

PAULO HENRIQUE DE SOUZA PICCIANI

**EQUILÍBRIO QUÍMICO DA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS DE
CARBOXIMETILCELULOSE COM OS ÍONS Fe^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} .
ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DESSES COMPLEXOS
NAS PROPRIEDADES DO CIMENTO PORTLAND.**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Química,
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor
de Ciências Exatas, Universidade Federal do
Paraná.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Lucia Ramalho
Mercê Maia

CURITIBA

2004

TERMO DE APROVAÇÃO

ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE COMPLEXAÇÃO DA CARBOXIMETIL
CELULOSE E OS ÍONS Fe^{3+} , Mn^{2+} E Zn^{2+} . INFLUÊNCIA DE ADIÇÃO
DESSES COMPLEXOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO CIMENTO
PORTLAND

por

PAULO HENRIQUE DE SOUZA PICCIANNI

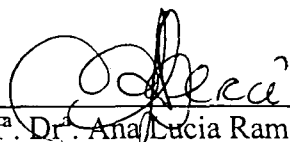
Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de

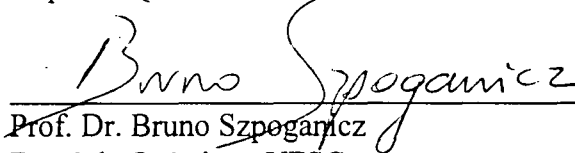
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

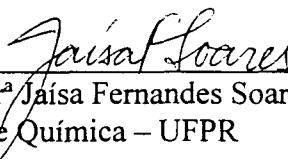
Orientador:



Prof.^a Dr.^a Ana Lucia Ramalho Mercê Maia
Dept^o de Química – UFPR



Prof. Dr. Bruno Szpoganicz
Dept^o de Química - UFSC



Prof.^a Dr.^a Jaísa Fernandes Soares
Dept^o de Química – UFPR

Curitiba, 22 de setembro de 2004.

À minha mãe, ao meu pai, aos meus irmãos, à
minha sobrinha e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Iza e Luiz, pelo apoio incondicional a todas as fases da minha existência.

Aos meus irmãos, Flávio e Fernanda, à minha sobrinha Gabriella e à mãe dela, Fabiana, pela cumplicidade e alegria diária.

Aos meus amigos e companheiros de jornada, em especial ao Gustavo Dartagnan, sem os quais este trabalho não teria sido realizado.

À minha orientadora, Ana Lucia Ramalho Mercê, por ter acreditado em minha idéia inicial e por ter fornecido por muitas vezes a custas pessoais, os meios necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos velhos e novos companheiros do Laboratório de Equilíbrio Químico pela convivência durante os anos que se passaram rapidamente.

À Universidade Federal do Paraná pelo espaço e pelas oportunidades.

Aos professores e servidores técnicos-administrativos do Departamento de Química e da Coordenação de Pós-Graduação em Química da UFPR, em especial à Prof.^a Dr.^a Jaísa Fernandes Soares pelo respeito, pela consideração e pelo apoio ao trabalho e à minha pessoa.

À Votorantim Cimentos S.A, através da Eng.^a Ana Cristina Pais, que possibilitou a realização dos ensaios de resistência mecânica, aos Eng.^{os} Glaucio Rogério Santos, Valéria Geraldo de Almeida e aos demais funcionários do Laboratório de Argamassas pela contribuição experimental e pelo auxílio no desenvolvimento dos ensaios.

Ao Prof. Dr. Thomaz Heinze, da Universidade de Jena - Alemanha, pela contribuição científica.

À Denver-Cotia S.A, pelo fornecimento das amostras, pelo respeito e interesse manifestado, em especial ao Sr. Antônio Luis Barbosa Filho pela atenção e auxílio no processo de conclusão deste trabalho.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica da UFPR, em especial os Prof. Ney Pereira Mattoso Filho e à Sr.^a Vera Regina Fontana, pela presteza e eficiência.

