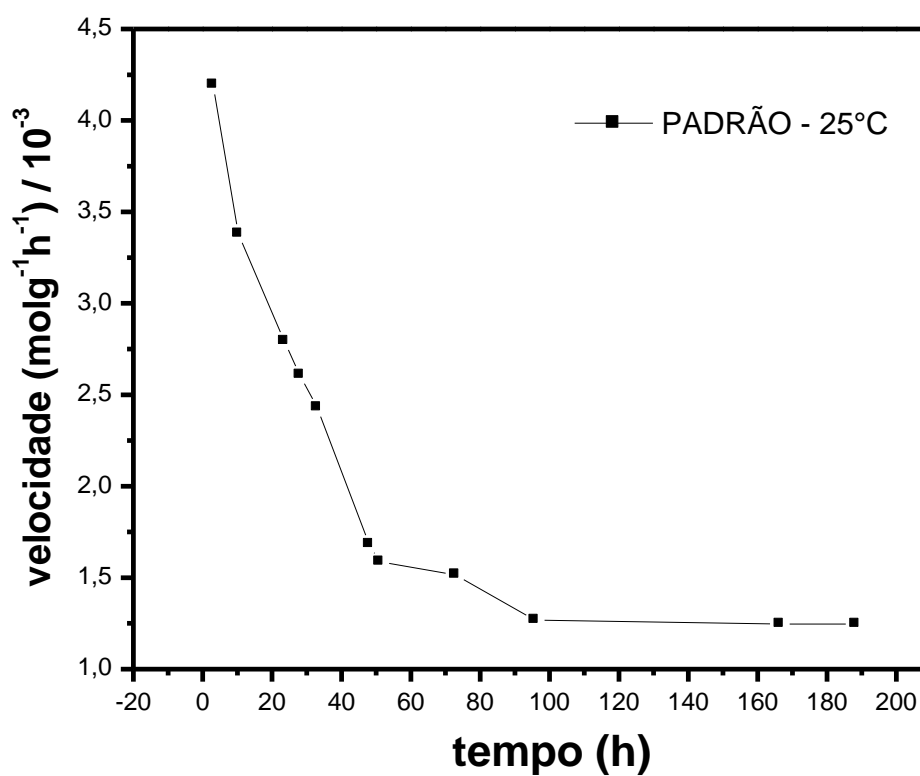


Figura 64 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta padrão com o HCl na temperatura de 25°C.

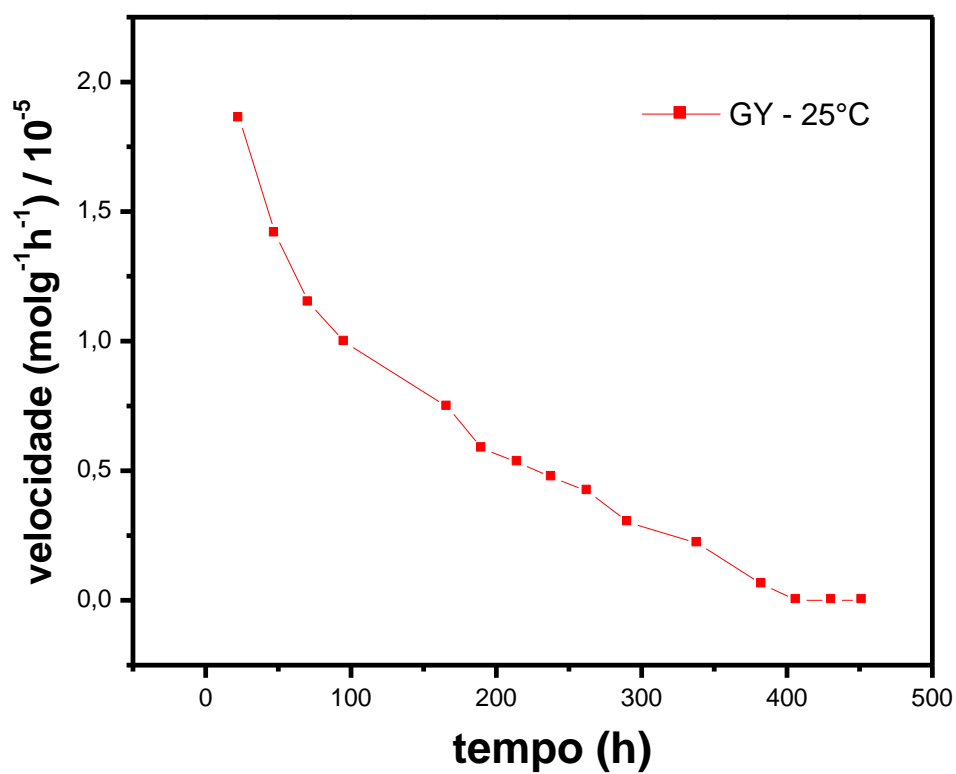


Figura 65 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta GY com o HCl na temperatura de 25°C.

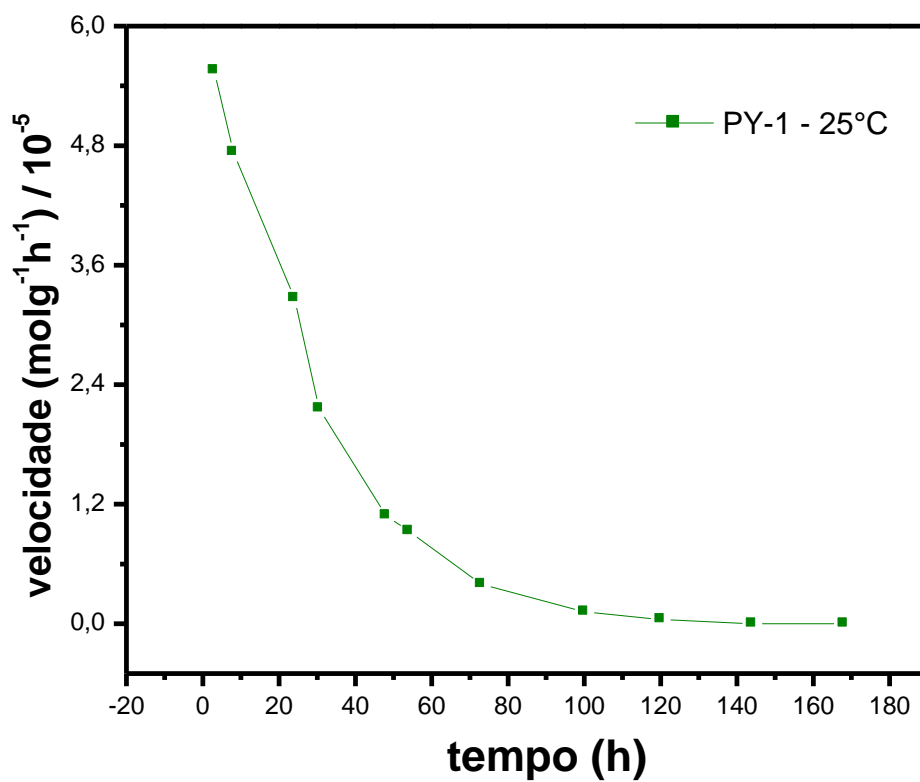


Figura 66 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta PY-1 com o HCl na temperatura de 25°C.

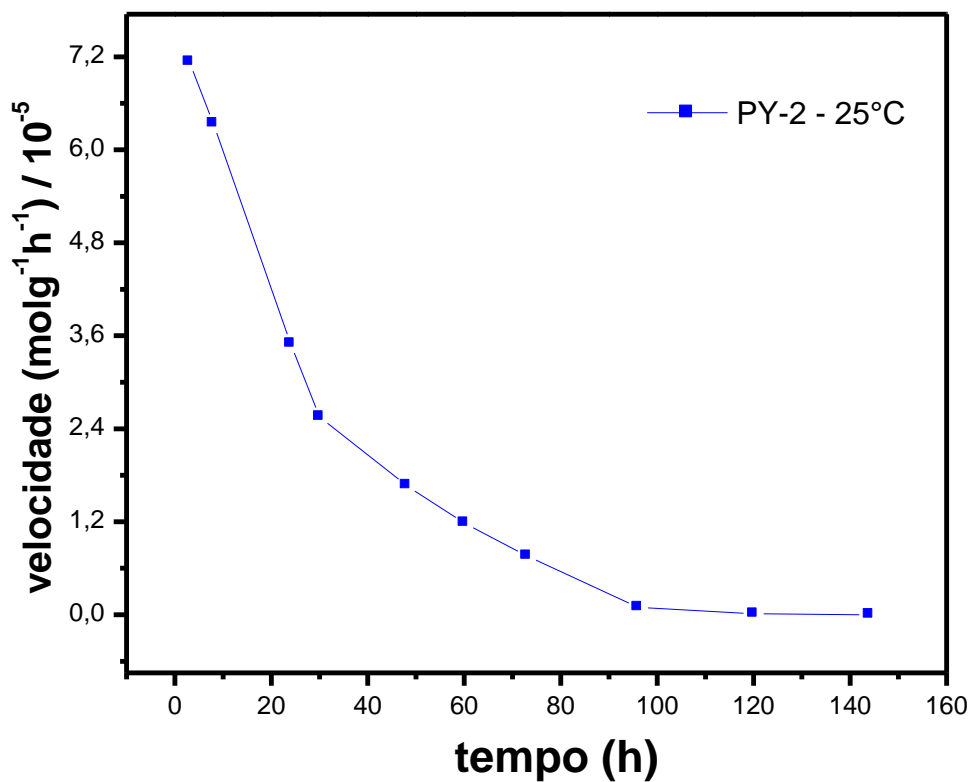


Figura 67 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta PY-2 com o HCl na temperatura de 25°C.

Nota-se que a pasta padrão apresentou maior velocidade de reação com o ácido em relação às pastas aditivadas, exibindo velocidades da ordem de 10^{-3} mol.g.h⁻¹, enquanto que as pastas com resina epóxi apresentaram velocidades da ordem de 10^{-5} mol.g.h⁻¹, uma vez que a pasta GY foi a que exibiu menores velocidades de interação. Um outro aspecto observado na curva de velocidade para a pasta padrão foi que os valores não caem para zero, como nas demais curvas, o que pode sugerir que a pasta padrão ainda adsorve o ácido, mesmo após mais de 100 h de contato.

Assim, pode-se sugerir que o aumento da porcentagem de resinas nas pastas diminuiu a velocidade de reação com o HCl, ou seja, as pastas poliméricas apresentaram maior resistência ao ataque ácido ao comparado com a pasta padrão. Isto possivelmente é observado devido a menor quantidade de portlandita formada nas pastas com resina, assim como a presença da rede polimérica na estrutura das pastas dificultando o contato do ácido com os grãos de cimento [27-28].

CONCLUSÕES

As pastas de cimento aditivadas com resinas epóxi foram sintetizadas com sucesso. Após 30 dias de hidratação, as mesmas mostraram-se endurecidas e estáveis durante todo período de estudo. As análises de DRX e DSC foram ferramentas importantes no estudo das principais fases formadas nas pastas de cimento. Notou-se que a pasta GY não apresentou a formação de portlandita, sugerindo inibição do processo de hidratação. A pasta padrão apresentou maior teor de portlandita em sua composição, seguido das pastas PY-2 e PY-1.

Através da calorimetria isotérmica contínua foi possível obter dados do fluxo de calor liberado durante a reação de hidratação das pastas de cimento endurecidas. A pasta padrão foi a que apresentou uma quantidade maior de calor liberado. Verificou-se que a pasta PY-2, com menor quantidade de resina, aproximou-se mais do comportamento da pasta padrão. Foi observado na pasta PY-1, a qual apresenta um maior teor de resina, em relação à pasta PY-2, uma diminuição do calor liberado, e conseqüentemente, um retardamento do processo de hidratação. A pasta GY, a qual não continha água em sua composição, não apresentou nenhuma evolução mensurável de fluxo de calor durante o tempo analisado.

Após a modelagem cinética linear e não-linear, pode-se constatar que os dados experimentais melhor se ajustaram ao modelo cinético de Avrami. Em geral, a pasta padrão exibiu maiores constantes cinéticas sugerindo uma maior velocidade no processo de hidratação, seguido da pasta PY-2. A pasta PY-1 apresentou constantes cinéticas menores, sendo mais uma indicativa que a presença do polímero retarda o processo de hidratação das pastas de cimento.

Foi observado através dos dados de interação sólido/solução que as pastas contendo resinas epóxi interagiram mais lentamente com o ácido ao ser comparado com a pasta padrão. O tempo necessário para pasta padrão atingir o equilíbrio, na temperatura de 25°C, foi de aproximadamente 50 horas, enquanto que as pastas PY-2 e PY-1, nas mesmas condições, atingiram o tempo de saturação por volta de 100 horas, e a pasta GY, em torno de 420 horas. Uma outra evidência da maior resistência das pastas poliméricas, com relação a padrão, foi notada após imergir os corpos de prova numa solução de HCl 15% durante uma semana. Verificou-se que a maior porcentagem de perda de massa foi encontrada na pasta padrão, e

que a pasta GY sofreu a menor degradação. Esse resultado pode estar relacionado à quantidade de portlandita formada nas pastas, já que é o principal produto de hidratação a ser lixiviado pelo ácido.

Após a modelagem linear e não-linear dos modelos cinéticos aos dados de interação do ácido com as pastas de cimento, pode-se constatar que os dados experimentais melhor se ajustaram ao modelo cinético de Avrami, sugerindo que os processos de interação sofrem mudanças mecanísticas durante o tempo analisado, já que apresentaram ordens cinéticas fracionárias, e ao modelo de difusão intrapartícula, sugerindo que as interações do ácido com as pastas não ocorrem apenas na superfície, mas também com difusão das espécies para o interior dos materiais. Os parâmetros cinéticos obtidos sugerem que o ataque ácido é mais lento nas pastas aditivadas, pois apresentaram constantes cinéticas menores ao comparadas com a pasta padrão. Foi observado que com o aumento da temperatura as constantes cinéticas também aumentam, sugerindo uma velocidade de reação mais rápida, ou seja, um ataque ácido mais intenso.

A velocidade de reação das pastas de cimento com o HCl foi estimada a partir dos parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo de Avrami. Foram verificados valores de velocidade de reação da ordem de 10^{-3} mol.g.h⁻¹ para a pasta padrão e da ordem de 10^{-5} mol.g.h⁻¹ para as pastas aditivadas. Em geral, a análise dos parâmetros cinéticos indicou que o aumento da porcentagem de resina na composição das pastas reduziu a velocidade de reação e, aumentou a resistência dessas pastas ao ataque ácido.

Diante das considerações expostas, pode-se concluir que as pastas de cimento aditivadas com resinas epóxi apresentam bons potenciais para serem utilizados em ambientes hostis sujeitos ao ataque de agentes de natureza ácida.

Como proposta para continuação deste trabalho, sugere-se a confecção de novas pastas de cimento utilizando aditivos que reduzam a porosidade das pastas, principalmente as contendo a resina PY340, já que o aumento da porosidade acarreta um comprometimento das propriedades mecânicas e químicas destas pastas. Assim como, a realização de ensaios mecânicos a fim de determinar as melhores composições de pastas que reúnam boas resistências mecânicas e ao ataque ácido, e por fim sugerir uma aplicação a esses materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HEWLETT, P.C. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4. ed. Elsevier Ltd, Burlington: 2007, 1057p.
- [2] SCHLUMBERGER, D. **Cementing Technology**. London: Nova Communications Ltd, 1984. 152p.
- [3] ESCALANTE-GARCIA, J-I.; SHARP, J.H. The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements. **Cement Concrete Composites**, v.26, p. 967-976, 2004.
- [4] GARCIA, M. I. **Adição de biopolímero em pastas de cimento para utilização em poços de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE. Universidade Federal do Paraná, 2007.
- [5] PINTO, A.A. **Avaliação de Processos de Interação de Ácido Clorídrico com Pastas à base de Resinas Epóxi especiais para Poços de Petróleo**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, 2006.
- [6] GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer portland: sua caracterização por difração de Raios-x e quantificação por refinamento de Rietveld**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2003.
- [7] GOMES, C.E.M. **Propriedades da pasta de cimento Portland com adições do copolímero Va/VeoVa e fibras de Poliamida – Estudo da interface fibra-matriz**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2005.
- [8] LIMA, F.M.. **Avaliação do comportamento reológico de pastas de cimento para poços de petróleo com adição de plastificantes**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.
- [9] TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. London: Academic Press, 1990. 491p.

[10] QUARCIONI, V.A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento portland – Estudo em pasta.** Tese de doutorado. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, 2008.

[11] EMANUELSON, A.; HANSEN, S.; VIGGH, E. A comparative study of ordinary and mineralised portland cement clinker from two different production units. Part I: Composition and hydration of the clinkers. **Cement and Concrete Research**, v.33, p. 1613-1621, 2003.

[12] TENNIS, P.D.; JENNINGS, H.M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v.30, p. 855-863, 2000.

[13] HIDALGO, A. *et al.* Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralisation of their alkaline nature Part I: Portland cement pastes. **Cement Concrete Research**, v.37, p. 63-70, 2007.

[14] CAMPOS, G.; SIMÃO, C.A.; CONCEIÇÃO, A.C.F. **Curso básico de cimentação primária.** Rio de Janeiro: Petrobrás, 2002.

[15] MIJNO, V. *et al.* Compositional changes in cement – stabilized waste during leach tests – comparison of SEM / EDX data with predictions from geochemical speciation modeling. **Colloid Interface Science**, v.280, p. 465-477, 2004.

[16] PANE, I.; HANSEN, W. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. **Cement Concrete Research**, v.35, p. 1155-1164, 2005.

[17] POPPE, A-M.; De SCHUTTER, G. Cement hydration in the presence of high filler contents. **Cement Concrete Research**, v.35, p. 2290-2299, 2005.

[18] OLIVEIRA, S.C. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas de peixe piau (*Leporinus elongatus*).** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Sergipe – São Cristóvão, 2009.

[19] MOSTAFA, N.Y.; BROWN, P.W. Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry. **Thermochemica Acta**, v.435, p. 162-167, 2005.

[20] KNAPEN, E.; GEMERT, D.V. Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers. **Cement Concrete Research**, v.39, p. 6-13, 2009.

[21] PESCHARD, A. *et al.* Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages, **Cement Concrete Research**, v.34, p. 2153-2158, 2004.

[22] GOVIN, A.; PESCHARD, A.; GUYONNET, R. Modification of cement hydration at early ages by natural and heated wood. **Cement Concrete Composites**, v.28, p. 12-20, 2006.

[23] SCHA, W.; PEREIRA, G. B. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity. **Cement Concrete Composites**, v.23, p. 455-461, 2001.

[24] ZIVICA, V.; BAJZA, A. Acidic attack of cement based materials – a review. Part 1. Principle of acidic attack. **Constructions and Building Materials**, v.15, p. 331-340, 2001.

[25] BEDDOE, R.E.; DORNER, H.W. Modelling acid attack on concrete: Part I. The essential mechanisms, **Cement Concrete Research**, v.35, p. 2333-2339, 2005.

[26] CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; ROCHA, F. C. Kinetics of interaction of hardened oil-well cement slurries with acidic solutions from isothermal heat-conduction calorimetry. **Thermochimica Acta**, v.430, p. 211-215, 2005.

[27] NÓBREGA, A.C.V. **Estudos de durabilidade frente ao ataque ácido de compósitos portland/polímeros para cimentação de poços de petróleo**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de materiais. Universidade do Rio Grande do Norte, 2008.

[28] NÓBREGA, A.C.V. *et.al.* Ataque ácido em compósitos portland/polímeros para poços de petróleo: Mecanismos de ação. **4º PDPETRO**, Campinas: 2007.

[29] KIM, J.-K.; HAN, S.H.; PARK, S.K. Effect of temperature and aging on the mechanical properties of concrete: Part II. Prediction model. **Cement Concrete Research**, v.32, p. 1095-1100, 2002.

[30] ATTA, A.M.; SHAKER, N.O.; MAYSOUR, N.E. Influence of the molecular structure on the chemical resistivity and thermal stability of cured Schiff base epoxy resin. **Progress in Organic Coatings**, v.56, p. 100-110, 2006.

[31] NEVES, I. B. *et al.* Interfacial interactions of structural adhesive components with cement pastes – Studies by inverse gas chromatography (IGC). **Applied Surface Science**, v.238, p. 523-529, 2004.

- [32] PERRUCHOT, C. *et al.* Characterisation of the surface thermodynamic properties of cement components by inverse gas chromatography at infinite dilution. **Cement and Concrete Research**, v.36, p. 305-319, 2006.
- [33] QI, B. *et al.* Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives. **Composite Structures**, v.75, p. 514-519, 2006.
- [34] ASTRUC, A. *et al.* Incorporation of kaolin fillers into an epoxy/polyamido amine matrix for coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.65, p. 158-168, 2009.
- [35] CHEN, Z. K. *et al.* Simultaneously increasing cryogenic strength, ductility and impact resistance of epoxy resins modified by n-butyl glycidyl ether. **Polymer**, v.50, p. 1316-1323, 2009.
- [36] SANTOS JR, B.F. **Modificações morfológicas e estruturais de pastas de cimento aditivadas com termofixo a base de epóxi para utilização em poços de petróleo.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 2006.
- [37] KANG, J.H.; KONDO, F.; KATAYAMA, Y. Human exposure to bisphenol A. **Toxicology**, v.226, p.79-89, 2006.
- [38] PARK, S.J.; JIN, F. L. Thermal stabilities and dynamic mechanical properties of sulfone-containing epoxy resin cured with anhydride. **Polymer Degradation And Stability**, v.86, p. 515-520, 2004.
- [39] CESTARI, A.R. *et al.*. An oilwell cement slurry additivated with bisphenol diglycidil ether/isophoronediamine – Kinetic analysis and multivariate modelings at slurry/HCl interfaces. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p. 374-381, 2009.
- [40] COSTA, M.L.; REZENDE, M.C.; PARDINI, L.C. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epoxi. **Polimeros: Ciência e Tecnologia**, p. 37-44, Abr/Jun 1999.
- [41] JO, Y.K. Basic properties of epoxy cement mortars without hardened after outdoor exposure. **Construction and Building Materials**, v.22, p.911-920, 2008.
- [42] EL-HAWARY, M.M.; ALKHALEEFI, A.M.; ABDEL-FATTAH, H.I. On the mechanical properties of polymer portland cement concrete. **Journal of the Chinese Institute of Engineers**, v.28, p. 155-159, 2005.

[43] MALSHE, V.C.; WAGHOO, G. Chalk resistant epoxy resins. **Progress in Organic Coatings**, v.51, p. 172-180, 2004.

[44] CESTARI, A.R. *et al.* Synthesis and characterization of epoxy-modified cement slurries-Kinetic data at hardened slurries/HCl interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.327, p. 267-274, 2008.

[45] HASAN, M.; AHMAD, A.L.; HAMEED, B.H. Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. **Chemical Engineering Journal**, v.136, p.164-172, 2008.

[46] AROGUZ, A.Z.; GULEN, J.; EVERS, R.H. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrolyzed petrified sediment. **Bioresource Technology**, v.99, p.1503-1508, 2008.

[47] GUERRA, D.L.; AIROLDI, C. The performance of urea-intercalated and delaminated kaolinites-adsorption kinetics involving copper and lead. **Journal Brazilian Chemical Society**, v.00, p.1-12, 2009.

[48] QIU, H. *et al.* Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v.10, p.716-724, 2009.

[49] AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.276, p.47-52, 2004.

[50] NEMR, A.E. Potencial of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.161, p.132-141, 2009.

[51] NANDI, B.K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M.K. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. **Journal of Hazardous Materials**, v.161, p.387-395, 2009.

[52] CRINI, G. Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. **Dyes and Pigments**, v.77, p.415-426, 2008.

[53] FEBRIANTO, J. *et al.* S. Equilibrium and kinetics studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.616-645, 2009.

- [54] CESTARI, A.R. *et al.* Determination of kinetic parameters of Cu(II) interaction with chemically modified thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.285, p.288-295, 2005.
- [55] CESTARI, A.R. *et al.* Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.280, p.380-386, 2004.
- [56] LOPES, E.C.N. *et al.* An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.263, p.542-547, 2003.
- [57] CESTARI, A.R. *et al.* Kinetics and equilibrium parameters of Hg(II) adsorption on silica-dithizone. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.272, p.271-276, 2004.
- [58] CHEN, D.Z.; PAN, L.J. Cure kinetics of epoxy-based nanocomposites analyzed by Avrami theory of phase change. **Polymer Testing**, v.22, p.689-697, 2003.
- [59] WANG, J. *et al.* On discussion of the applicability of local Avrami exponent: Errors and solutions. **Materials Letters**, v.63, p.1153-1155, 2009.
- [60] WANG, X.S.; LI, Z.Z.; TAO, S.R. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using walnut hull. **Journal of Environmental Management**, v.90, p.721-729, 2009.
- [61] NCIBI, M.C. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v.153, p.207-212, 2008.
- [62] BARROS, E.A.C. *et al.* Métodos de estimação em regressão linear múltipla: aplicação a dados clínicos. **Revista colombiana de estatística**, v.31, p.111-129, 2008.
- [63] MAZUCHELI, J.; ACHCAR, J.A. Algumas considerações em regressão não-linear. **Acta Scientiarum**, v.24, p.1761-1770, 2002.
- [64] SANTOS, E.B. **Caracterização de escamas de peixe piaú (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de íons Cu(II) em meio aquoso**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Sergipe – São Cristóvão, 2008.

[65] BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2003.

[66] GUNAY, A. Application of nonlinear regression analysis for ammonium exchange by natural (Bigadiç) clinoptilolite. **Journal of Hazardous Materials**, v.148, p.708-713, 2007.

[67] ROMÃO, B.M.V. *et al.* Caracterização por FT-IR de agentes de cura utilizados em resinas epoxídicas-II-polimercaptana, poliaminoamida e amina modificada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, p. 173-180, 2003.

[68] CESTARI, A.R. *et al.* Use of calorimetry to evaluate cement slurry resistance to the attack of acid solutions. **Thermochimica Acta**, v.419, p. 45-49, 2004.

[69] MOLLAH, M.Y.A.; KESMEZ, M.; COCKE, D.L. An X-ray diffraction (XRD) and Fourier spectroscopy (FT-IR) investigation of the long-term effect on the solidification/stabilization (S/S) of arsenic (V) in Portland cement type-V. **Science of the Total Environment**, 325, p. 255-262, 2004.

[70] LE SAOÛT, G. *et al.* Study of oilwell cements by solid-state NMR. **C. R. Chimie**, v.7, p. 383-388, 2004.

[71] LAVAT, A.E.; TREZZA, M.A.; POGGI, M. Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture. **Waste management**, v.29, p. 1666-1674, 2009.

[72] GEORGESEU, M. *et al.* Thermoanalytical and infrared spectroscopy investigations of some mineral pastes containing organic polymers. **Cement Concrete Research**, v.32, p. 1269-1275, 2002.

[73] ALARCON-RUIZ, L. *et al.* The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. **Cement and Concrete Research**, v.35, p. 609-613, 2005.

[74] ORLIC, S. *et al.* Thermal degradation of epoxy – silica organic-inorganic hybrid materials. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p.122-127, 2006.

[75] SHA, W.; O'NEILL, E.A.; GUO, Z. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v.29, p. 1487-1489, 1999.

[76] SILVA, D.A.; ROMAN, H.R. Caracterização microestrutural de pastas de cimento aditivadas com polímeros HEC e EVA. **Ambiente Construído**, v. 2, n. 2, p. 31-46, 2002.

[77] VIEIRA, E.F.S *et al.*. Thermodynamics of pyrimethamine and sulfadiazine binding to a chitosan derivative. **Thermochimica Acta**, v.459, p.9-11, 2007.

[78] INBARAJ, B.S. *et al.* Adsorption of toxic mercury(II) by an extracellular biopolymer poly (γ -glutamic acid). **Bioresearch Technology**, v.100, p.200-207, 2009.

Apêndice A

Padrões cristalográficos dos compostos cristalinos presentes nas pastas de cimento. Referência: catálogo mundial de padrões de difração (ICDD-JCPDS).

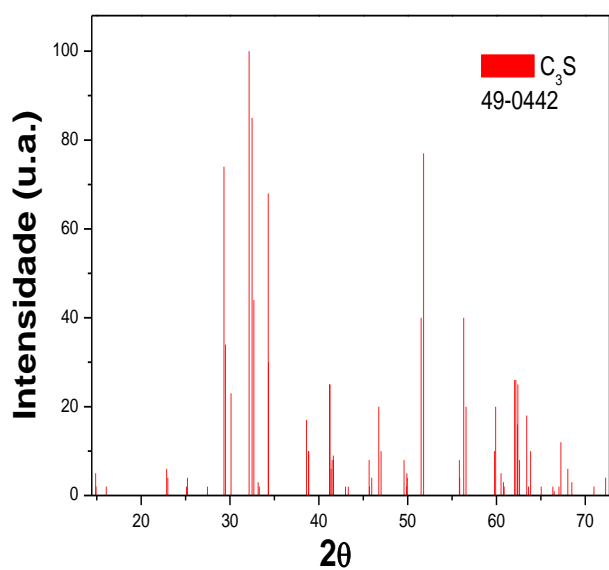


Figura A.1- Padrão cristalográfica do C₃S. Ficha cristalográfica: 49-0442.

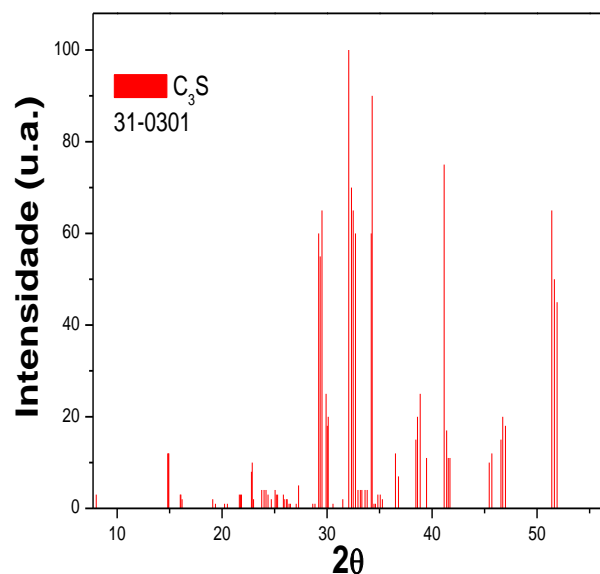


Figura A.2- Padrão cristalográfica do C₃S. Ficha cristalográfica: 31-0301.

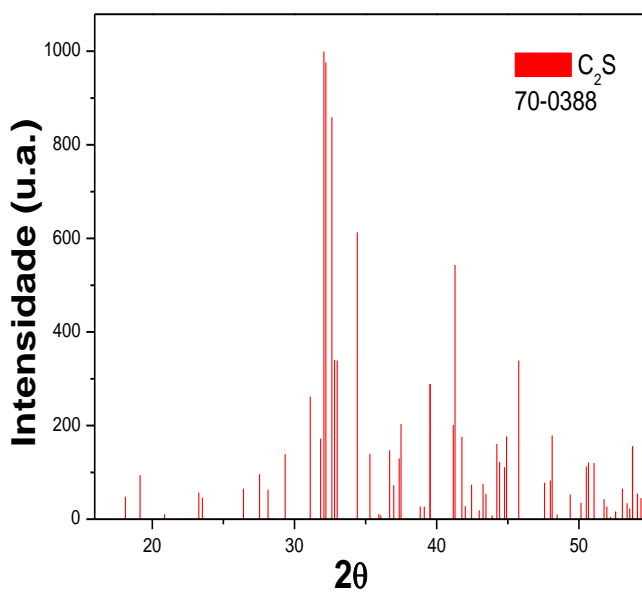


Figura A.3- Padrão cristalográfica do C₂S. Ficha cristalográfica: 70-0388.

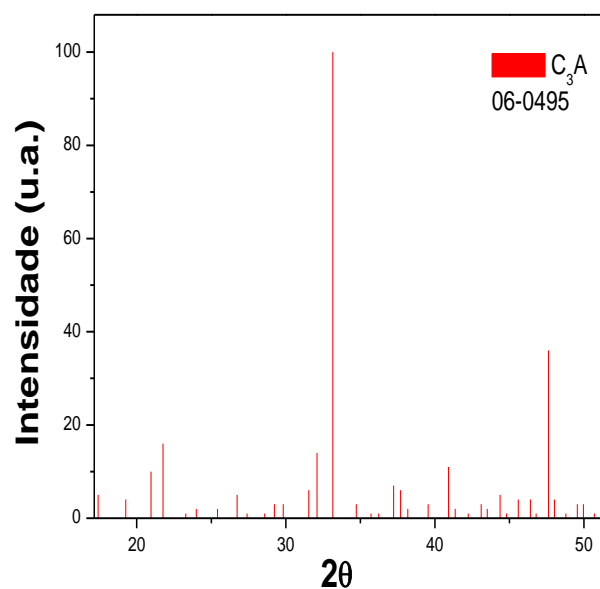


Figura A.4- Padrão cristalográfica do C₃A. Ficha cristalográfica: 06-0695.

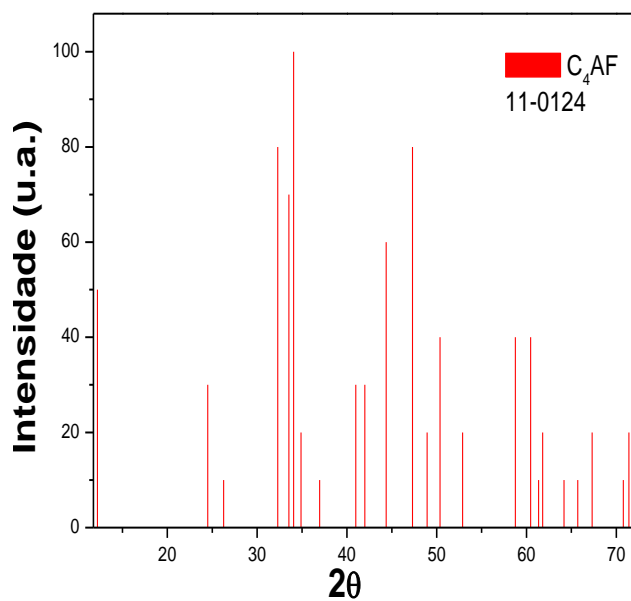


Figura A.5- Padrão cristalográfica do C₄AF. Ficha cristalográfica: 11-0124.

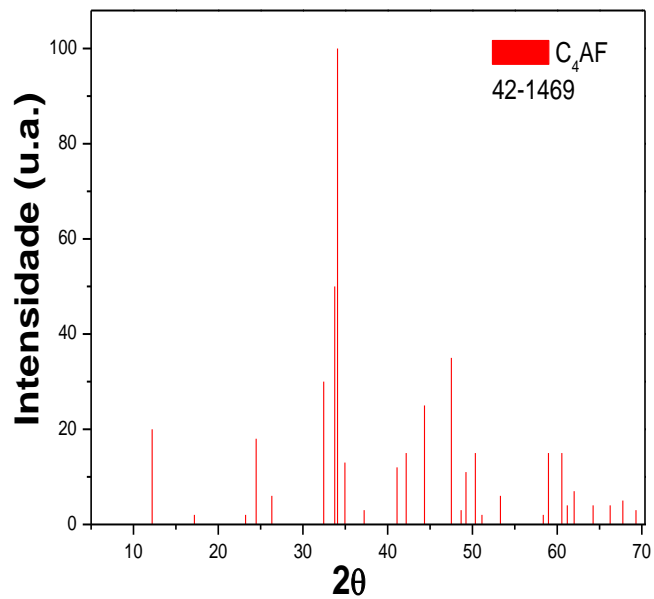


Figura A.6- Padrão cristalográfica do C₄AF. Ficha cristalográfica: 42-1469.

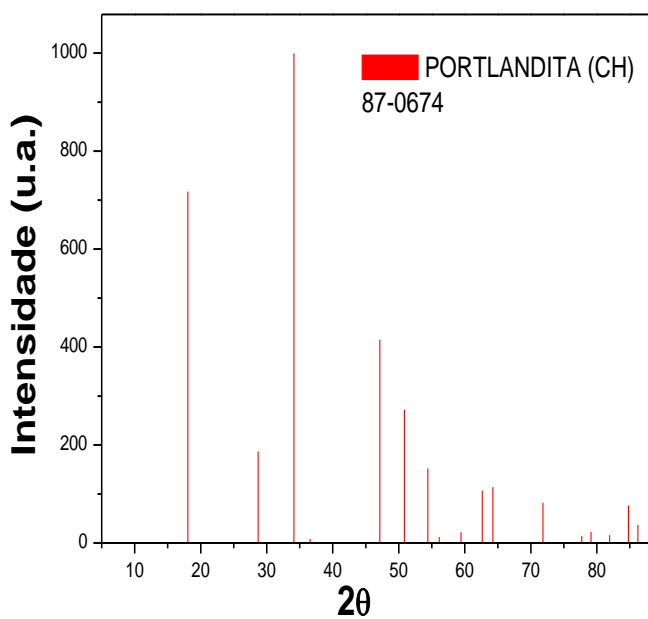


Figura A.7- Padrão cristalográfica da Portlandita (CH). Ficha cristalográfica: 87-0674.

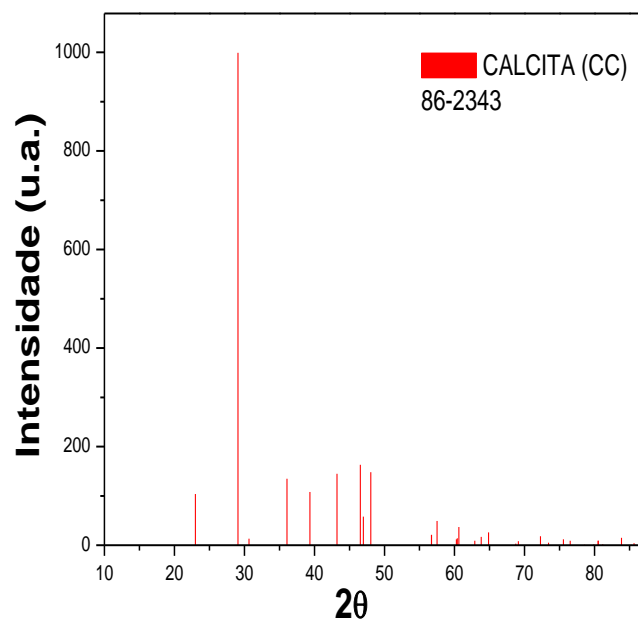


Figura A.8- Padrão cristalográfica da calcita (CC). Ficha cristalográfica: 86-2343.

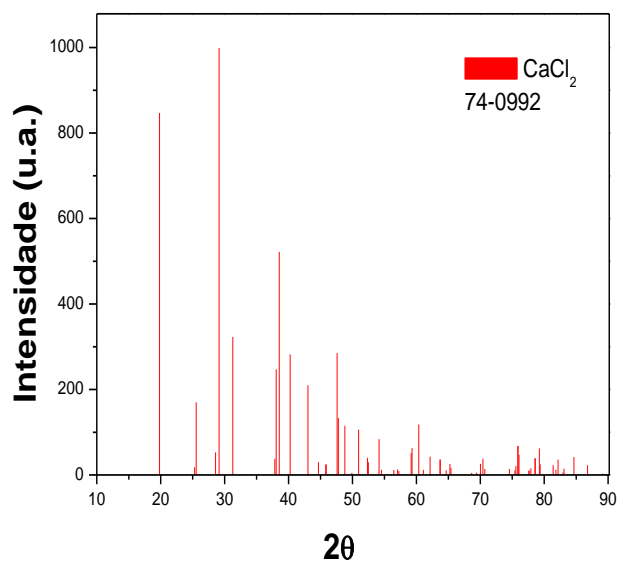


Figura A.9- Padrão cristalográfica do CaCl_2 . Ficha cristalográfica: 74-0992.

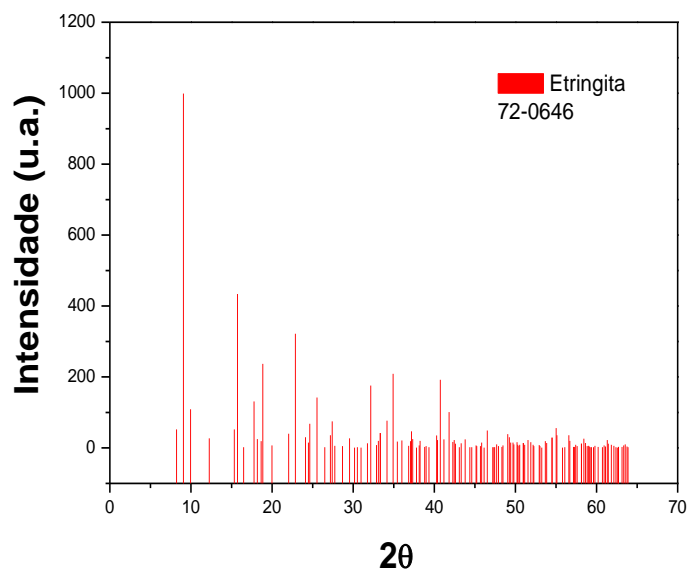


Figura A.6- Padrão cristalográfica do Etringita. Ficha cristalográfica: 72-0646.

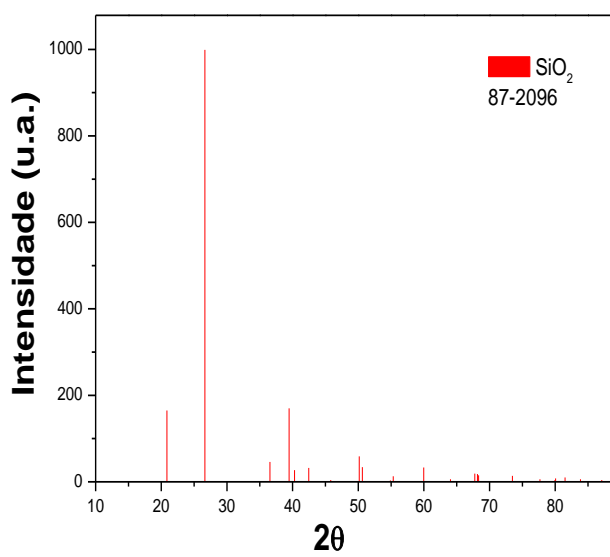


Figura A.7- Padrão cristalográfica do SiO_2 . Ficha cristalográfica: 87-2096.

Apêndice B

Gráficos da modelagem linear do processo de hidratação das pastas de cimento.

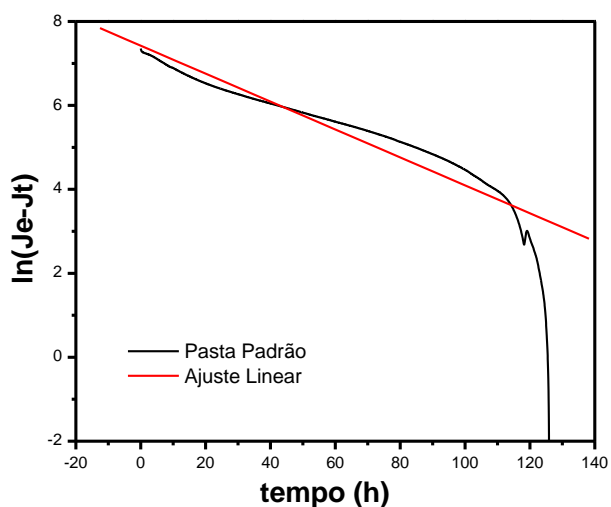


Figura B.1- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para o processo de hidratação da pasta padrão.

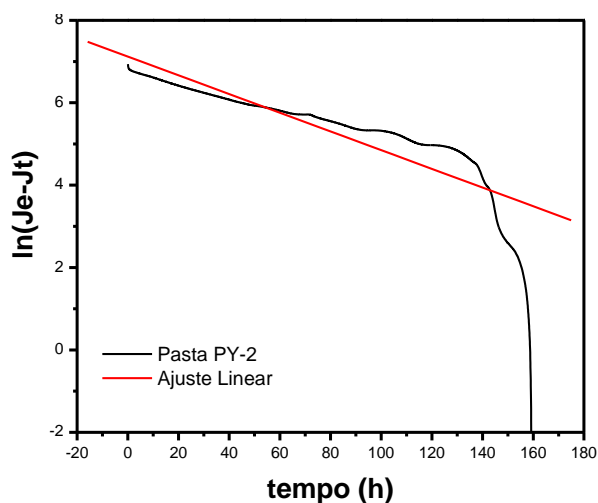


Figura B.2- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para o processo de hidratação da pasta PY-2.

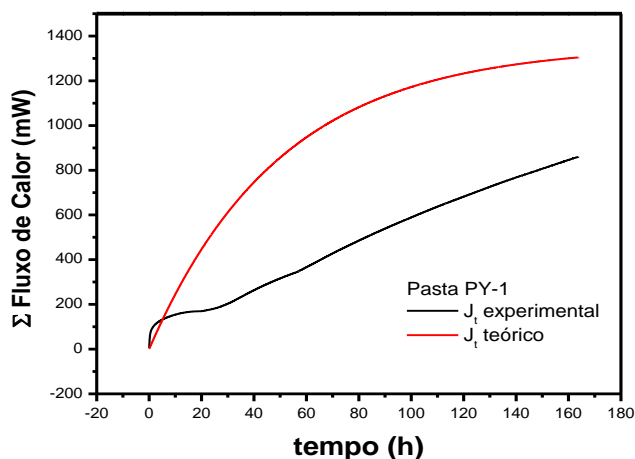


Figura B.3- Confrontação entre os valores experimentais (pretos) e calculados (vermelho) do modelo pseudo-primeira ordem para o processo de hidratação da pasta PY-1.