A todos os que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

" O cientista não estuda a natureza porque ela é útil; estuda-a porque se dedica a ela, e se dedica porque ela é bela. Se a natureza não fosse bela, não valeria a pena conhecê-la e, se não valesse a pena conhecer a natureza, não valeria a pena viver"

Henri Poincaré

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS _____	VI
LISTA DE TABELAS _____	X
LISTA DE AXEXOS _____	XI
LISTA DE SIGLAS E ABREVEATURAS _____	XV
RESUMO _____	XVI
ABSTRACT _____	XVIII
1. INTRODUÇÃO _____	1
2. OBJETIVOS _____	3
2.1. GERAL.....	3
2.2 ESPECÍFICOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA _____	4
3.1. CARBOXIMETIL CELULOSE (CMC).....	4
3.2. QUÍMICA DO CIMENTO.....	6
3.2.1 - <i>Hidratação do Cimento</i>	7
3.2.2 – <i>Aditivos utilizados na indústria do Cimento</i>	8
4. MATERIAIS E MÉTODOS _____	10
4.1. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.....	10
4.1.1- <i>Cálculos das Constantes de Estabilidade</i>	12
4.1.2- <i>Programas de Computador BEST7/SPE</i>	13
4.2. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível.....	15
4.3. Espectroscopia no Infravermelho.....	15
4.4. Adição dos complexos de CMC com os íons Fe ^{III} , Mn ^{II} e Zn ^{II} ao cimento Portland.....	16
4.4.1- <i>Ensaio de Resistência Mecânica</i>	16
4.4.2- <i>Análise por Espectroscopia no Infravermelho</i>	18
4.4.3- <i>Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM</i>	19

4.5. REAGENTES	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
5.1. Titulação Potenciométrica	20
5.2. Espectroscopia no UV-Vis	29
5.2.1- Espectros das Soluções de CMC e íons metálicos Fe^{III} , Mn^{II} e Zn^{II}	29
5.2.2- Espectros das Soluções de CMC- Fe^{III} e CMC- Mn^{II}	33
5.2.3- Deconvolução de Espectros no Ultravioleta-Visível	45
5.3. Espectroscopia no Infravermelho	48
5.3.1- Amostras de carboximetilcelulose	48
5.3.2- Amostras de carboximetilcelulose na presença dos íons Fe^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}	51
5.4. Adição dos Complexos de CMC com os íons Fe^{III} , Mn^{II} e Zn^{II} ao cimento Portland	64
5.4.1- Ensaios de Resistência Mecânica	64
5.4.2- Análise Espectroscópica no Infravermelho do Material Endurecido	70
6.4.3- Análise do Material Endurecido por Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM	72
6. CONCLUSÕES	81
7. REFERÊNCIAS	84
ANEXOS	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação espacial da unidade dimérica de repetição da carboximetilcelulose (DS=1).	6
Figura 2. Classificação de misturas poliméricas para argamassas e concretos modificados (Ohama, 1997).	10
Figura 3. Curvas de titulação representativas para HCMC e CMC.	21
Figura 4. Curvas de titulação representativas para HCMC e CMC em toda a faixa de valores de α .	21
Figura 5. Curvas de titulação da CMC na presença do íon Mn^{II} nas proporções 1:1 e 2:1.	23
Figura 6. Curvas de titulação de CMC na presença de íons Zn^{II} nas duas proporções estudadas.	24
Figura 7. Curvas de titulação da CMC e HCMC com os íons Mn^{II} e Zn^{II} nas duas proporções estudadas.	24
Figura 8. Representações estruturais das moléculas de CMC e dos ácido glucurônico e ácido galacturônico.	26
Figura 9. Curvas de distribuição propostas das espécies presentes para a titulação potenciométrica da CMC- Mn^{II} (a) e CMC- Zn^{II} (b).	28
Figura 10. Espectros das Soluções CMC-Sigma (10.a), CMC-Denver092 (10.b), CMC-Denver093 (10.c).	30
Figura 11. Espectros da Solução HCMC-Sigma.	31
Figura 12. Espectros das Soluções dos íons metálicos Fe^{III} (12.a), Mn^{II} (12.b) e Zn^{II} (12.c).	32
Figura 13. Espectros das Soluções CMC(Sigma) - Fe^{III} nas proporções 1:1 (13.a) e 2:1 (13.b) ligante-metal.	35
Figura 14. Espectros das Soluções CMC(Sigma) - Fe^{III} nas proporções 1:1 (14.a) e 2:1 (14.b) ligante-metal, na região de 190 a 440nm.	36
Figura 15. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-Sigma-Fe nas faixas de pH menor que 2,00 (15.a); entre 2,00 e 2,40 (15.b); 2,00 e 3,00 (12.c) e maior que 8 (15.d), na proporção 1:1 ligante-metal.	37
Figura 16. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-Sigma-Fe nas faixas de pH menor que 2,00 (16.a); entre 2,00 e 2,40 (16.b); 2,00 e 3,50 (16.c) e maior que 8 (16.d), na proporção 2:1 ligante-metal.	38