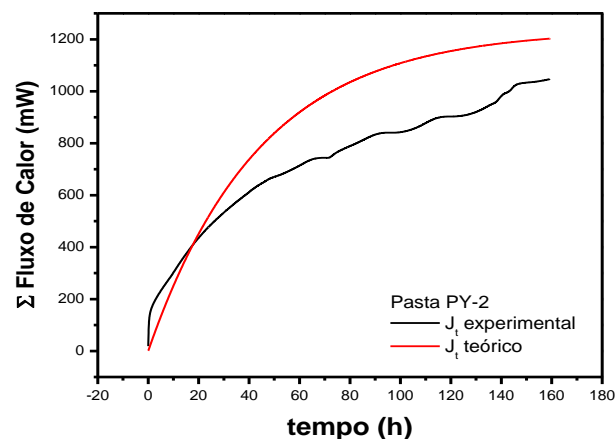


Figura B.4- Confrontação entre os valores experimentais (pretos) e calculados (vermelho) do modelo pseudo-primeira ordem para o processo de hidratação da pasta PY-2.

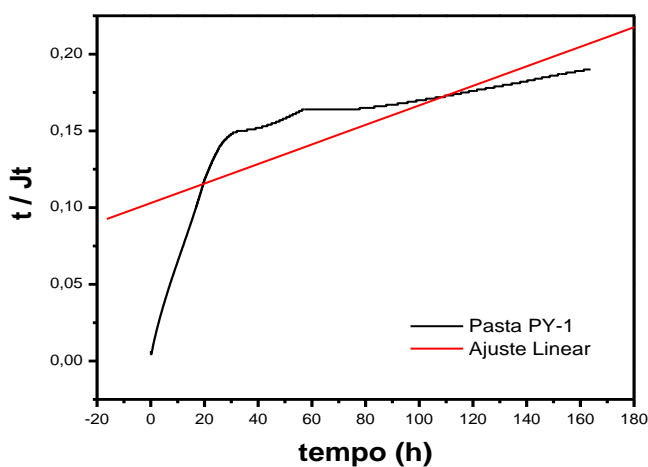


Figura B.5- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para o processo de hidratação da pasta PY-1.

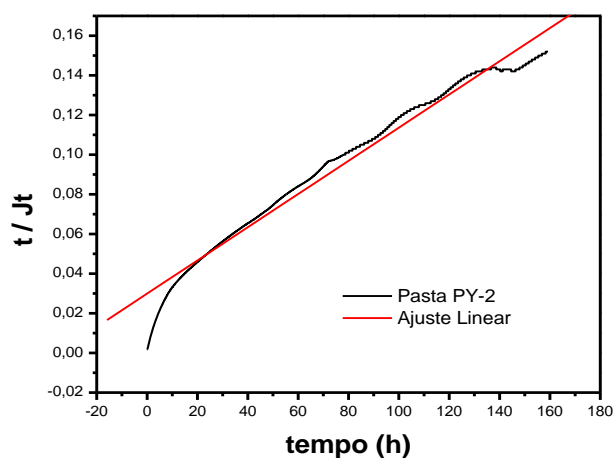


Figura B.6- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para o processo de hidratação da pasta PY-2.

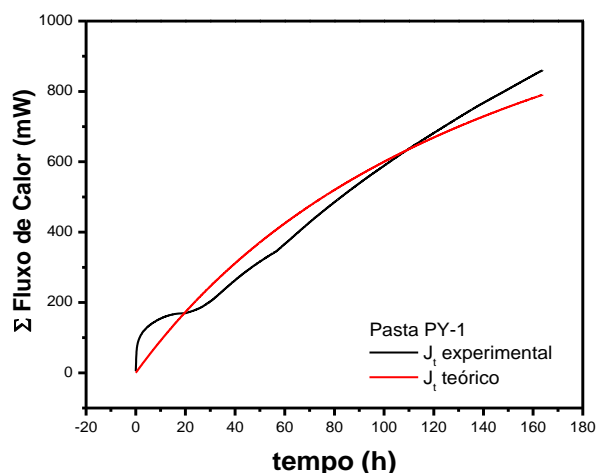


Figura B.7- Confrontação entre os valores experimentais (pretos) e calculados (vermelho) do modelo pseudo-segunda ordem para o processo de hidratação da PY-1.

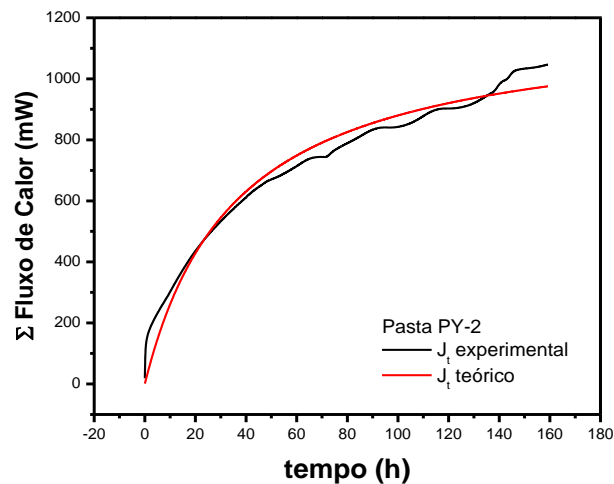


Figura B.8- Confrontação entre os valores experimentais (pretos) e calculados (vermelho) do modelo pseudo-segunda ordem para o processo de hidratação da pasta PY-2.

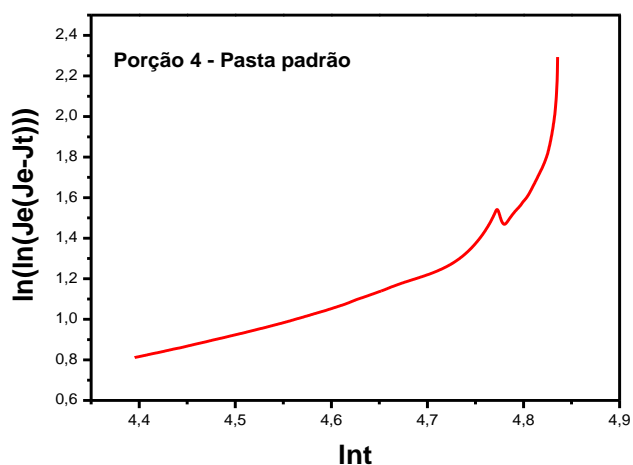


Figura B.9- Curva da última porção do gráfico linearizado do modelo de Avrami para o processo de hidratação da pasta padrão.

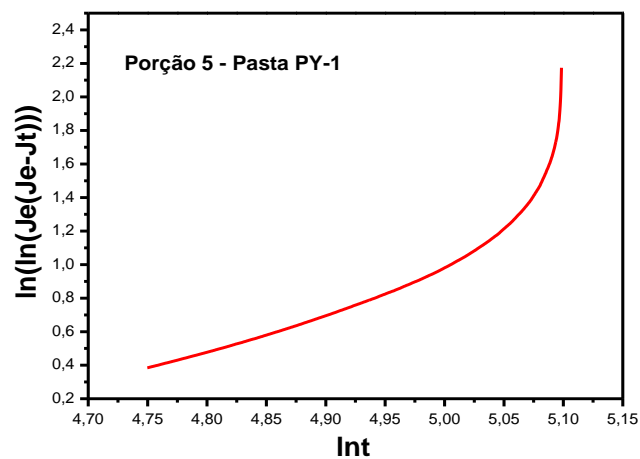


Figura B.10- Curva da última porção do gráfico linearizado do modelo de Avrami para o processo de hidratação da pasta PY-1.

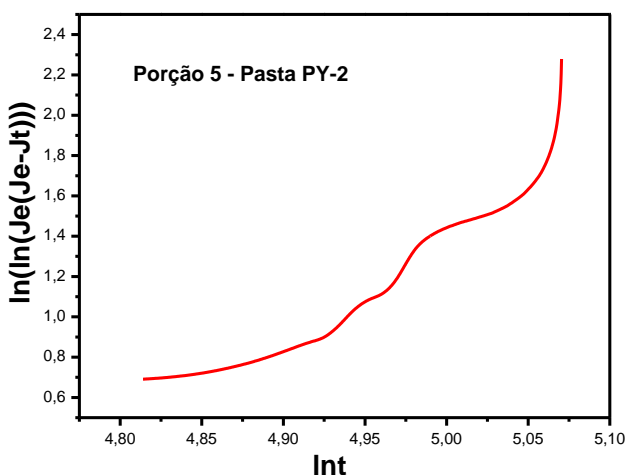


Figura B.11- Curva da última porção do gráfico linearizado do modelo de Avrami para o processo de hidratação da pasta PY-2.

Apêndice C

Curvas referentes a quantidade de ácido adsorvido (Q_t) pelas pastas de cimento padrão, GY, PY-1 e PY-2, em função do tempo de contato, nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C.

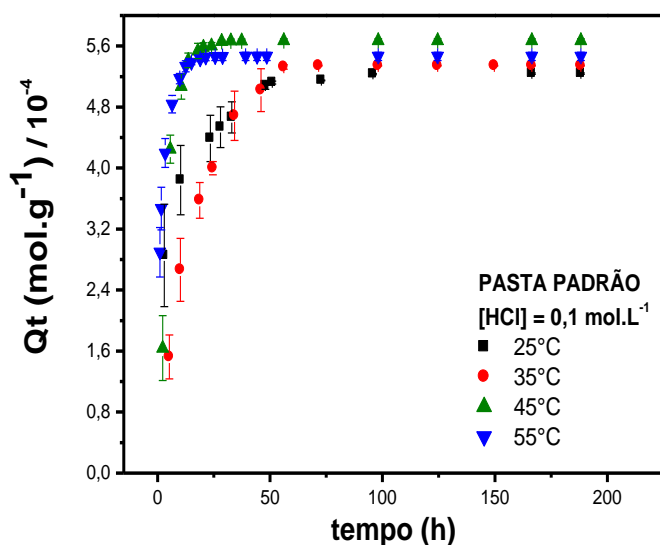


Figura C.1- Quantidade de ácido adsorvida pela pasta padrão, em função do tempo de contato e da temperatura, numa concentração inicial de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

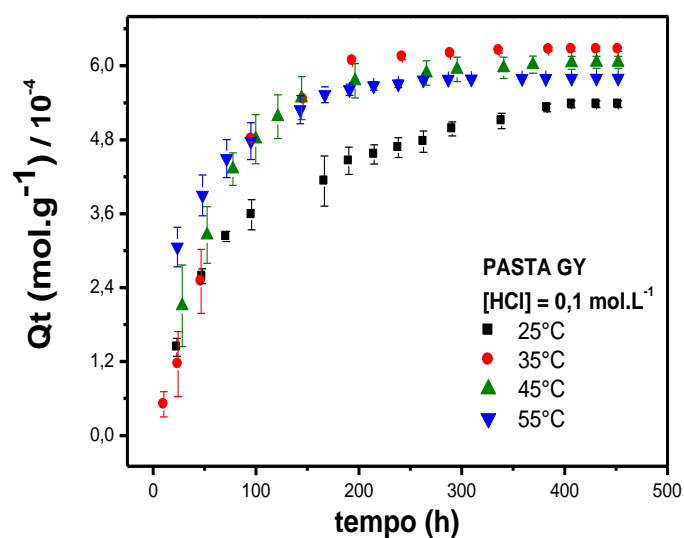


Figura C.2- Quantidade de ácido adsorvida pela pasta GY, em função do tempo de contato e da temperatura, numa concentração inicial de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

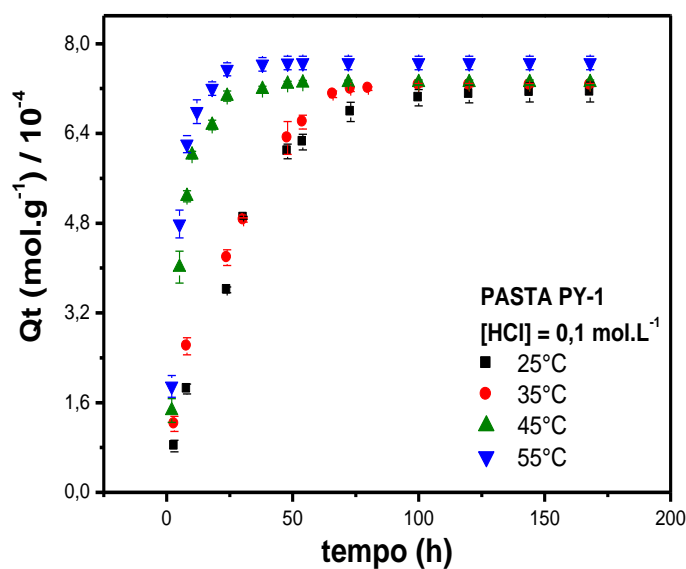


Figura C.3- Quantidade de ácido adsorvida pela pasta PY-1, em função do tempo de contato e da temperatura, numa concentração inicial de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

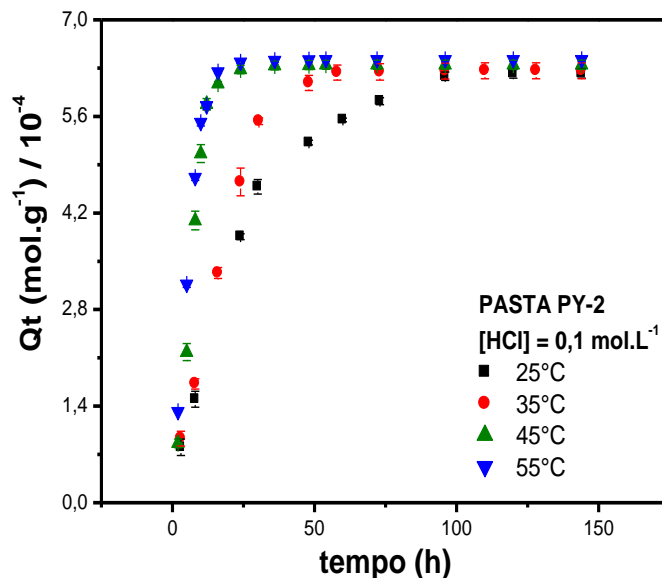


Figura C.4- Quantidade de ácido adsorvida pela pasta PY-2, em função do tempo de contato e da temperatura, numa concentração inicial de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

Apêndice D

Linearizações dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo de Avrami e o de difusão Intrapartícula, para o processo de interação das pastas com o HCl 0,1 mol.L⁻¹ em diferentes temperaturas.

APÊNDICE D.1

Pseudo-Primeira Ordem

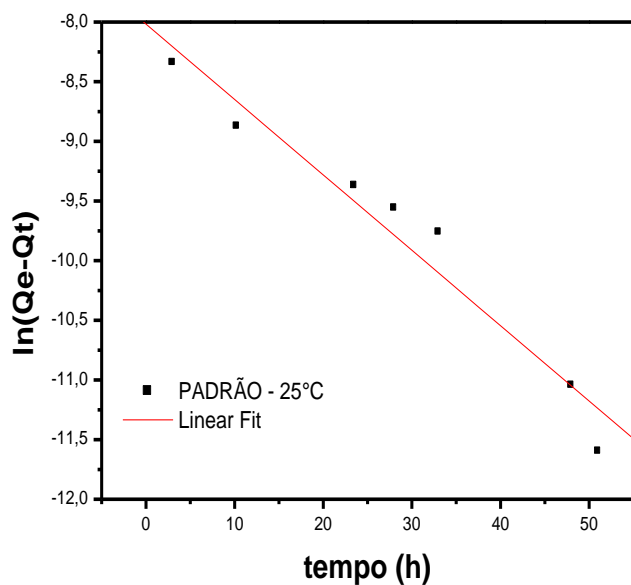


Figura D.1.1- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta padrão, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 25°C .

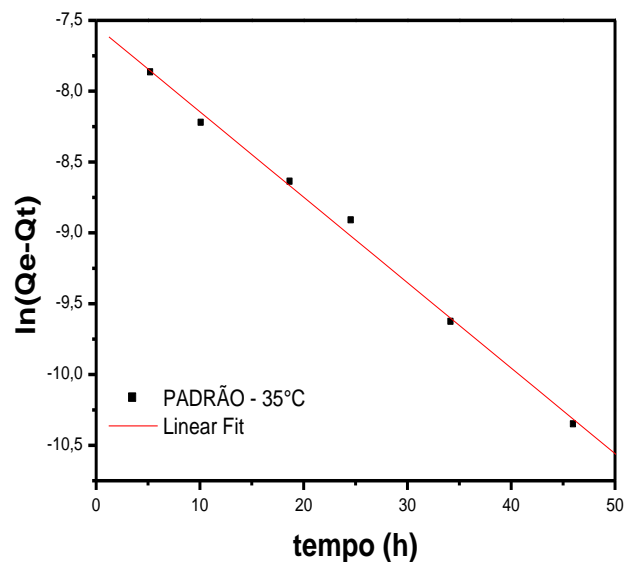


Figura D.1.2- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta padrão, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 35°C .

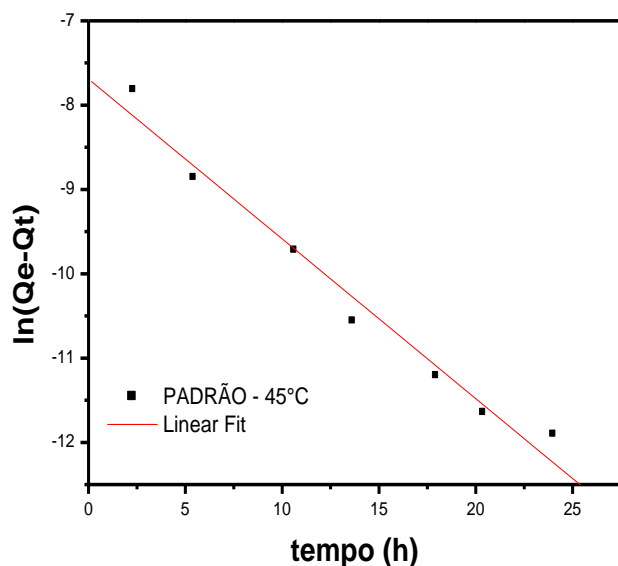


Figura D.1.3- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta padrão, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 45°C .

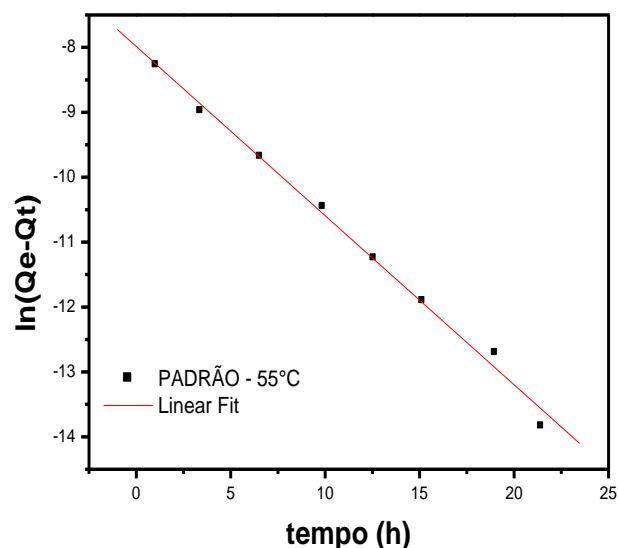


Figura D.1.4- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta padrão, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 55°C .

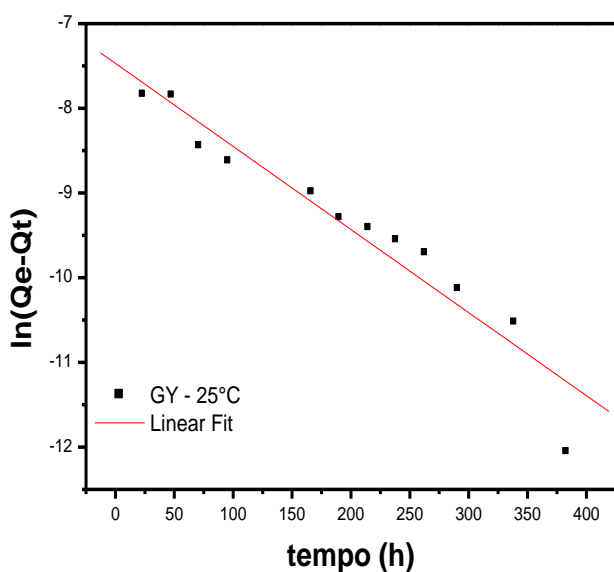


Figura D.1.5- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta GY, numa concentração de HCl 0,1 mol.L⁻¹, na temperatura de 25°C.

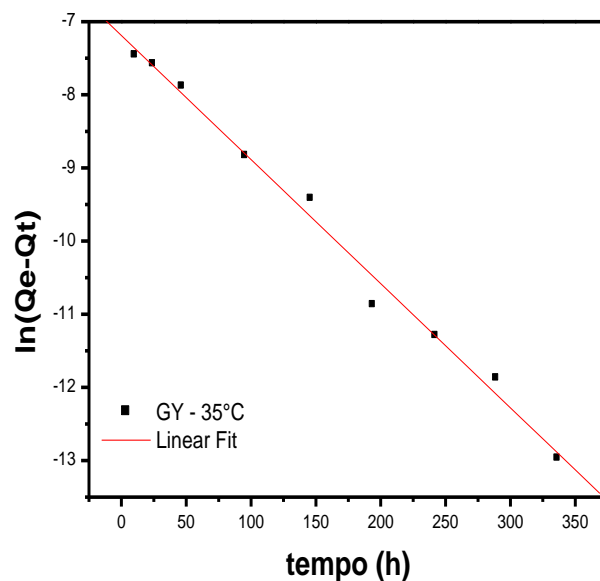


Figura D.1.6- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta GY, numa concentração de HCl 0,1 mol.L⁻¹, na temperatura de 35°C.

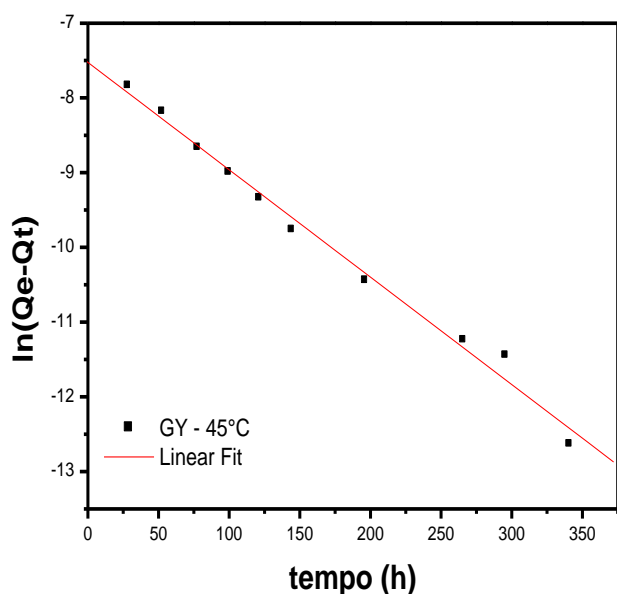


Figura D.1.7- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta GY, numa concentração de HCl 0,1 mol.L⁻¹, na temperatura de 45°C.