Figura 17. Espectros das Soluções CMC(Sigma) - Mn^{II} nas proporções 1:1 e 1:2 metal ligante. _____	40
Figura 18. Espectros das soluções CMC(Sigma)- Mn^{II} nas proporções 1:1 (18.a) e 2:1 (18.b) ligante-metal para a região entre 190 e 590 nm. _____	41
Figura 19. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-Sigma-Mn nas faixas de pH entre 2,0 e 10,0 (19.a); e maior que 10,0 (19.b); (19.c); (19.d), na proporção 1:1metal-ligante. _____	42
Figura 20. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-Sigma-Mn nas faixas de pH entre 2,0 e 10,0 (20.a); e maior que 10,0 (20.b); (20.c); (20.d), na proporção 2:1 ligante-metal. _____	43
Figura 21. Espectro no UV-Vis para a solução CMC-Zn (0,001mol/L) nas proporções 1:1 (21.a) e 2:1 (21.b) ligante-metal. _____	45
Figura 22. Composição de curvas ajustadas para os espectros das soluções contendo os íons Fe^{III} (22.a), Fe^{III} a pH 2,0 (22.b) e Fe^{III} a pH 10,0 (22.c). _____	46
Figura 23. Composição de curvas ajustadas para os espectros das soluções contendo CMC-Sigma- Fe^{III} (1:1) pH 2,4 (23.a) e CMC-Sigma- Fe^{III} (1:1) pH 12,0 (23.b). _____	47
Figura 24. Composição de curvas ajustadas para os espectros das soluções contendo os íons Mn^{II} a pH 3,5 (24.a), e a pH 11,1(24.b) _____	47
Figura 25. Composição de curvas ajustadas para os espectros das soluções contendo CMC-Sigma- Mn^{II} (1:1) a pH= 3,1 (25.b) e a pH=11,3 (25.b). _____	48
Figura 26. Espectros comparativos de Infravermelho para os tipo de CMC–Denver–092 (26.a e 26.b), CMC – Denver – 093 (26.c e 26.d) e CMC-Sigma (26.e e 26.f). _____	49
Figura 27. Espectros no infravermelho para amostras de CMC e os íons Fe^{III} , CMC-092 (27.a), CMC-093 (27b) e CMC-Sigma (27.c) _____	53
Figura 28. Espectros no infravermelho para amostras de CMC e os íons Mn^{II} , CMC-092 (28.a), CMC-093 (28.b) e CMC-Sigma (28.c). _____	55
Figura 29. Espectros no infravermelho para amostras de CMC e os íons Zn^{II} , CMC-092 (29.a), CMC-093 (29.b) e CMC-Sigma (29.c). _____	56
Figura 30. Comparação de espectros no infravermelho para amostras de CMC-092 (30.a), CMC-093(30.b) e CMC-Sigma (30.c) na presença dos íons Fe^{III} . _____	58
Figura 31. Comparação de espectros no infravermelho para amostras de CMC-092 (31.a), CMC-093 (31.b) e CMC-Sigma (31.c) na presença dos íons Mn^{II} . _____	60
Figura 32. Comparação de espectros no infravermelho para amostras de CMC-092 (32.a), CMC-093 (32.b) e CMC-Sigma (32.c) na presença dos íons Zn^{II} . _____	62
Figura 33. Modos de coordenação propostos para a interação da CMC com os íons metálicos. _____	63