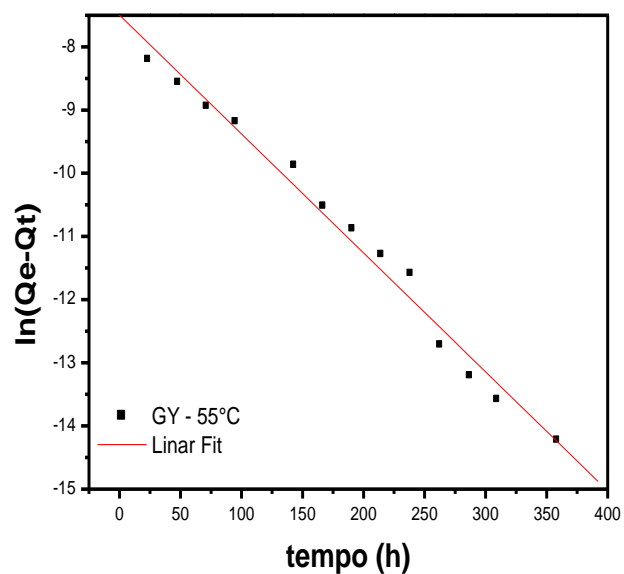


Figura D.1.8- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta GY, numa concentração de HCl 0,1 mol.L⁻¹, na temperatura de 55°C.

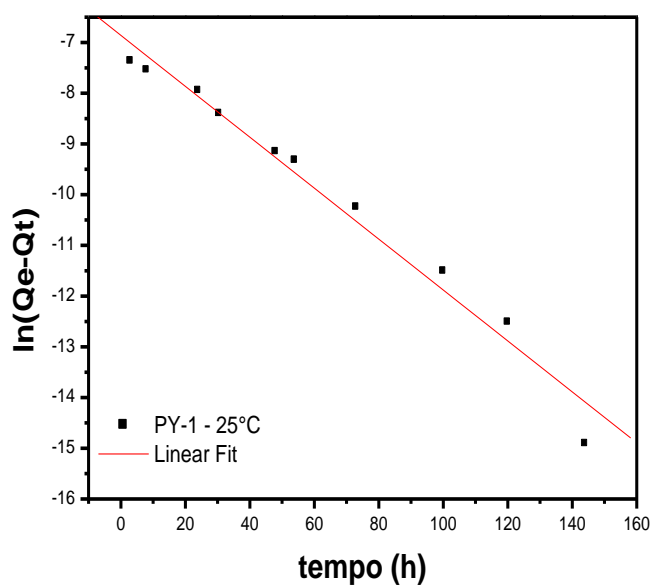


Figura D.1.9- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta PY-1, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 25°C .

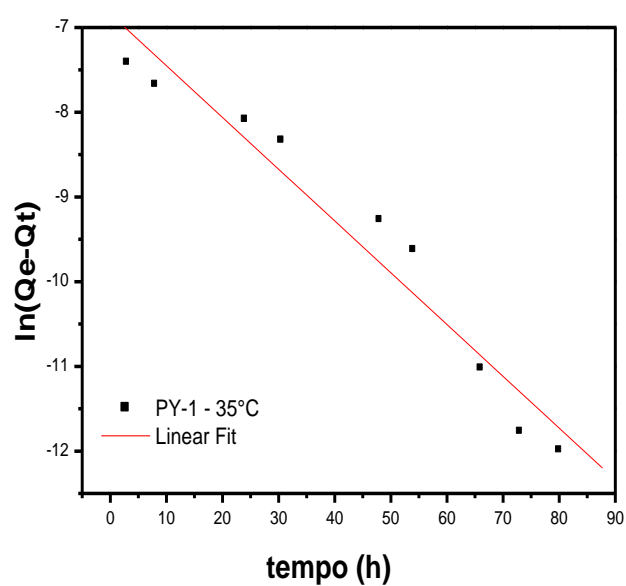


Figura D.1.10- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta PY-1, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 35°C .

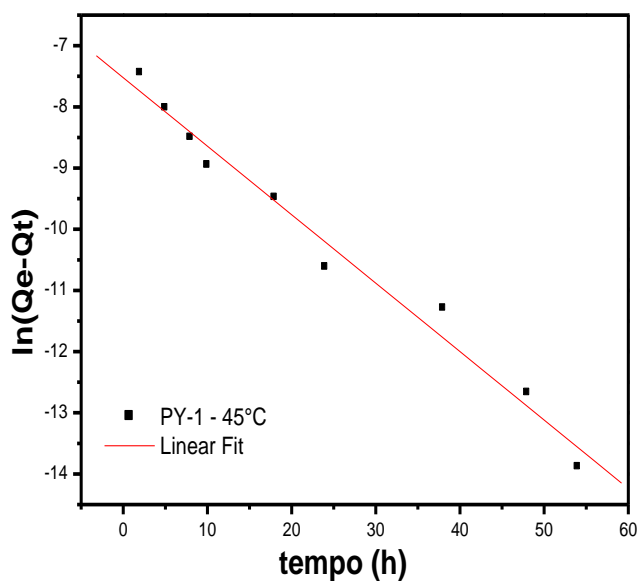


Figura D.1.11- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta PY-1, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 45°C .

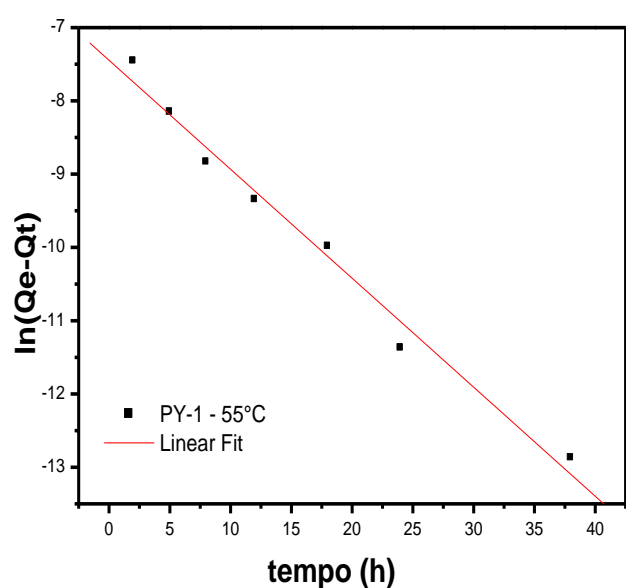


Figura D.1.12- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta PY-1, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 55°C .

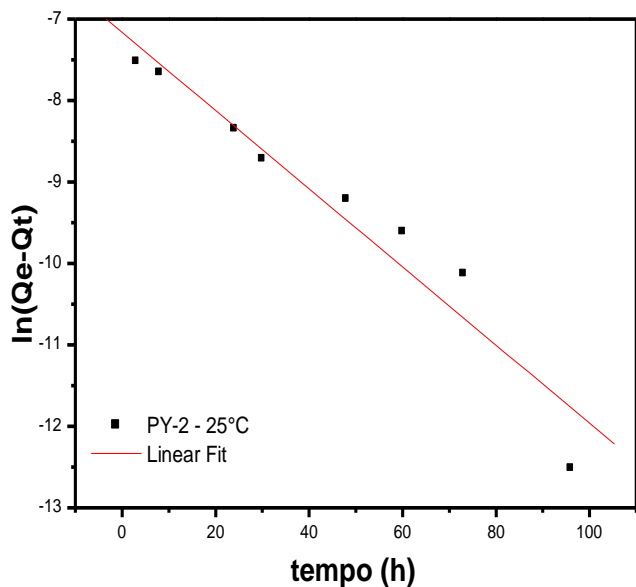


Figura D.1.13- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta PY-2, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 25°C .

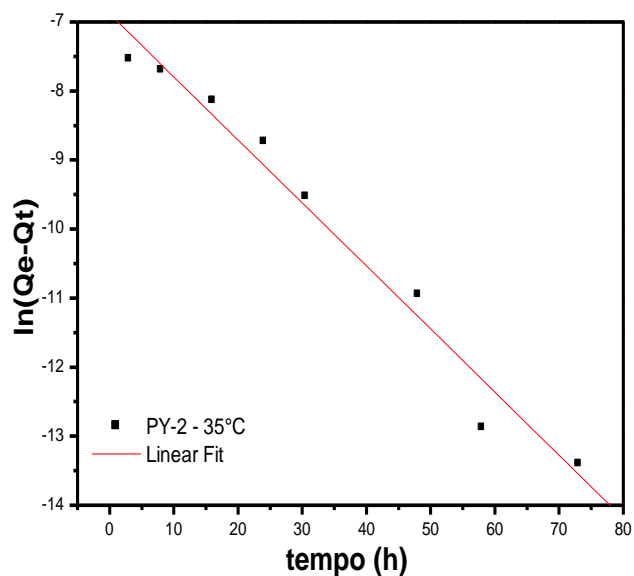


Figura D.1.14- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta PY-2, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 35°C .

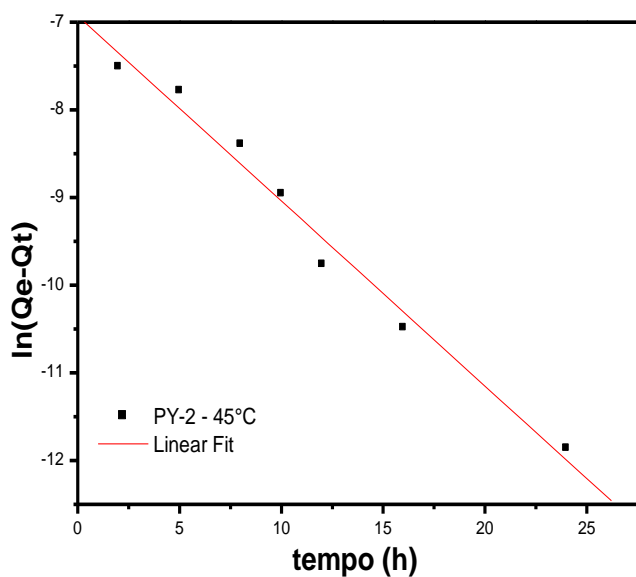


Figura D.1.15- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta PY-2, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 45°C .

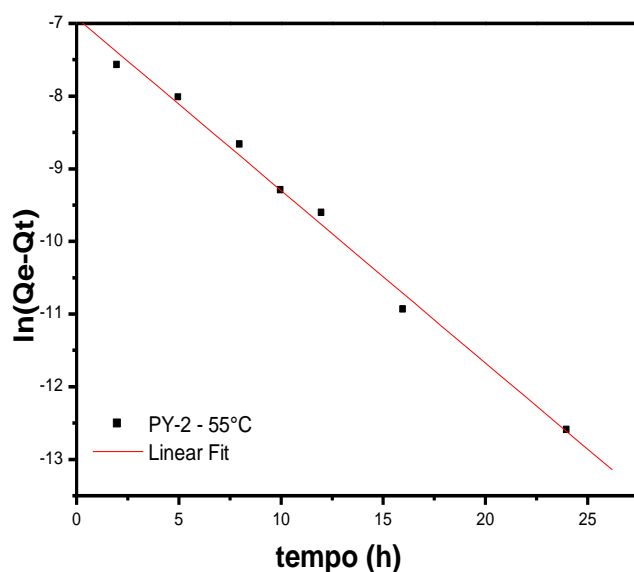


Figura D.1.16- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para a pasta PY-2, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 55°C .

APÊNDICE D.2

Pseudo-Segunda Ordem

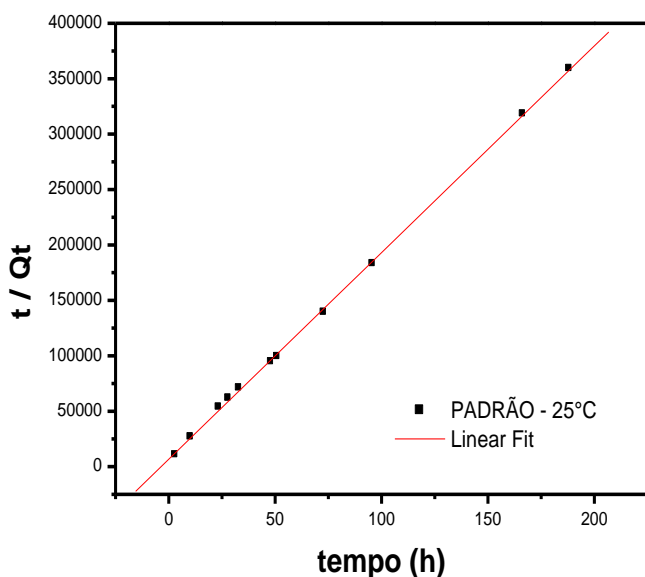


Figura D.2.1- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta PADRÃO, numa concentração de HCl 0,1 mol.L⁻¹, na temperatura de 25°C.

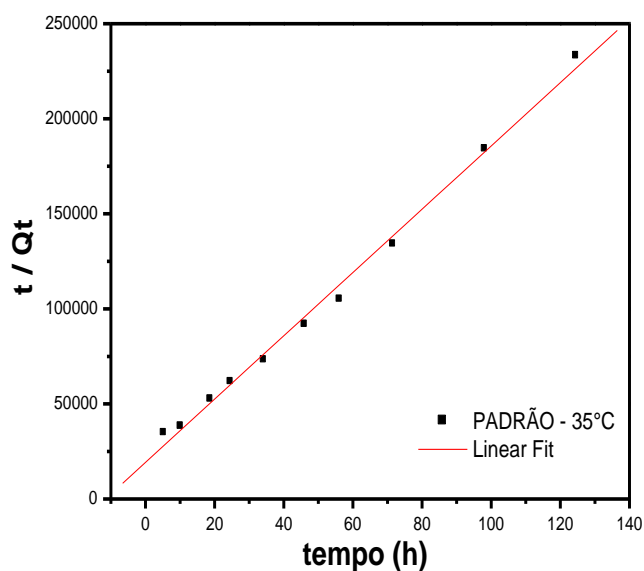


Figura D.2.2- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta PADRÃO, numa concentração de HCl 0,1 mol.L⁻¹, na temperatura de 35°C.

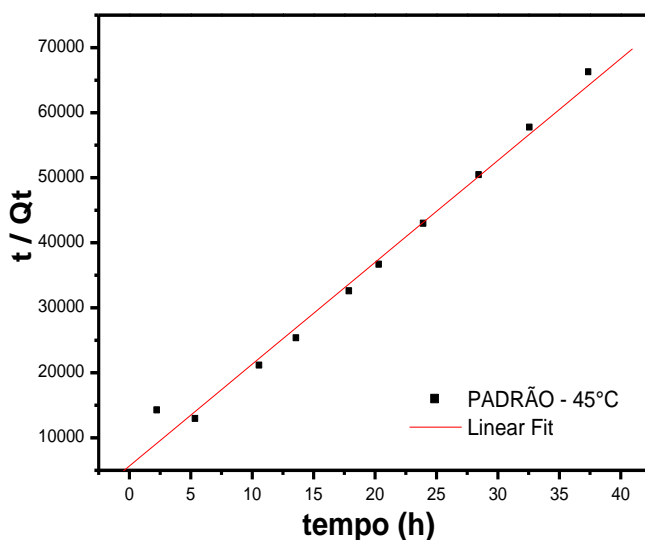


Figura D.2.3- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta PADRÃO, numa concentração de HCl 0,1 mol.L⁻¹, na temperatura de 45°C.

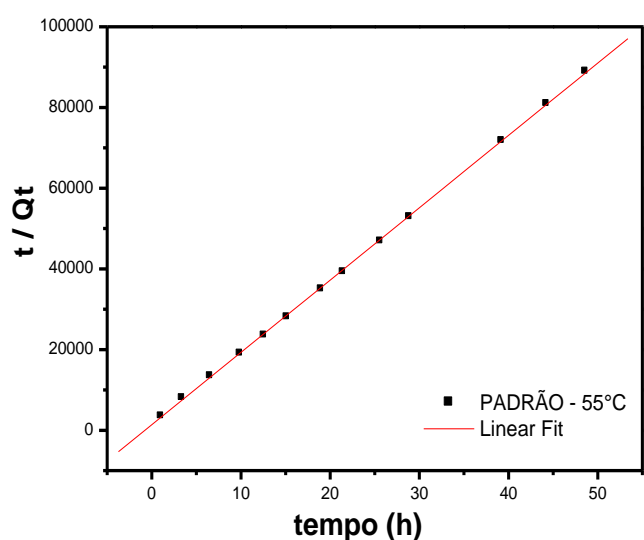


Figura D.2.4- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta PADRÃO, numa concentração de HCl 0,1 mol.L⁻¹, na temperatura de 55°C.

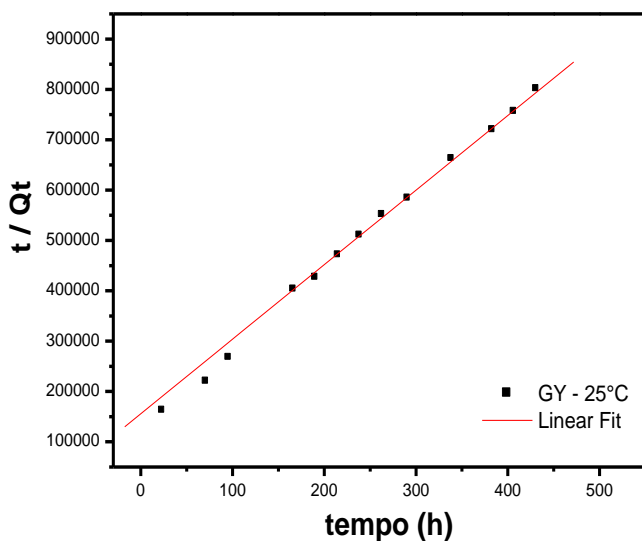


Figura D.2.5- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta GY, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 25°C .

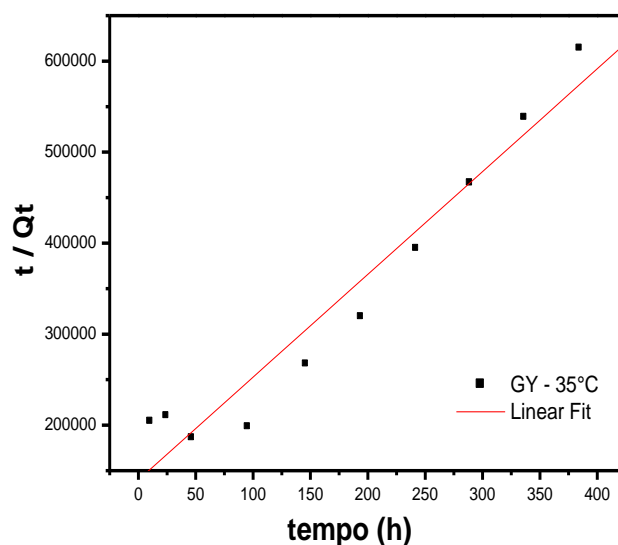


Figura D.2.6- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta GY, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 35°C .

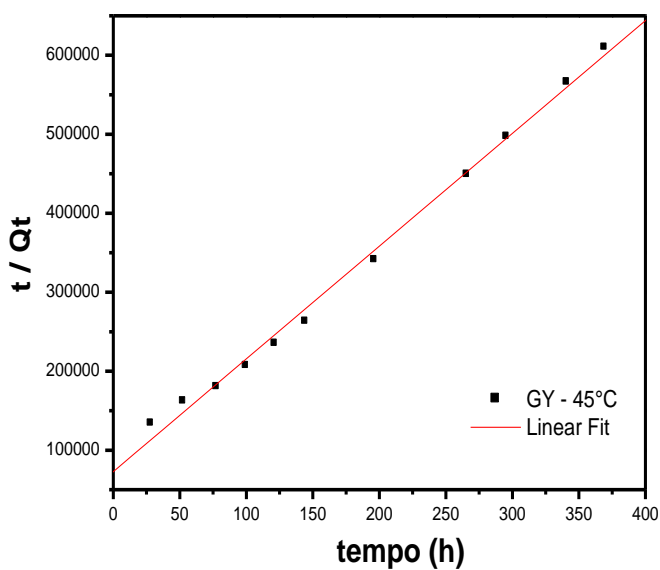


Figura D.2.7- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta GY, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 55°C .

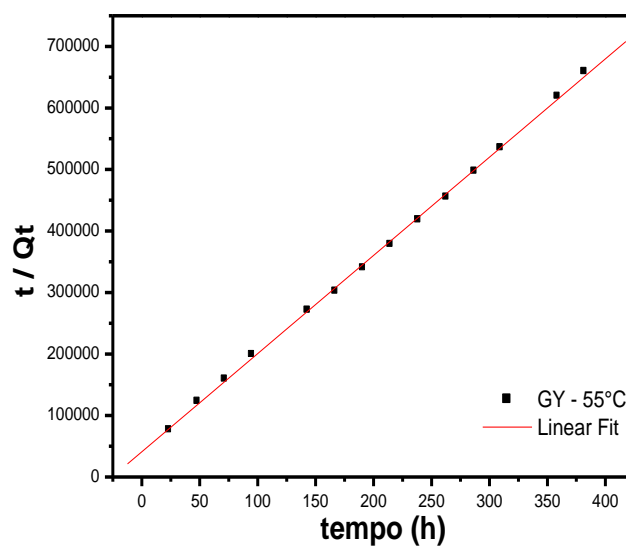


Figura D.2.8- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta GY, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 55°C .

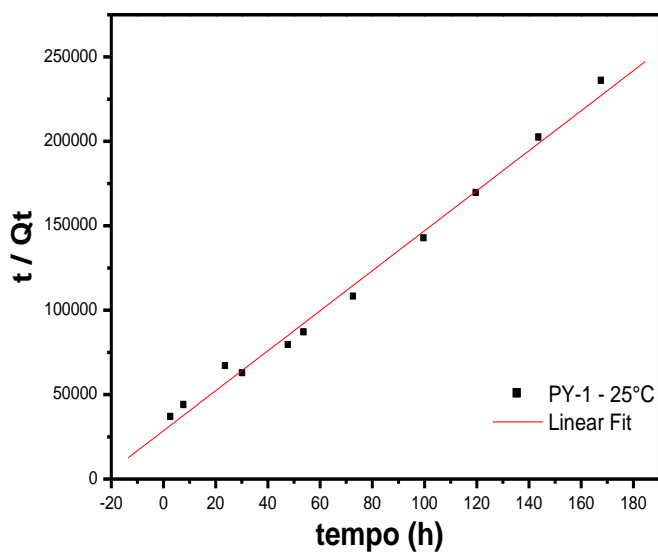


Figura D.2.9- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta PY-1, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 25°C .

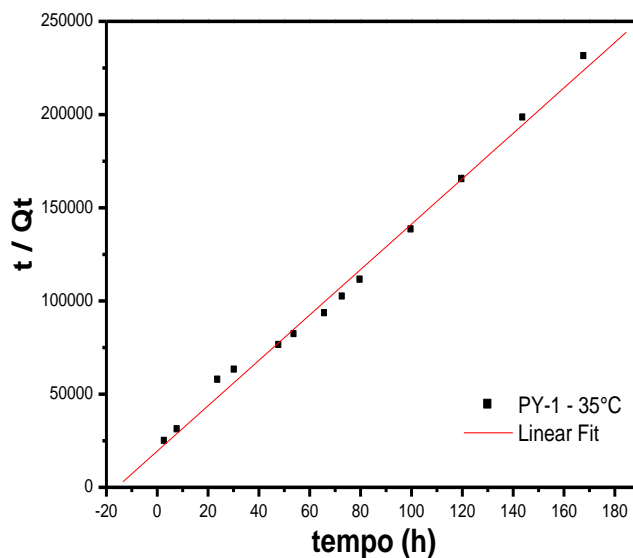


Figura D.2.10- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta PY-1, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 35°C .

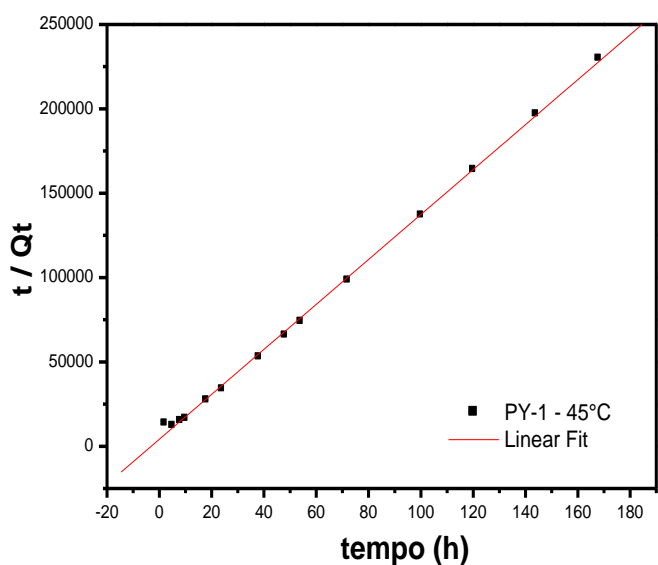


Figura D.2.11- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta PY-1, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 45°C .

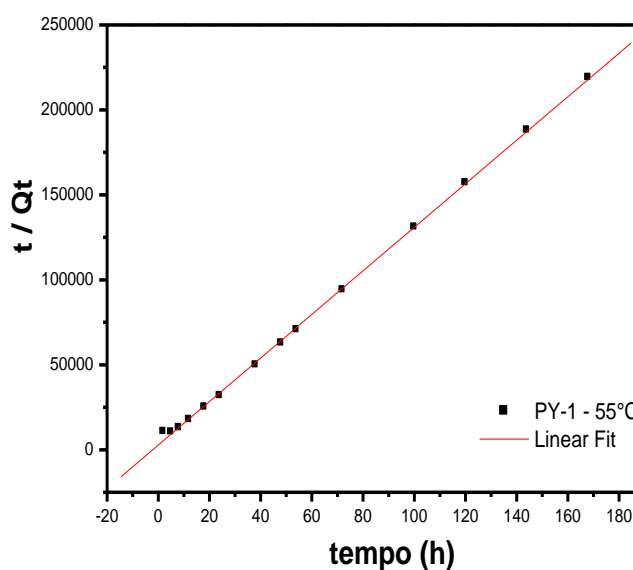


Figura D.2.12- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta PY-1, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 55°C .

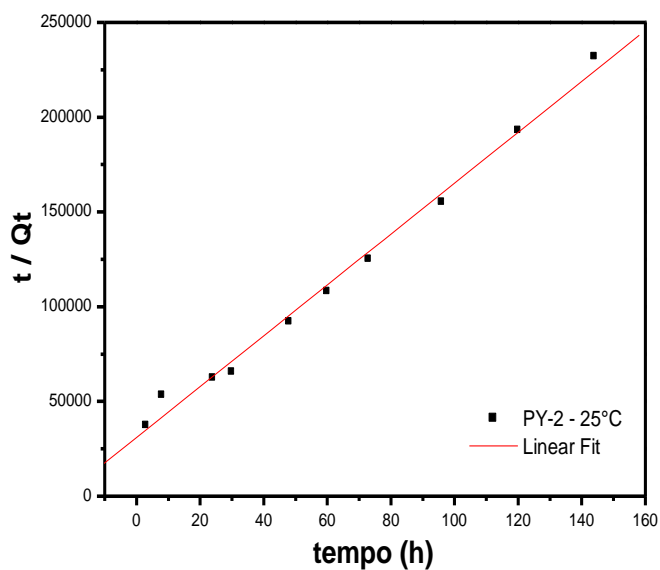


Figura D.2.13- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta PY-2, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 25°C .

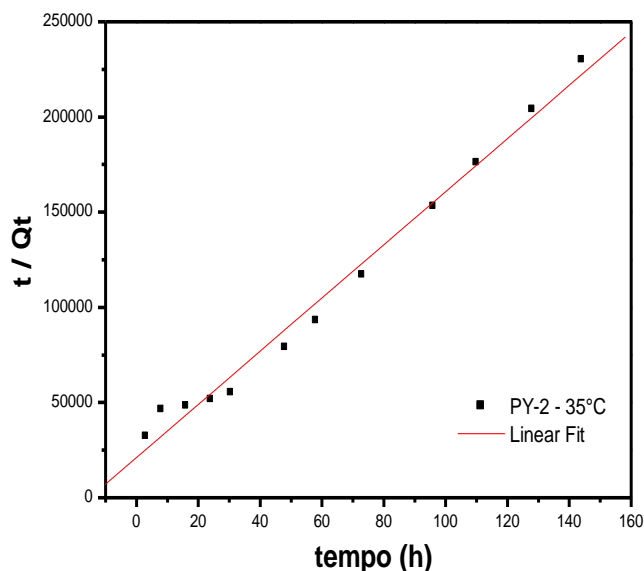


Figura D.2.14- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta PY-2, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 35°C .

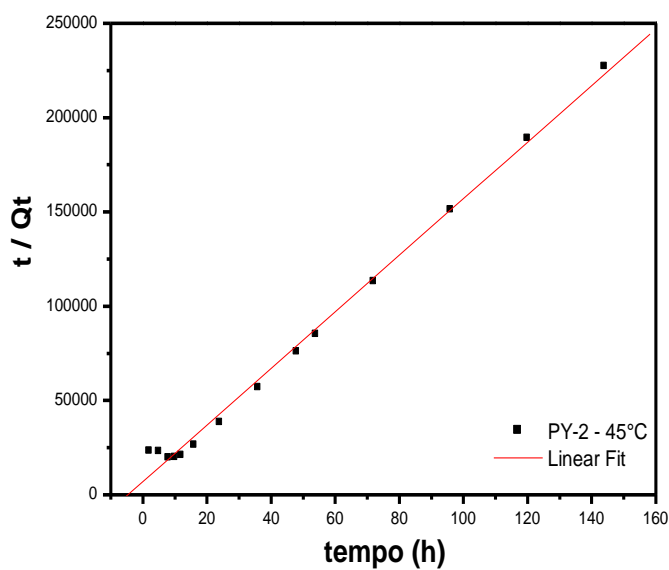


Figura D.2.15- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta PY-2, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 45°C .

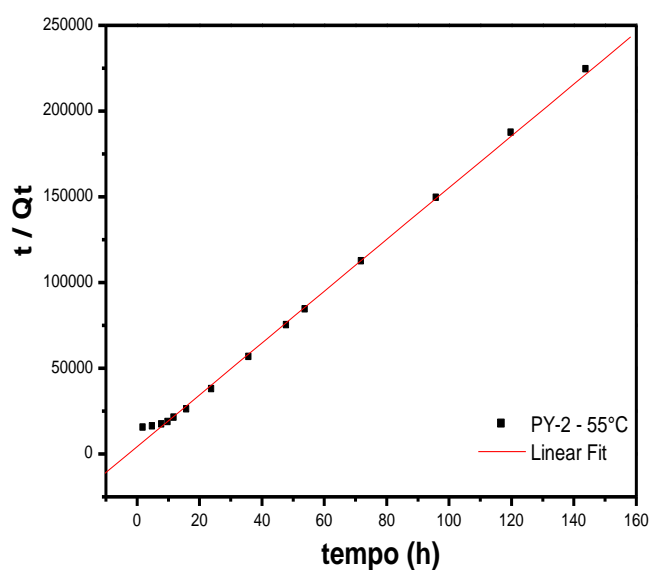


Figura D.2.16- Representação gráfica da linearização do modelo de pseudo-segunda ordem para a pasta PY-2, numa concentração de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na temperatura de 55°C .

APÊNDICE D.3

Modelo cinético de Avrami

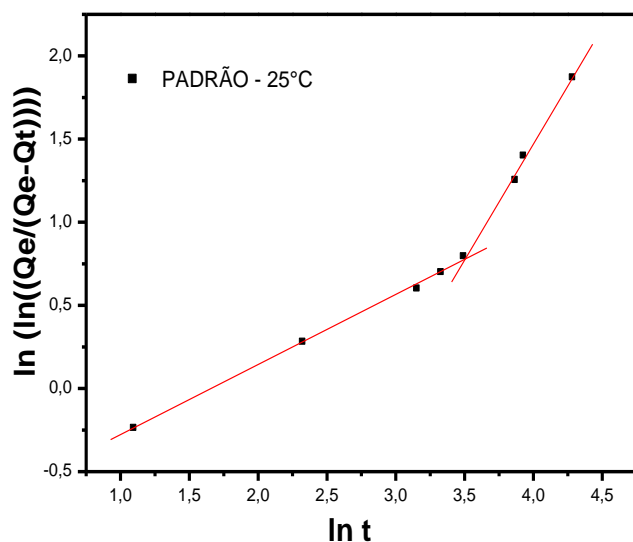


Figura D.3.1 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta padrão na temperatura de 25°C.

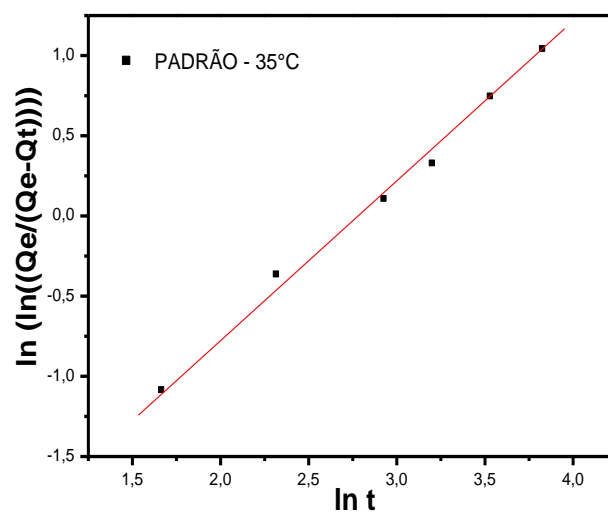


Figura D.3.2 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta padrão na temperatura de 35°C.

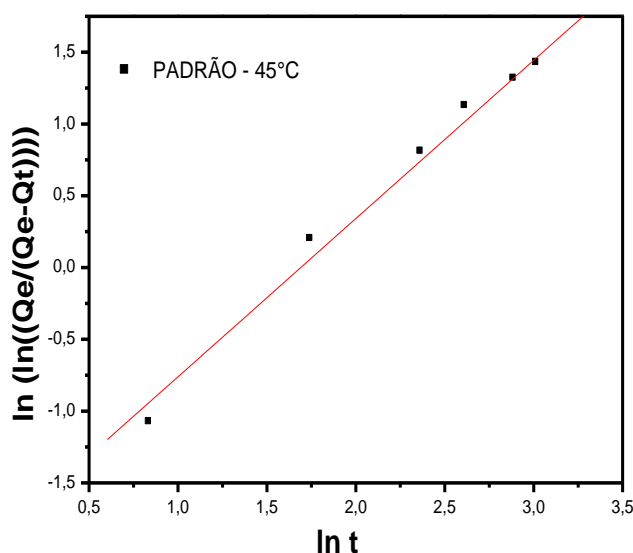


Figura D.3.3 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta padrão na temperatura de 45°C.

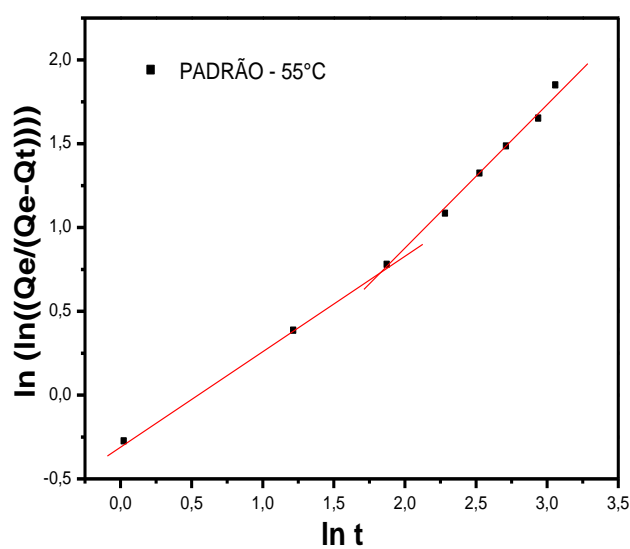


Figura D.3.4 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta padrão na temperatura de 55°C.

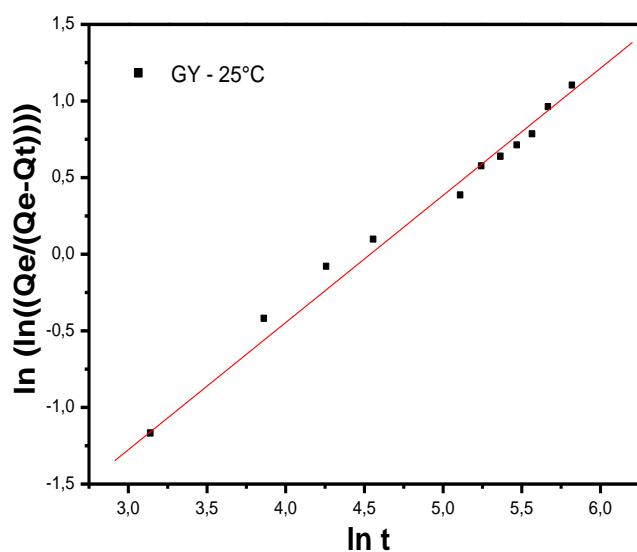


Figura D.3.5 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta GY na temperatura de 25°C.

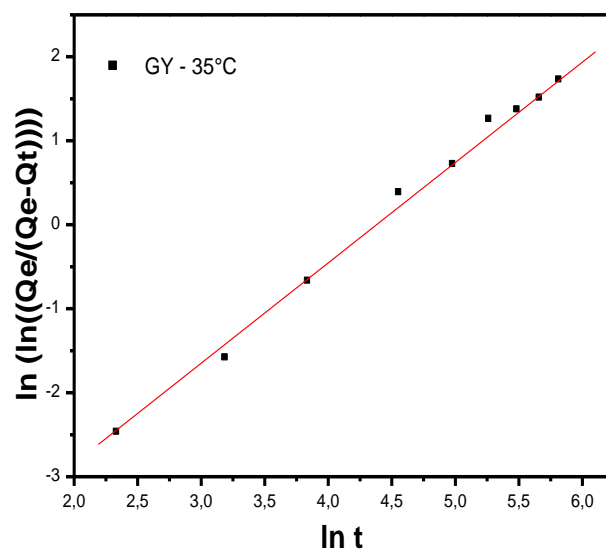


Figura D.3.6 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta GY na temperatura de 35°C.

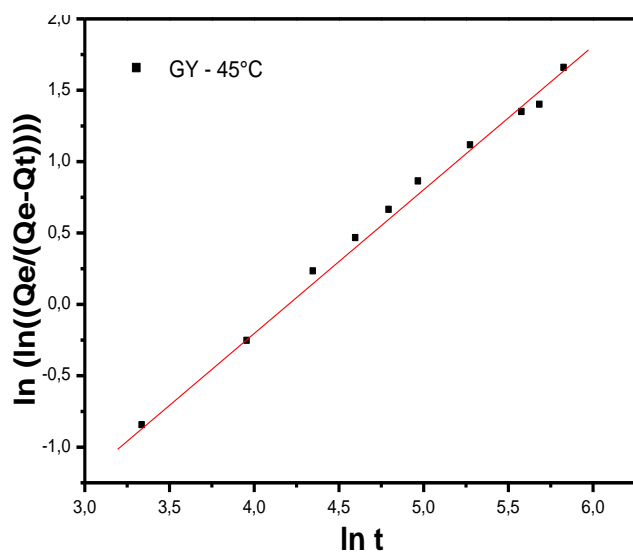


Figura D.3.7 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta GY na temperatura de 45°C.

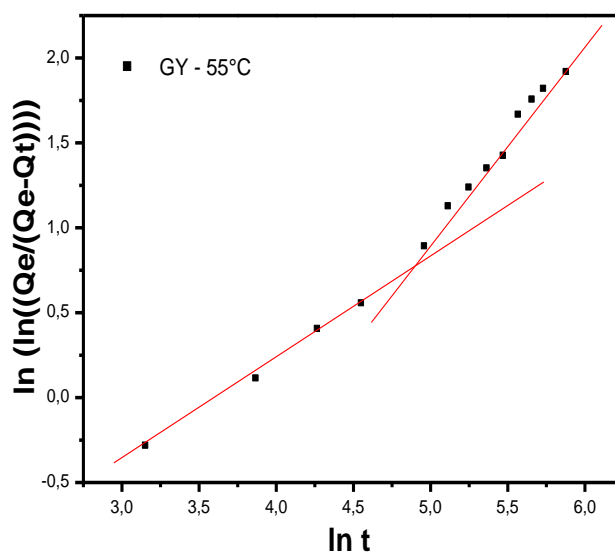


Figura D.3.8 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta GY na temperatura de 55°C.

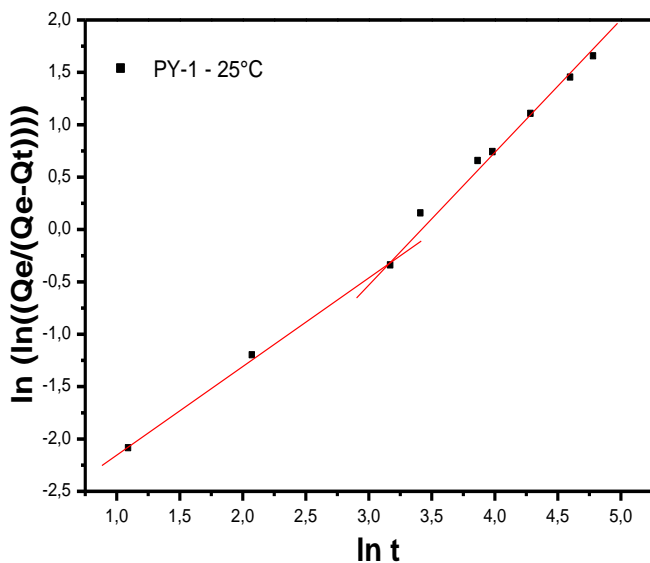


Figura D.3.9 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta PY-1 na temperatura de 25°C.

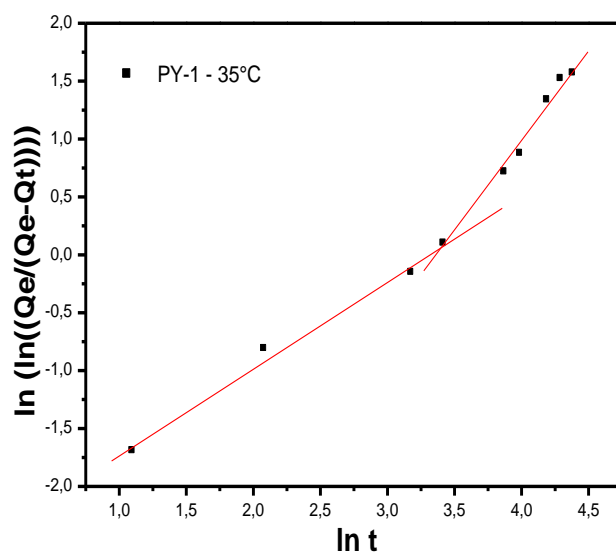


Figura D.3.10 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta PY-1 na temperatura de 35°C.

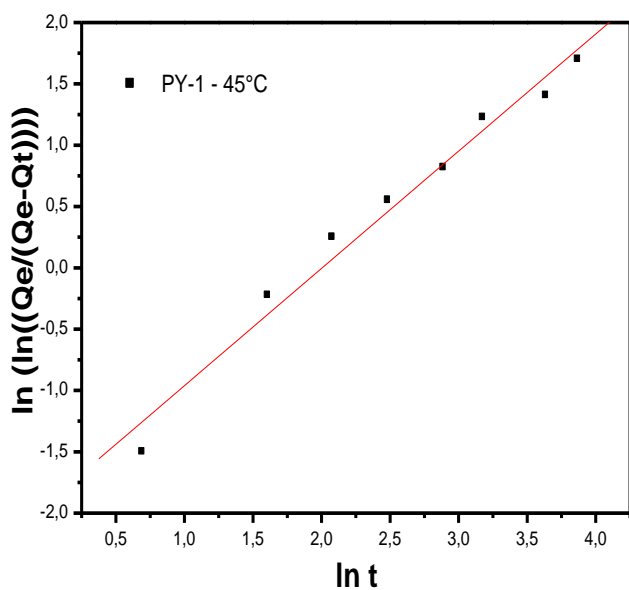


Figura D.3.11 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta PY-1 na temperatura de 45°C.

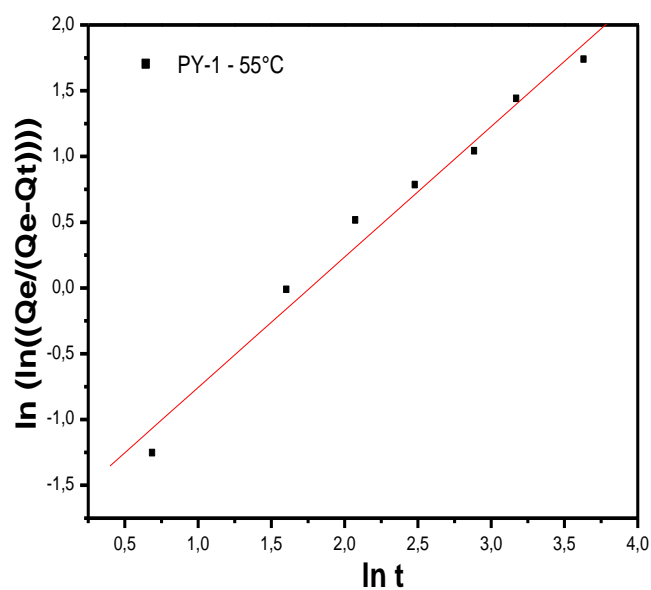


Figura D.3.12 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta PY-1 na temperatura de 55°C.