Figura 34. Diagramas de barras comparativos para os ensaios de resistência mecânica à compressão (34.a) e à flexão (34.b), para 28 dias de idade. _____	65
Figura 35. Diagramas de barras comparativos para os ensaios de resistência mecânica à compressão (35.a) e à flexão (35.b), para corpos de prova com 1 dia de idade. ____	67
Figura 36. Diagramas de barras comparativos para os ensaios de resistência mecânica à compressão (36.a) e à flexão (36.b), para 56 dias de idade. _____	68
Figura 37. Curvas relativas de distribuição granulométrica a LASER para os tipos de CMC-092 e CMC-093. _____	70
Figura 38. Espectros no infravermelho para as amostras endurecidas com 28 dias de idade _____	71
Figura 39. Espectros no infravermelho para amostras de cimento anidro e agregado (areia) secos (39.a), espectro no infravermelho da amostra endurecida contendo os íons Zn^{2+} em relação à base de comparação(39.b). _____	71
Figura 40. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com magnificação de 3000X. _____	73
Figura 41. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com adição de CMC-093 em magnificação de 3000X. _____	74
Figura 42. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com adição dos complexos CMC-093-Fe em magnificação de 3000X. _____	75
Figura 43. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com adição dos complexos CMC-093-Fe em magnificação de 10000X. _____	75
Figura 44. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com adição dos complexos CMC-093-Mn em magnificação de 3000X. _____	76
Figura 45. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com adição dos complexos CMC-092-Fe em magnificação de 3000X. _____	77
Figura 46. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com adição dos íons Fe^{3+} em magnificação de 3000X. _____	77
Figura 47. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com adição dos íons Mn^{2+} em magnificação de 3000X. _____	78
Figura 48. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com adição dos complexos CMC-093-Zn em magnificação de 3000X. _____	79
Figura 49. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com com adição íons Zn^{2+} em magnificação de 3000X. _____	80

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Compostos anidros constituintes do cimento (Maida, 1989) _____ 7
- Tabela 2. Composição do Cimento CP-II-F-32, ensaios realizados pela Votorantim Cimentos S.A. _____ 17
- Tabela 3. Constantes de equilíbrio para a protonação da CMC, do ácido glucurônico, do ácido galacturônico e da glucose a 25,0°C e $\mu = 0,100$ mol/L. _____ 25
- Tabela 4. Constantes de equilíbrio (formação) para os complexos da CMC com os íons Mn^{II} e Zn^{II} (25,0°C e $\mu = 0,100$ mol/L) _____ 27
- Tabela 5. Bandas observadas nos espectros no infravermelho para CMC/HCMC e suas respectivas atribuições (Zaleska H. et al, 2002 e Skoog, 1996). _____ 51
- Tabela 6. Posição das bandas dos espectros dos três tipos de CMC na presença dos íons metálicos Fe^{III} , Mn^{II} e Zn^{II} e proposta para seus modos de coordenação (Nakamoto, 1986). _____ 63
- Tabela 7. Bandas observadas nos espectros do material cimentício endurecido_ 71

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A

Figura A1.1. Espectros da Solução de CMC-Denver-092 para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 820 nm.

Figura A1.2. Espectros da Solução de CMC-Denver-092 para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 240 a 360 nm.