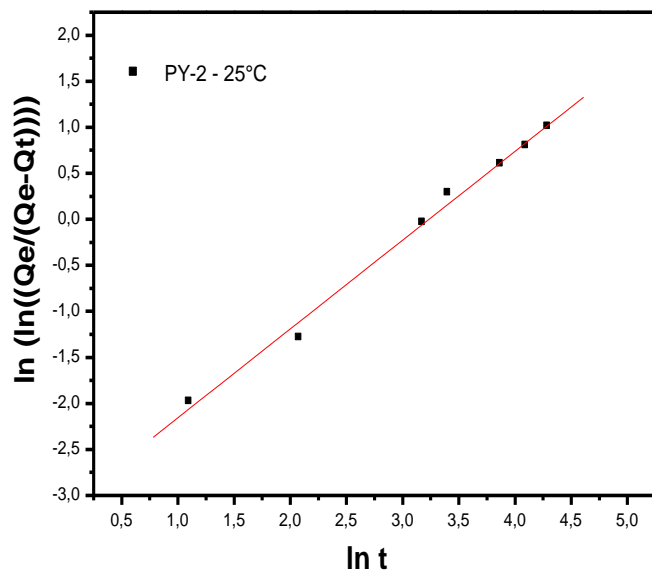


Figura D.3.13 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta PY-2 na temperatura de 25°C.

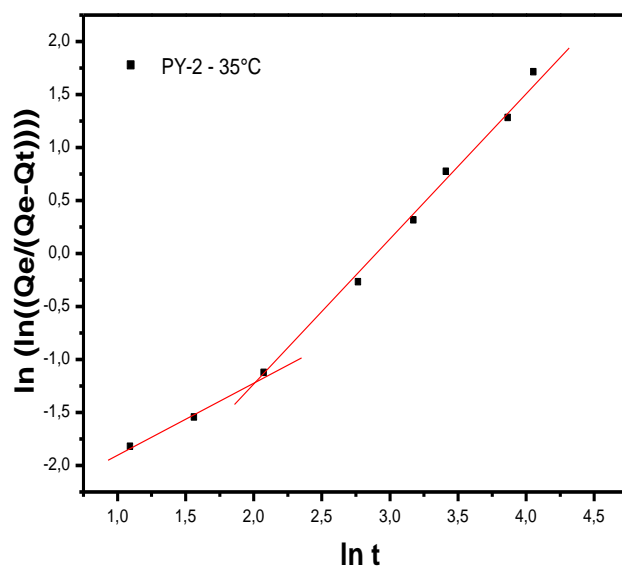


Figura D.3.14 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta PY-2 na temperatura de 35°C.

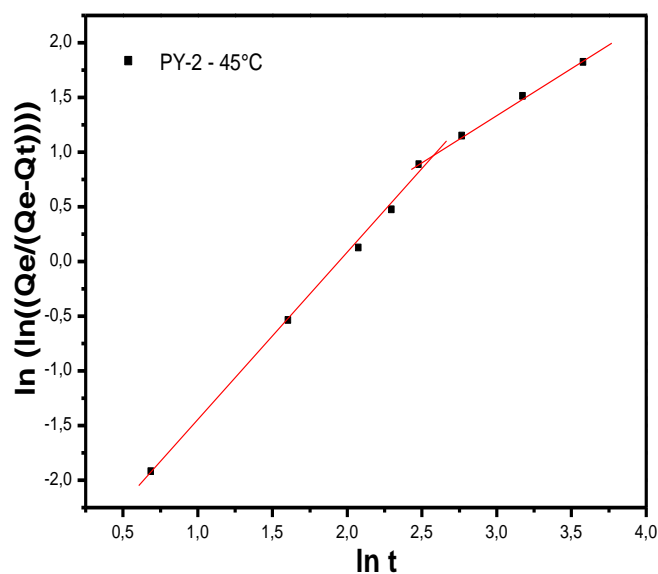


Figura D.3.15 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta PY-2 na temperatura de 45°C.

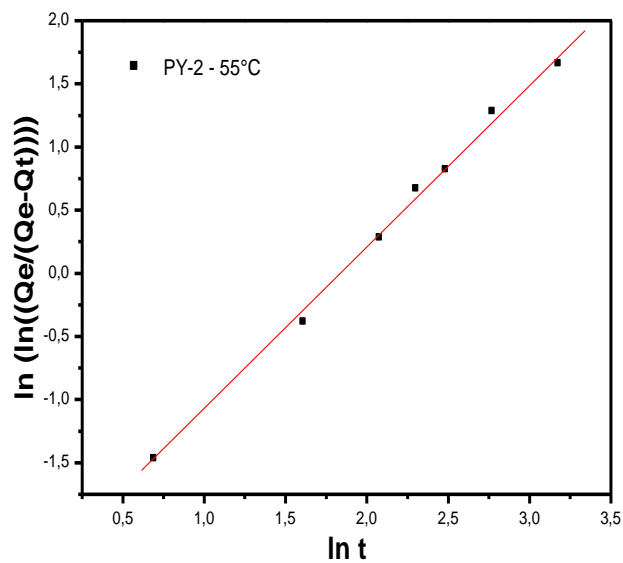


Figura D.3.16 - Representação gráfica da linearização do modelo cinético de Avrami para a pasta PY-2 na temperatura de 55°C.

APÊNDICE D.4

Difusão Intrapartícula

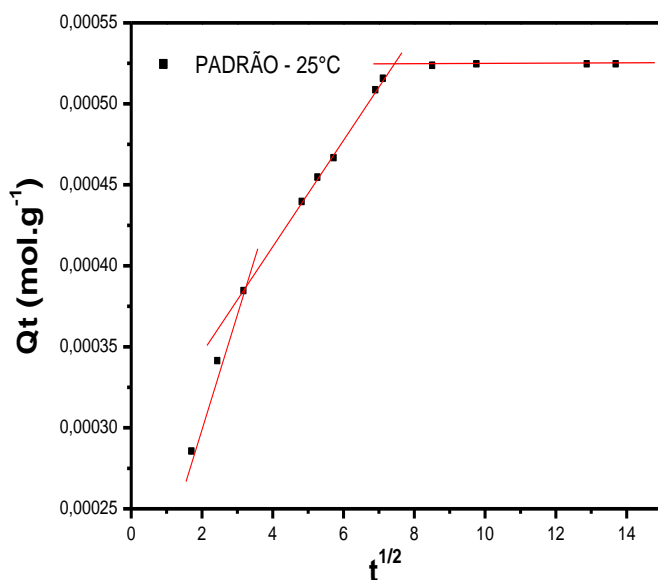


Figura D.4.1- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta PADRÃO a 25°C.

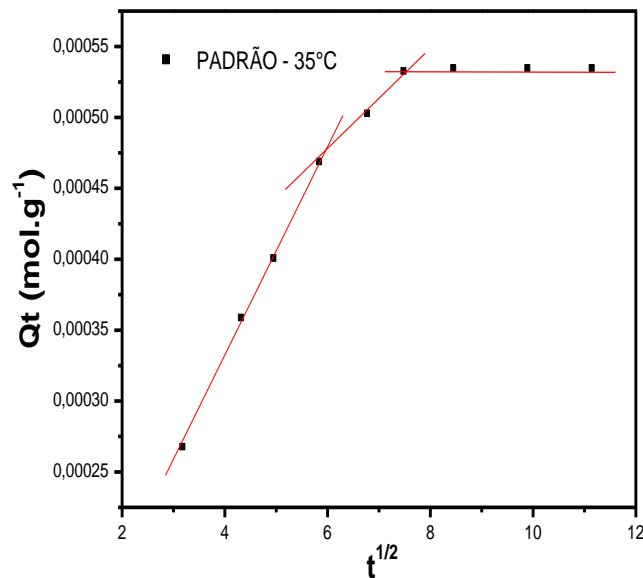


Figura D.4.2 - Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta PADRÃO a 35°C.

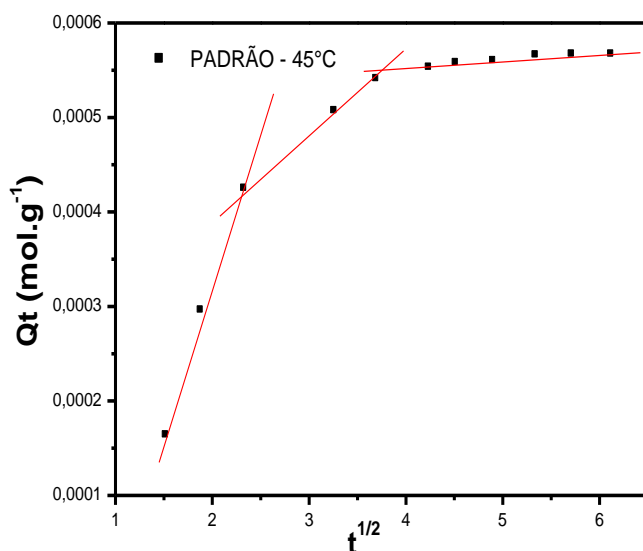


Figura D.4.3- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta PADRÃO a 45°C.

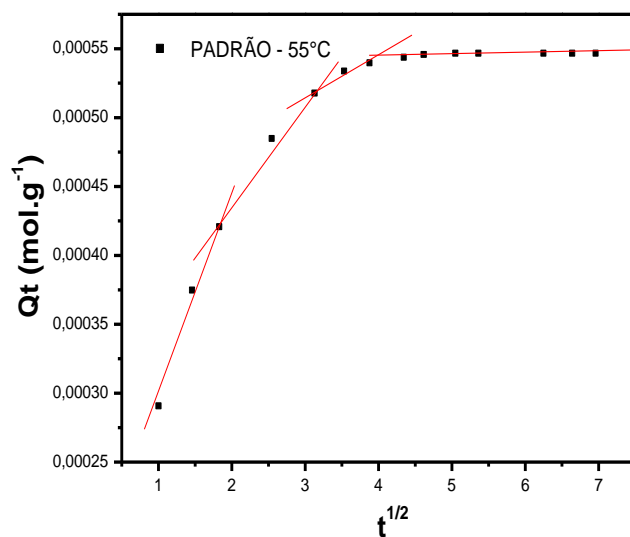


Figura D.4.4- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta PADRÃO a 55°C.

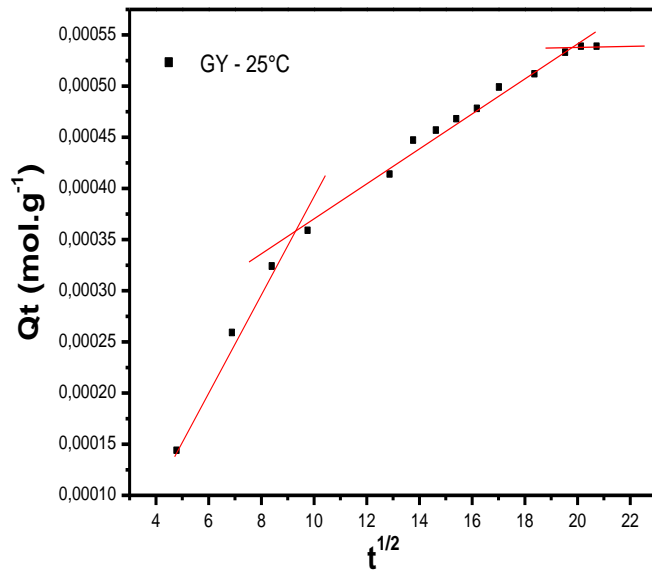


Figura D.4.5- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta GY a 25°C.

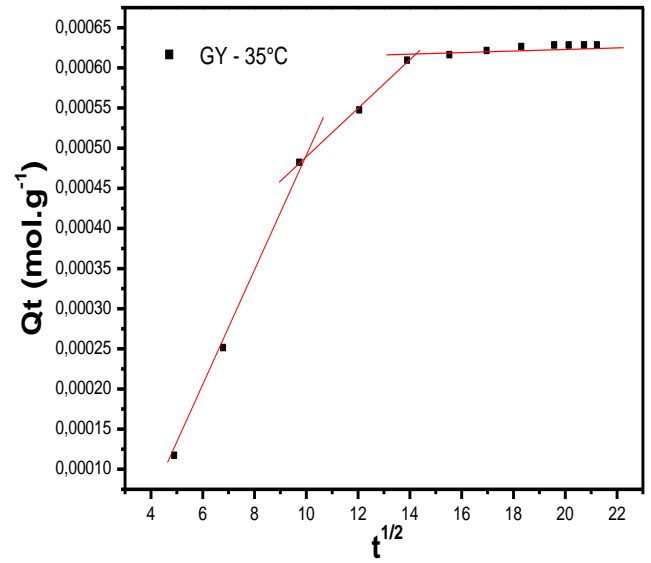


Figura D.4.6- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta GY a 35°C.

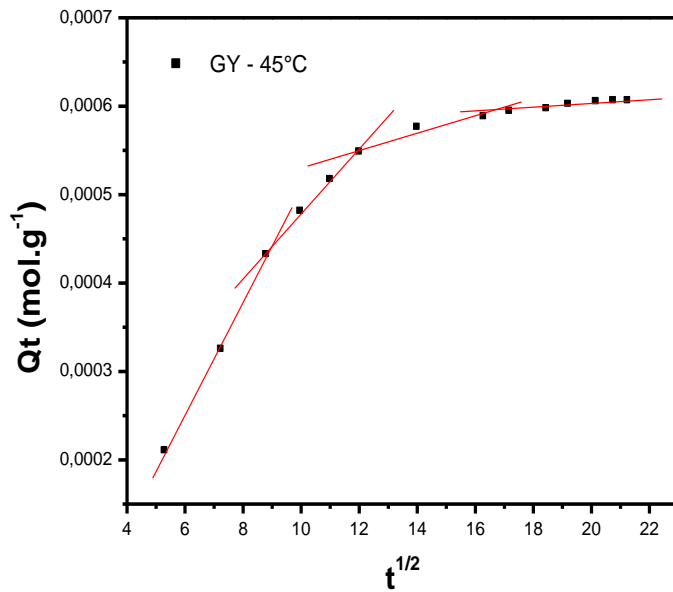


Figura D.4.7- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta GY a 45°C.

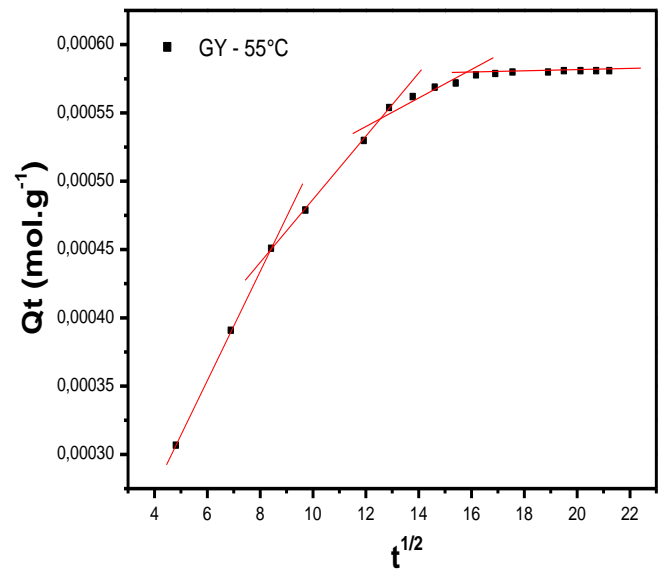


Figura D.4.8- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta GY a 55°C.

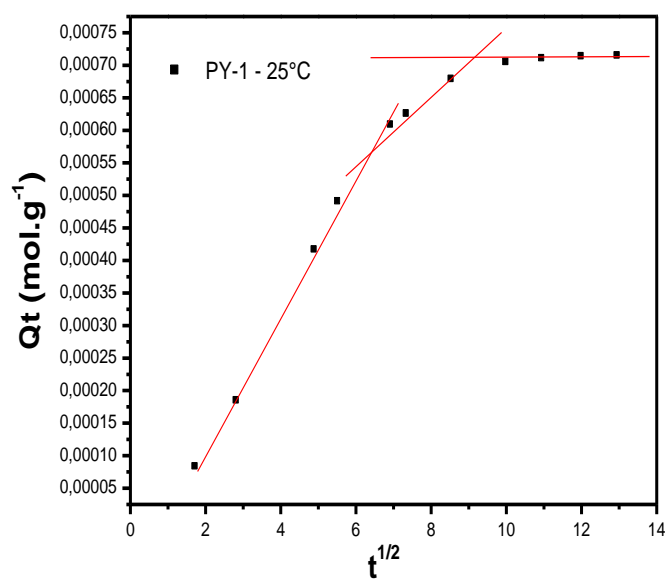


Figura D.4.9- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta PY-1 a 25°C.

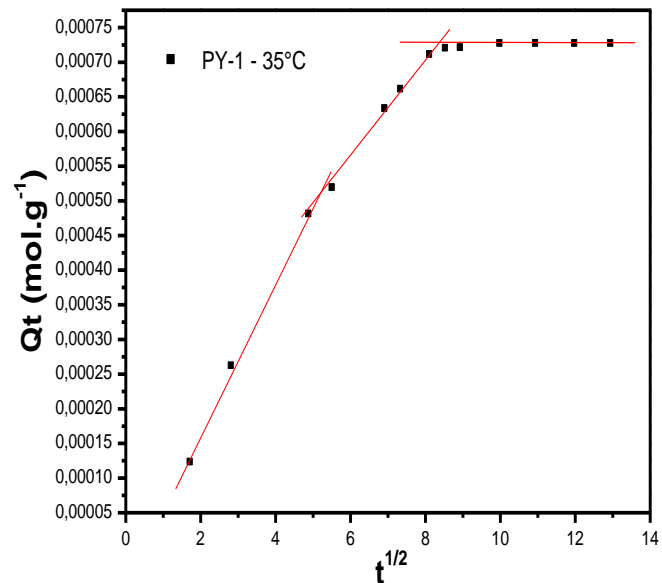


Figura D.4.10- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta PY-1 a 35°C.

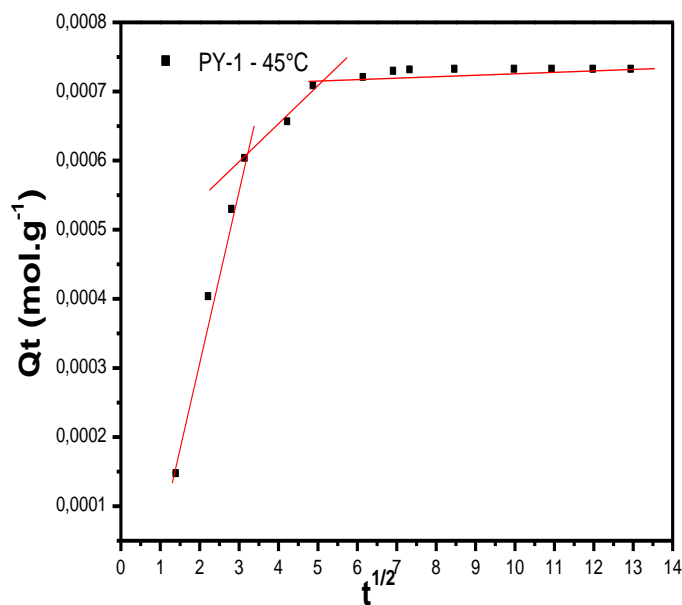


Figura D.4.11- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta PY-1 a 45°C.

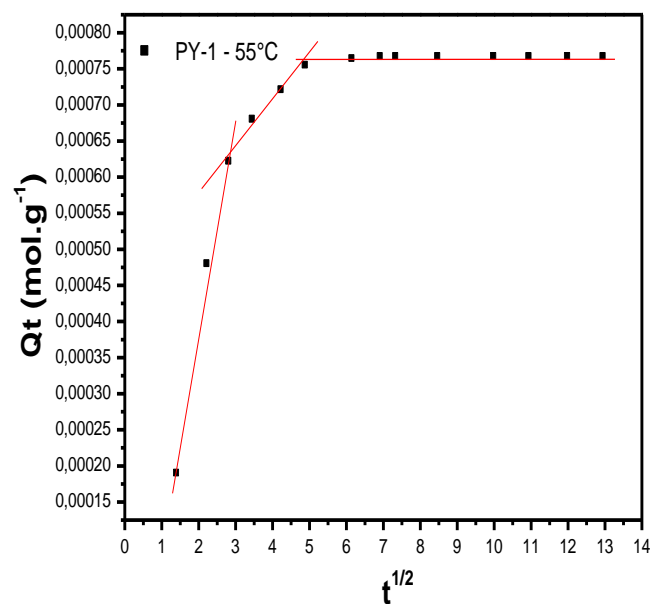


Figura D.4.12- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta PY-1 a 55°C.

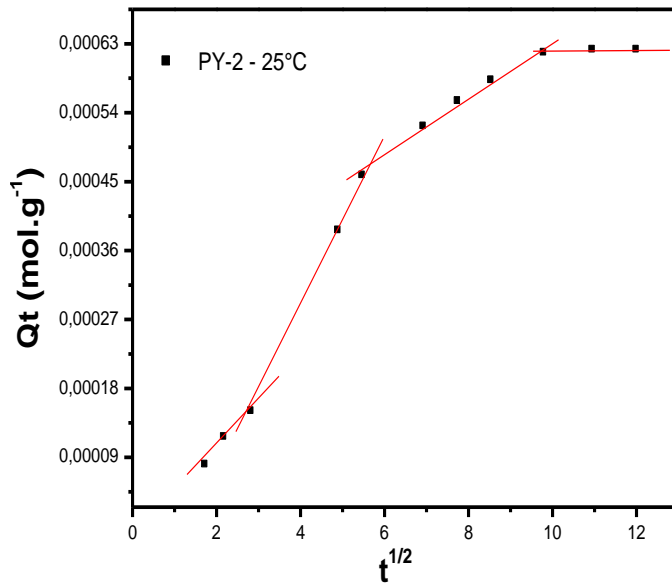


Figura D.4.13- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta PY-2 a 25°C.

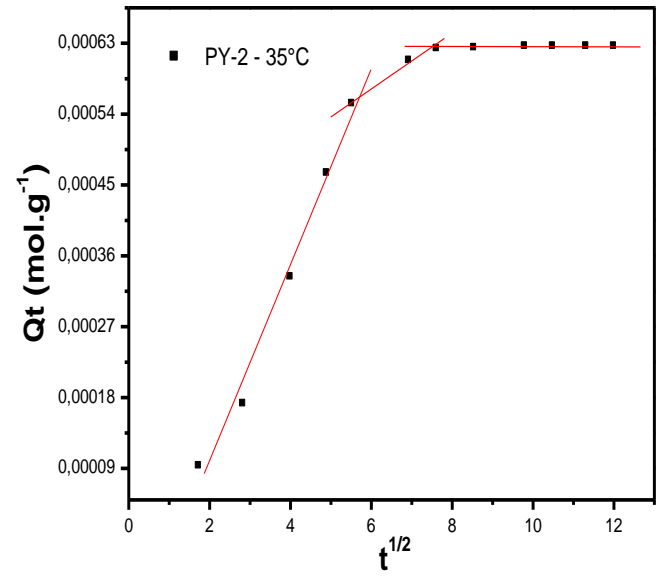


Figura D.4.14- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta PY-2 a 35°C.

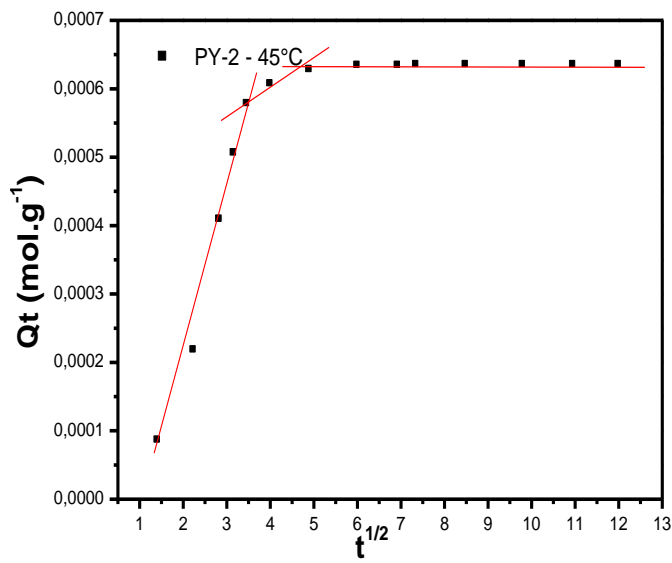


Figura D.4.15- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta PY-2 a 45°C.

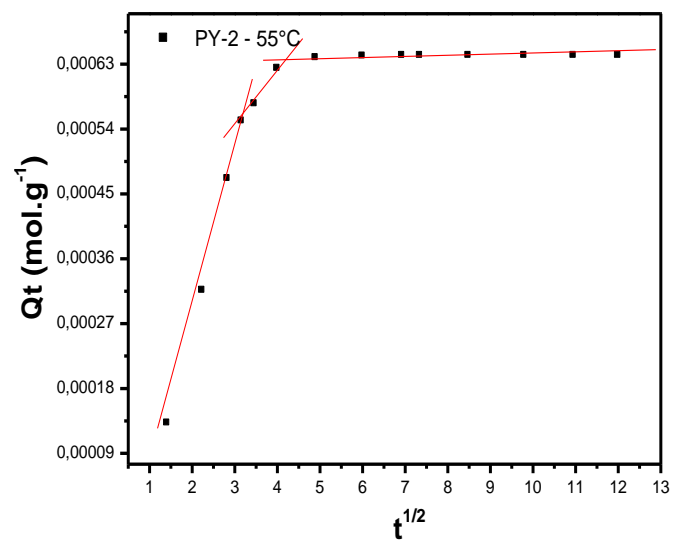


Figura D.4.16- Representação gráfica da linearização do modelo de difusão para a pasta PY-2 a 55°C.

Apêndice E

Curvas das confrontações entre os valores de Q_t experimentais e calculados a partir da modelagem linear dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e o de difusão Intrapartícula.

APÊNDICE E.1

Pseudo-Primeira Ordem

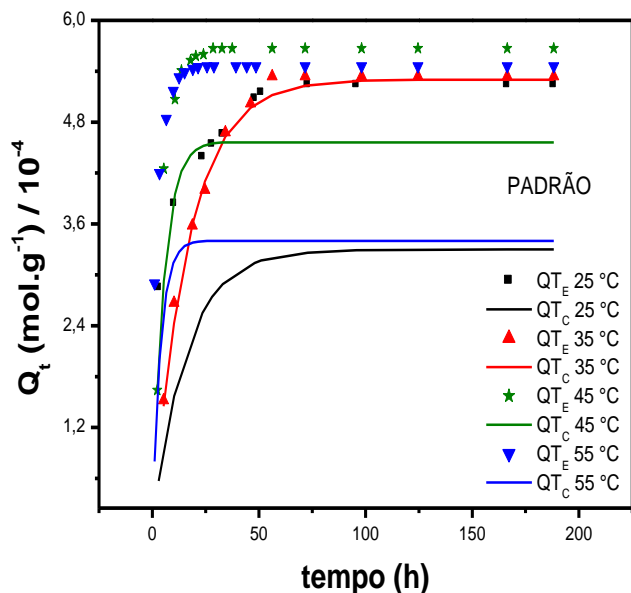


Figura E.1.1- Confrontação entre os valores experimentais e calculados do modelo pseudo-primeira ordem para a pasta PADRÃO em diferentes temperaturas, na concentração inicial de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

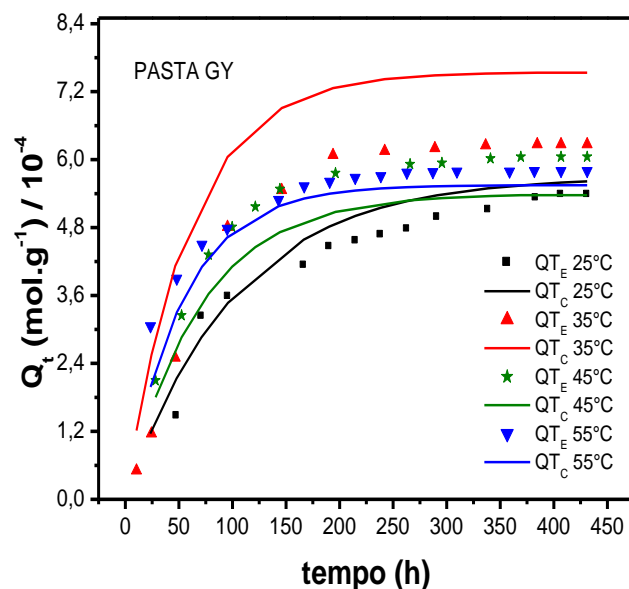


Figura E.1.2- Confrontação entre os valores experimentais e calculados do modelo pseudo-primeira ordem para a pasta GY em diferentes temperaturas, na concentração inicial de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

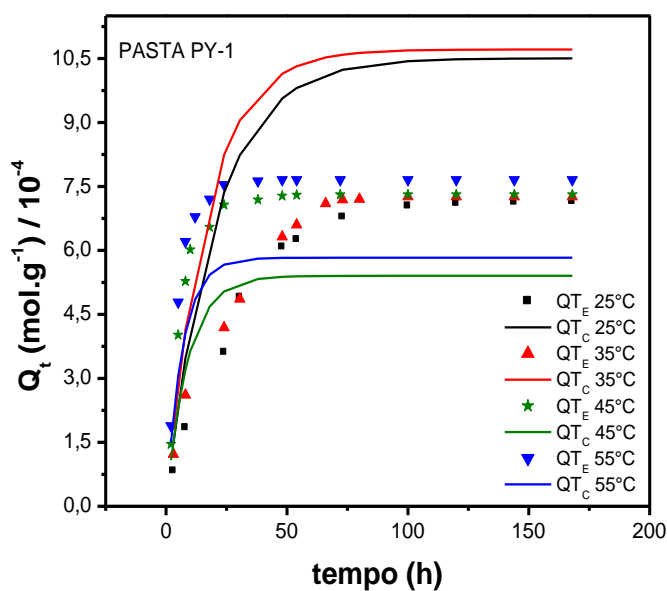


Figura E.1.3- Confrontação entre os valores experimentais e calculados do modelo pseudo-primeira ordem para a pasta PY-1 em diferentes temperaturas, na concentração inicial de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

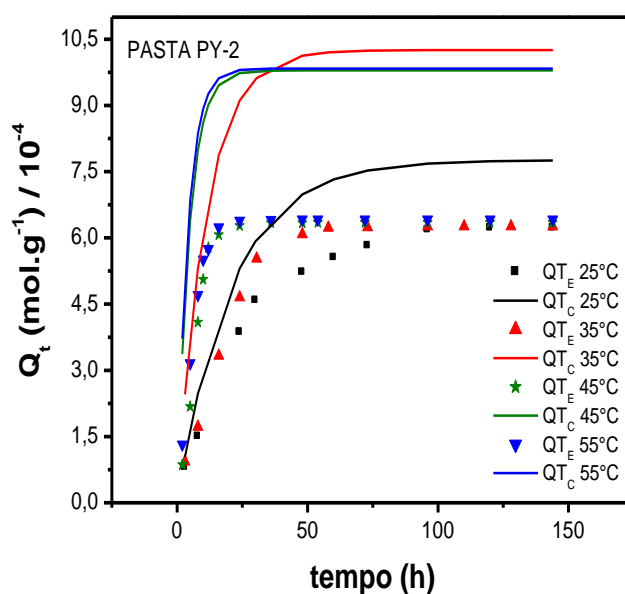


Figura E.1.4- Confrontação entre os valores experimentais e calculados do modelo pseudo-primeira ordem para a pasta PY-2 em diferentes temperaturas, na concentração inicial de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

APÊNDICE E.2

Pseudo-Segunda Ordem

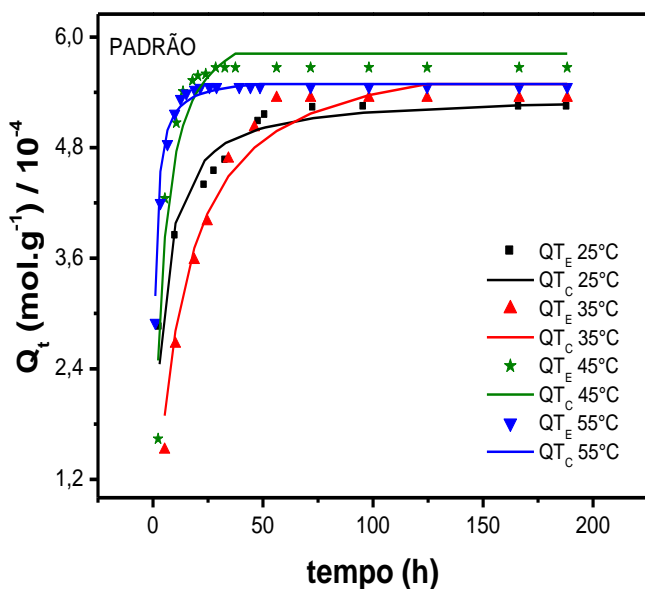


Figura E.2.1- Confrontação entre os valores experimentais e calculados do modelo pseudo-segunda ordem para a pasta PADRÃO em diferentes temperaturas, na concentração inicial de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

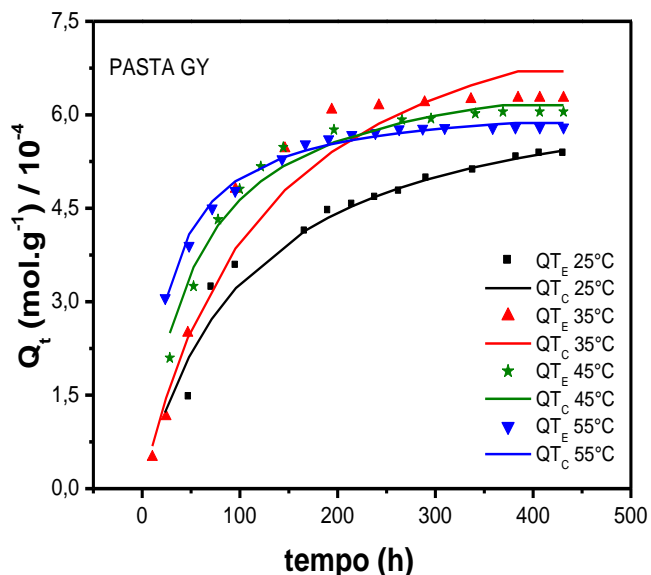


Figura E.2.2- Confrontação entre os valores experimentais e calculados do modelo pseudo-segunda ordem para a pasta GY em diferentes temperaturas, na concentração inicial de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

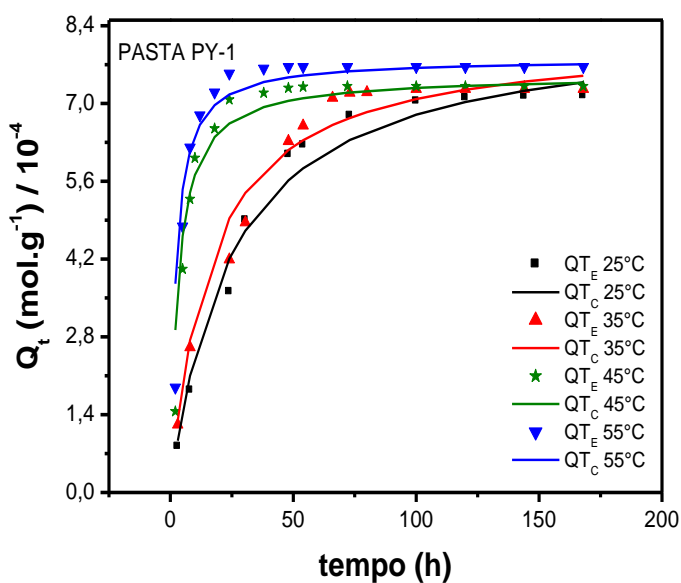


Figura E.2.3- Confrontação entre os valores experimentais e calculados do modelo pseudo-segunda ordem para a pasta PY-1 em diferentes temperaturas, na concentração inicial de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

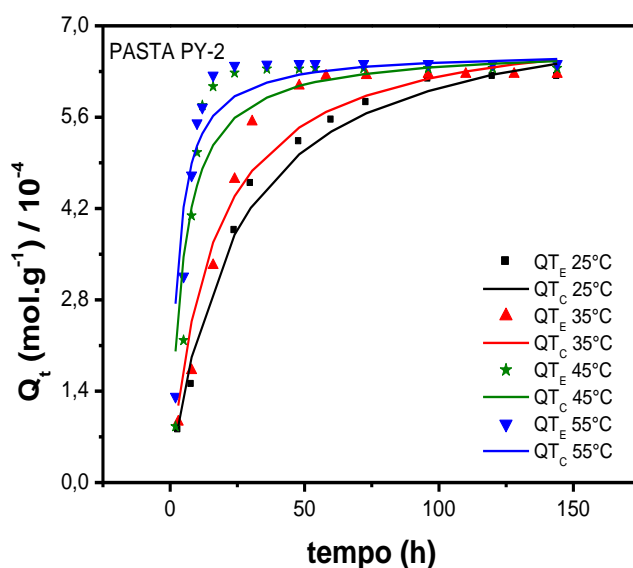


Figura E.2.4- Confrontação entre os valores experimentais e calculados do modelo pseudo-segunda ordem para a pasta PY-2 em diferentes temperaturas, na concentração inicial de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

APÊNDICE E.3

Difusão Intrapartícula

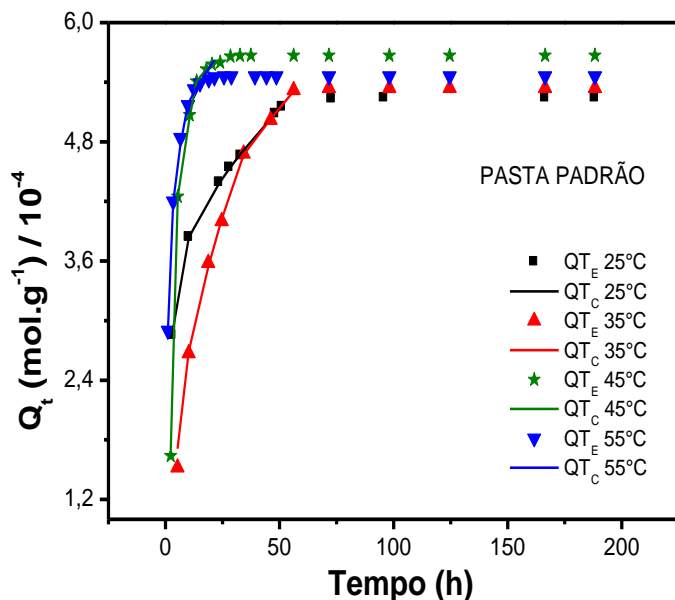


Figura E.3.1- Confrontação entre os valores de Q_t calculados no modelo de difusão intrapartícula e os valores experimentais para a pasta PADRÃO.

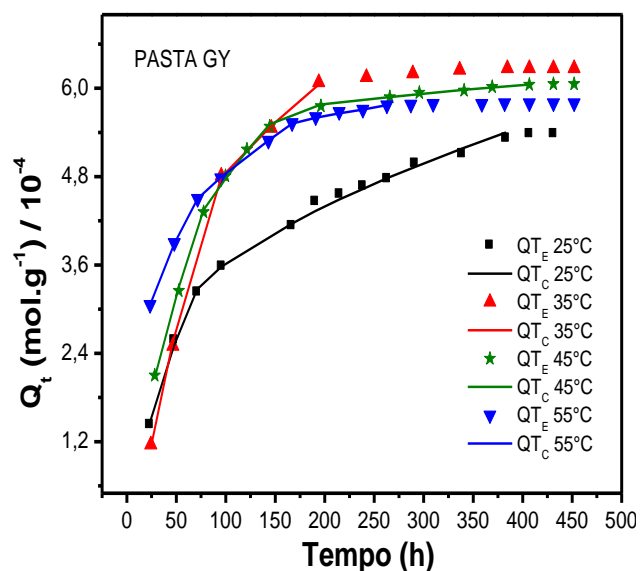


Figura E.3.2- Confrontação entre os valores de Q_t calculados no modelo de difusão intrapartícula e os valores experimentais para a pasta GY.

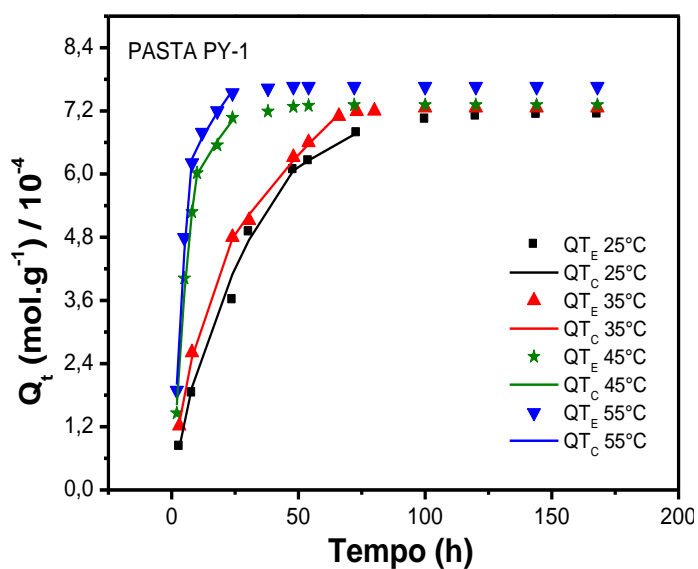


Figura E.3.3- Confrontação entre os valores de Q_t calculados no modelo de difusão intrapartícula e os valores experimentais para a pasta PY-1.

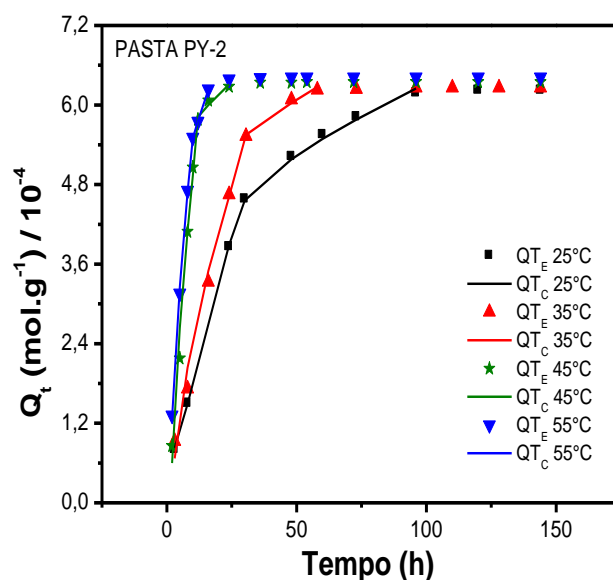


Figura E.3.4- Confrontação entre os valores de Q_t calculados no modelo de difusão intrapartícula e os valores experimentais para a pasta PY-2.

Apêndice F

Curvas das confrontações entre os valores de Q_t experimentais e calculados a partir da modelagem não-linear dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem.

APÊNDICE F.1

Pseudo-Primeira Ordem

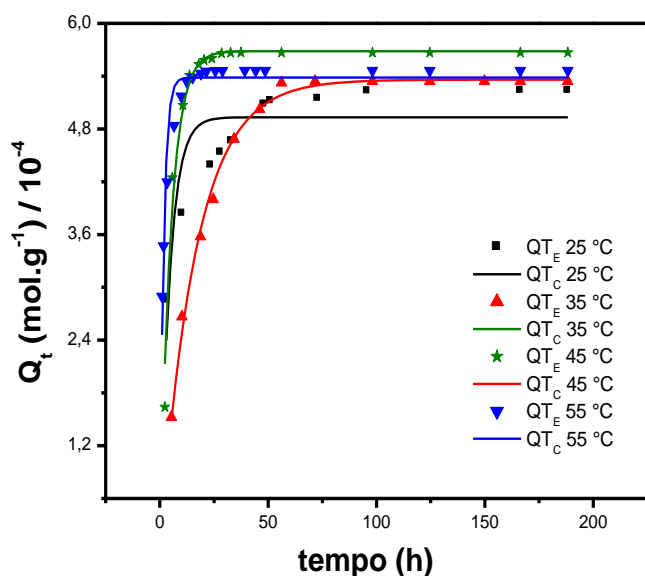


Figura F.1.1- Resultados experimentais e calculados de Q_t , pelo modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem, para a pasta padrão em diferentes temperaturas.

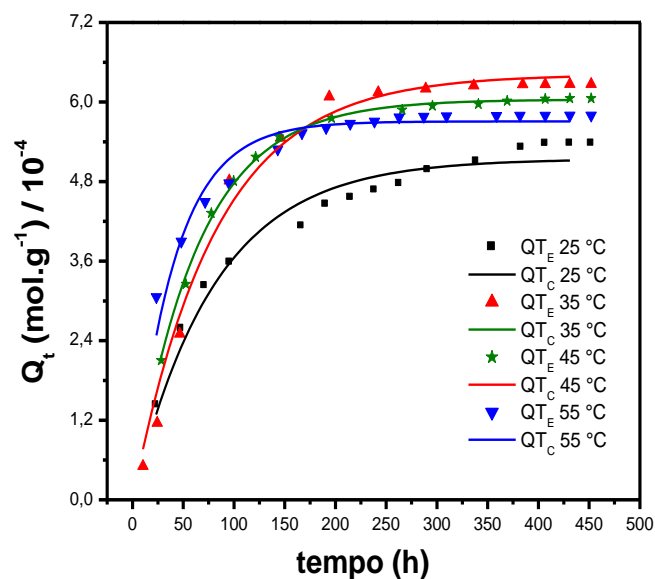


Figura F.1.2- Resultados experimentais e calculados de Q_t , pelo modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem, para a pasta GY em diferentes temperaturas.

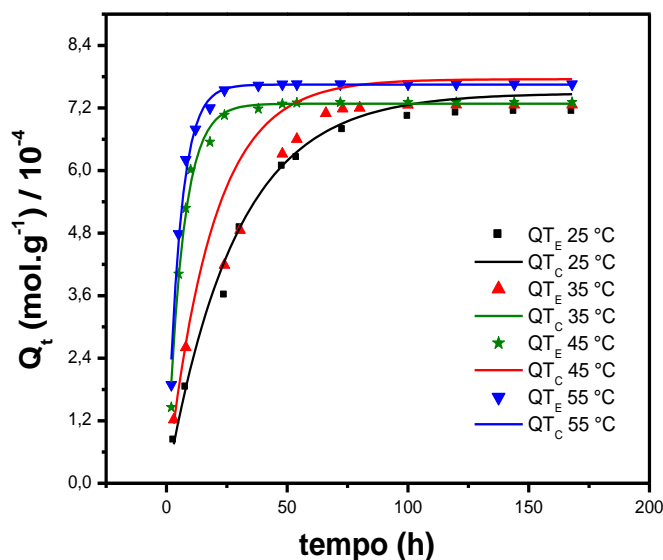


Figura F.1.3- Resultados experimentais e calculados de Q_t , pelo modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem, para a pasta PY-1 em diferentes temperaturas.

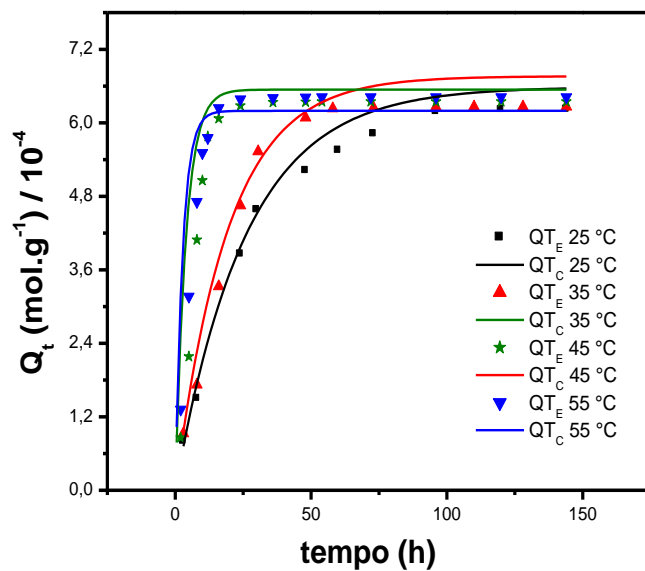


Figura F.1.4- Resultados experimentais e calculados de Q_t , pelo modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem, para a pasta PY-2 em diferentes temperaturas.

APÊNDICE F.2

Pseudo-Segunda Ordem

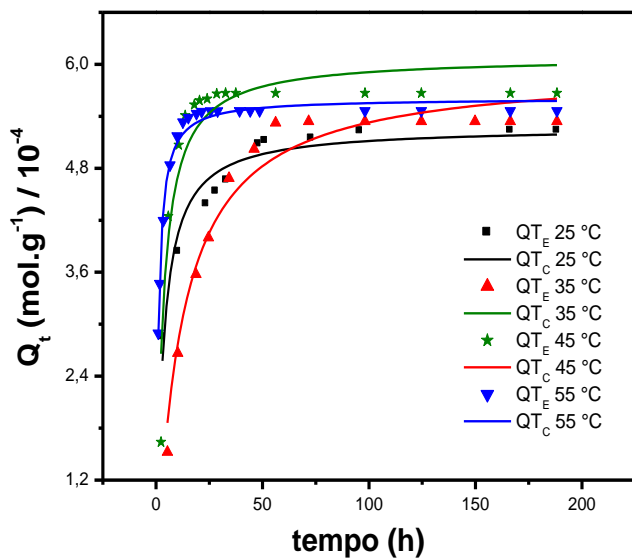


Figura F.2.1- Resultados experimentais e calculados de Q_t , pelo modelo cinético não linear de pseudo-segunda ordem, para a pasta padrão em diferentes temperaturas.

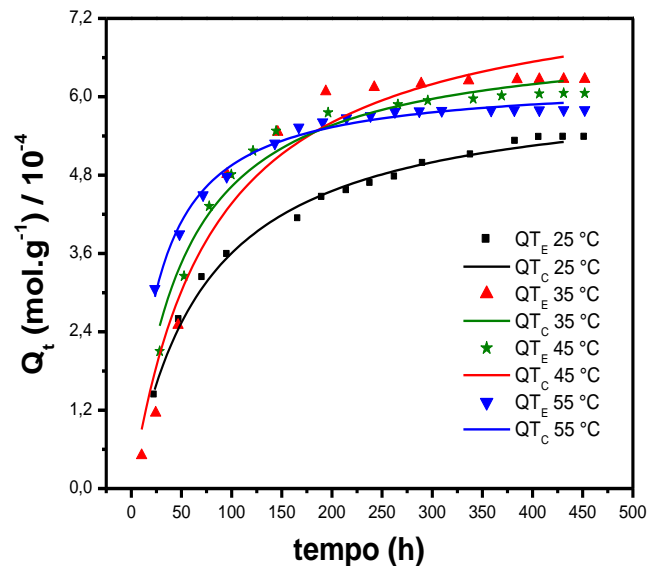


Figura F.2.2- Resultados experimentais e calculados de Q_t , pelo modelo cinético não linear de pseudo-segunda ordem, para a pasta GY em diferentes temperaturas.

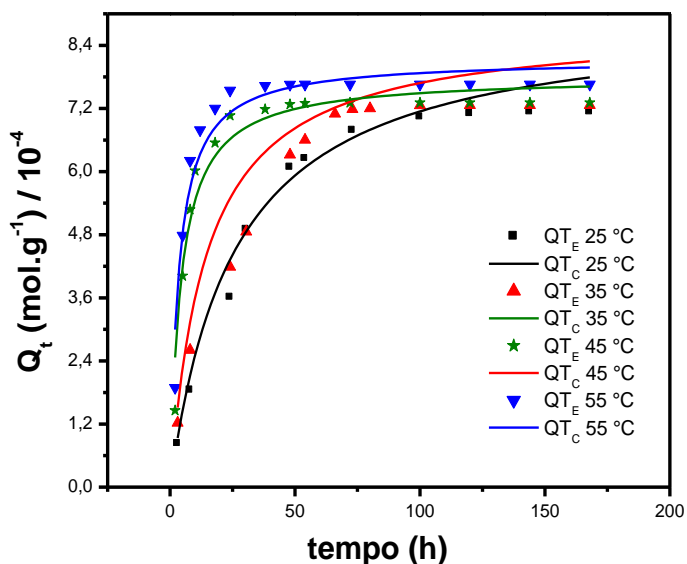


Figura F.2.3- Resultados experimentais e calculados de Q_t , pelo modelo cinético não linear de pseudo-segunda ordem, para a pasta PY-1 em diferentes temperaturas.

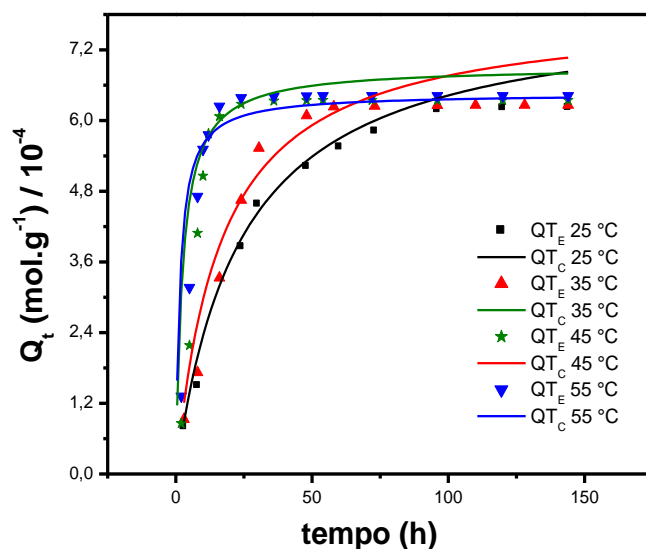


Figura F.2.4- Resultados experimentais e calculados de Q_t , pelo modelo cinético não linear de pseudo-segunda ordem, para a pasta PY-2 em diferentes temperaturas.

Apêndice G

Curvas das velocidades de consumo do ácido clorídrico pelas pastas de cimento, em função do tempo de contato, nas temperaturas de 35, 45 e 55°C.

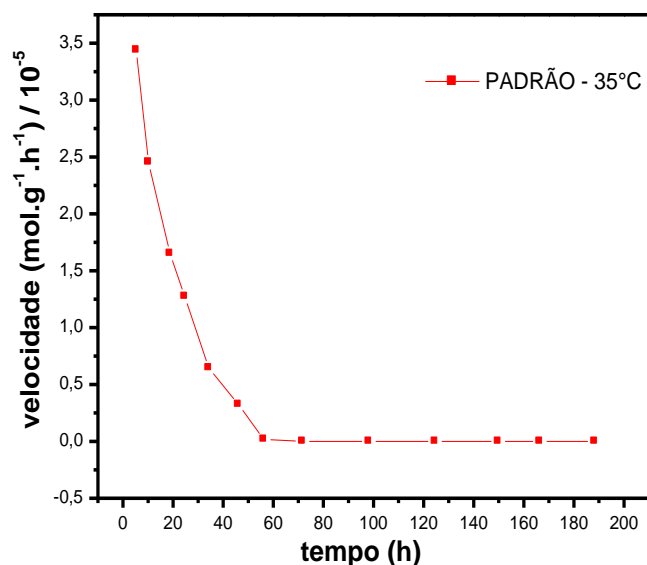


Figura G.1 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta padrão com o HCl na temperatura de 35°C.

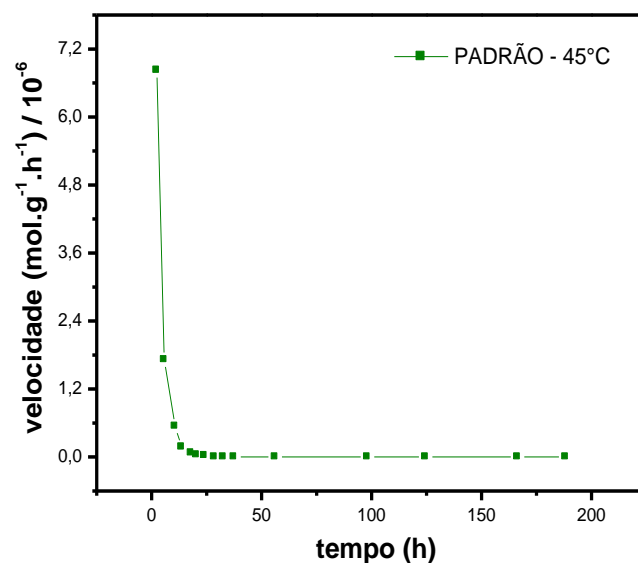


Figura G.2 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta padrão com o HCl na temperatura de 45°C.

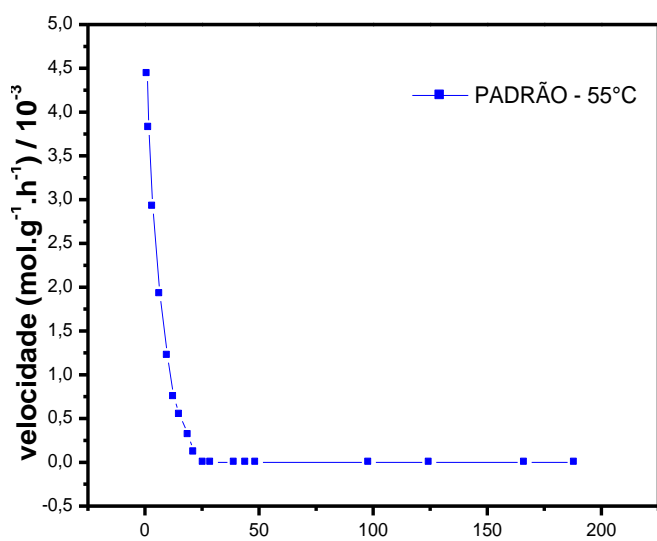


Figura G.3 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta padrão com o HCl na temperatura de 55°C.

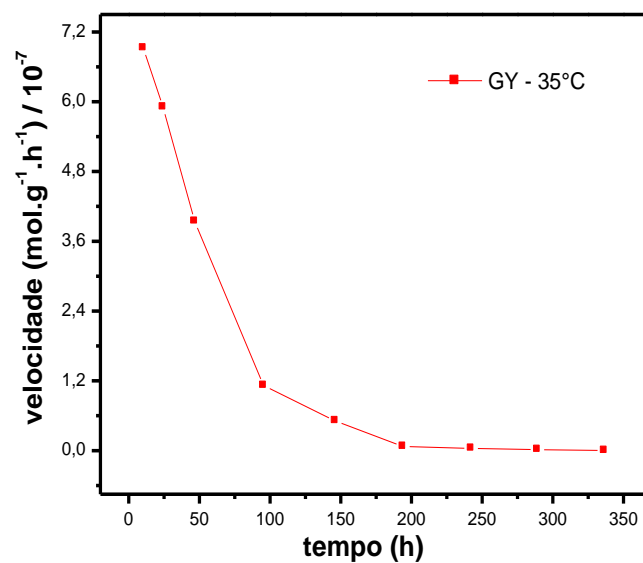


Figura G.4 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta GY com o HCl na temperatura de 35°C.

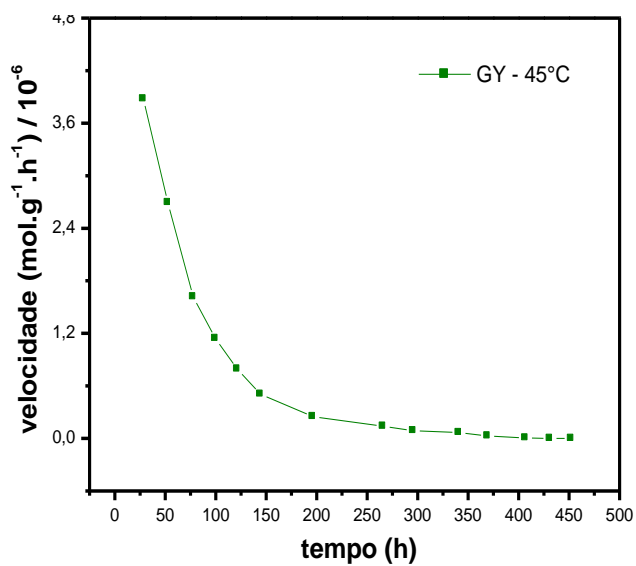


Figura G.5 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta GY com o HCl na temperatura de 45°C.

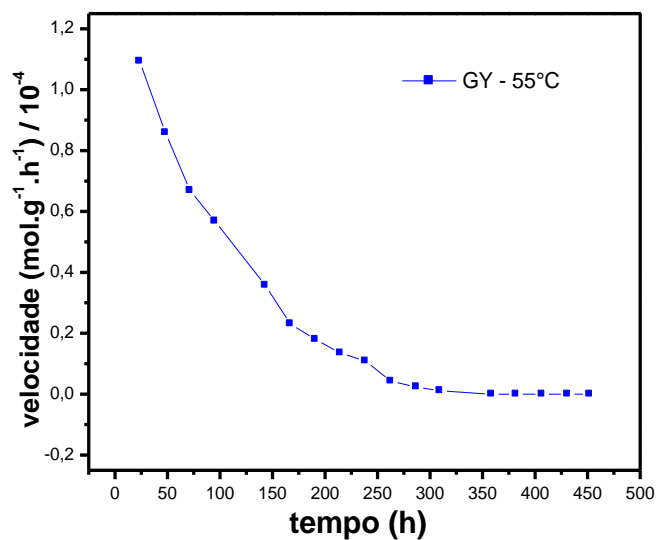


Figura G.6 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta GY com o HCl na temperatura de 55°C.

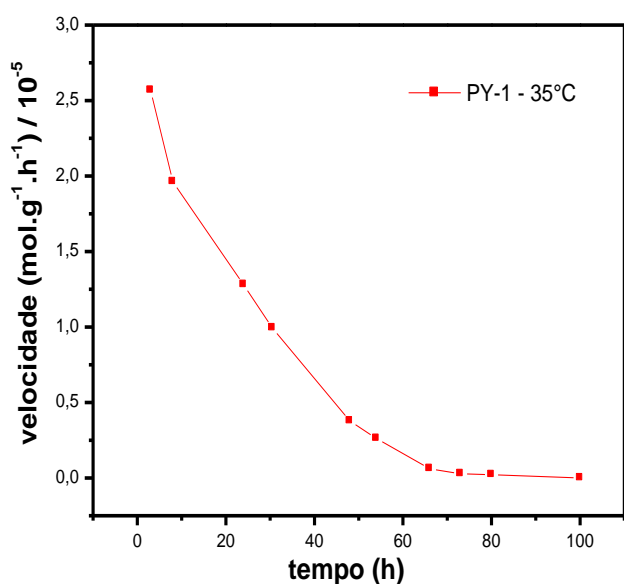


Figura G.7 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta PY-1 com o HCl na temperatura de 35°C.

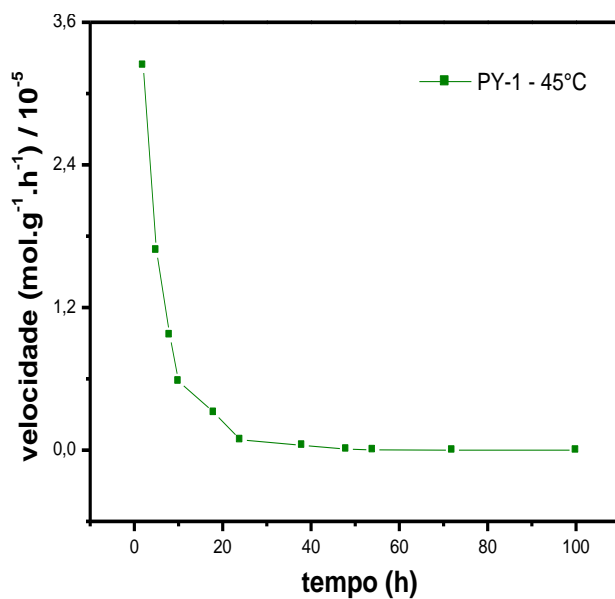


Figura G.8 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta PY-1 com o HCl na temperatura de 45°C.

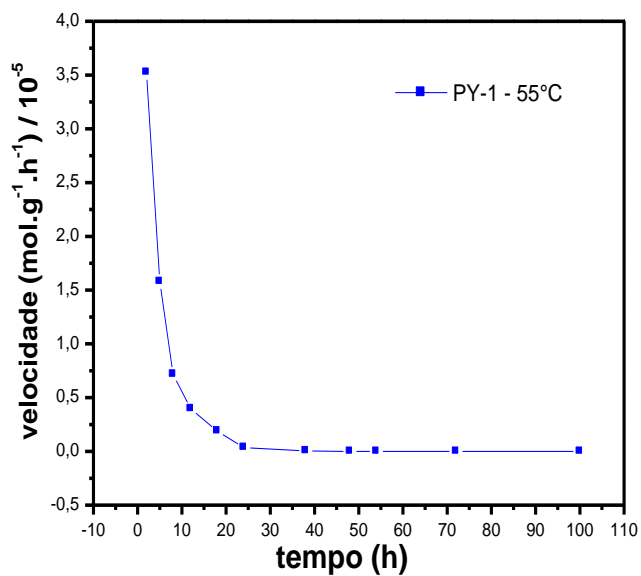


Figura G.9 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta PY-1 com o HCl na temperatura de 55°C.

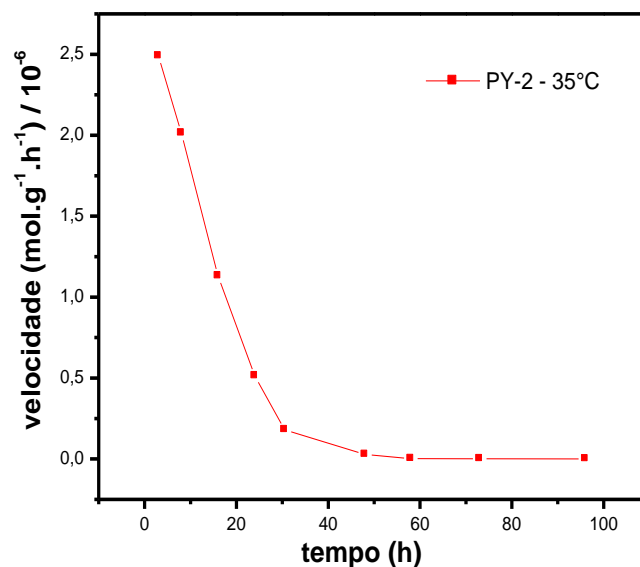


Figura G.10 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta PY-2 com o HCl na temperatura de 35°C.

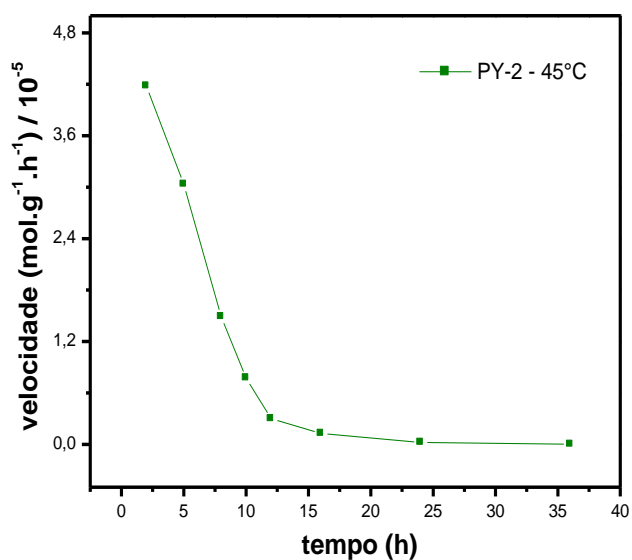


Figura G.11 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta PY-2 com o HCl na temperatura de 45°C.

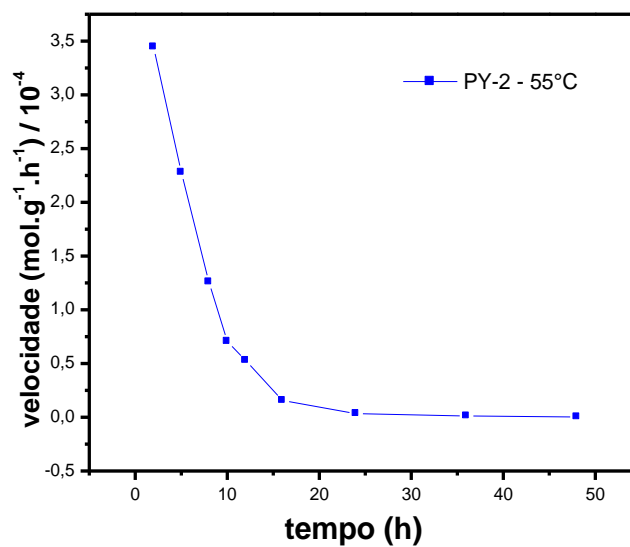


Figura G.12 – Representação gráfica da velocidade de interação da pasta PY-2 com o HCl na temperatura de 55°C.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)