Figura A1.3. Espectros da Solução de CMC-Denver-093 para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 820 nm.

Figura A1.4. Espectros da Solução de CMC-Denver-093 para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 240 a 360 nm.

ANEXO B

Figura B.1. Espectros da Solução CMC-Denver-092-Fe^{III} na proporção 1:1 ligante-metal para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 820 nm.

Figura B.2. Espectros da Solução CMC-Denver-092-Fe^{III} na proporção 1:1 ligante-metal para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 390nm.

Figura B.3. Espectros da Solução CMC-Denver-093-Fe^{III} na proporção 1:1 ligante-metal para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 820 nm.

Figura B.4. Espectros da Solução CMC-Denver-093-Fe^{III} na proporção 1:1 ligante-metal para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 390 nm.

Figura B.5. Espectros da Solução CMC-Denver-092-Fe^{III} na proporção 2:1 ligante-metal para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 820 nm.

Figura B.6. Espectros da Solução CMC-Denver-092-Fe^{III} na proporção 2:1 ligante-metal para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 440 nm.

Figura B.7. Espectros da Solução CMC-Denver-093-Fe^{III} na proporção 2:1 ligante-metal para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 820 nm.

Figura B.8. Espectros da Solução CMC-Denver-093-Fe^{III} na proporção 2:1 ligante-metal para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 440 nm.

ANEXO C

Figura C.1. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-092-Fe^{III}, nas faixas de pH menor que 2,00 (C.1.a); entre 2,00 e 2,40 (C.1.b); 3,00 e 7,50 (C.1.c) e maior que 12 (C.1.d), na proporção 1:1 ligante-metal.

Figura C.2. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-092-Fe^{III}, nas faixas de pH menor que 2,00 (C.2.a); entre 2,00 e 2,40 (C.2.b); 3,00 e 7,50 (C.2.c) e maior que 12 (C.2.d), na proporção 2:1 ligante-metal.

Figura C.3. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-093-Fe^{III}, nas faixas de pH menor que 2,00 (C.3.a); entre 2,00 e 2,40 (C.3.b); 3,00 e 6,00 (C.3.c); 6,00 a 8,00 (C.3.d) e maior que 12 (C.3.e), na proporção 1:1 ligante-metal.

Figura C.4. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-093-Fe^{III}, nas faixas de pH menor que 2,00 (C.4.a); entre 2,00 e 2,40 (C.4.b); 3,00 e 6,00 (C.4.c); 6,00 a 8,00 (C.4.d) e maior que 12 (C.4.e), na proporção 2:1 ligante-metal.

ANEXO D

Figura D.1. Espectros das Soluções CMC-092-Mn^{II} nas proporções 1:1 ligante-metal para a região de pH entre 2,0 e 12,0 e varredura de 190 e 820 nm.

Figura D.2. Espectros das Soluções CMC-092-Mn^{II} nas proporções 1:1 ligante-metal para a região de pH entre 2,0 e 12,0 e varredura de 240 e 390 nm.

Figura D.3. Espectros das Soluções CMC-092-Mn^{II} nas proporções 2:1 ligante-metal para a região de pH entre 2,0 e 12,0 e varredura de 190 e 820 nm.

Figura D.4. Espectros das Soluções CMC-092-Mn^{II} nas proporções 2:1 ligante-metal para a região de pH entre 2,0 e 12,0 e varredura de 240 e 390 nm.

Figura D.5. Espectros das Soluções CMC-093-Mn^{II} nas proporções 1:1 ligante-metal para a região de pH entre 2,0 e 12,0 e varredura de 190 e 820 nm.

Figura D.6. Espectros das Soluções CMC-093-Mn^{II} nas proporções 1:1 ligante-metal para a região de pH entre 2,0 e 12,0 e varredura de 240 e 390 nm.

Figura D.7. Espectros das Soluções CMC-093-Mn^{II} nas proporções 2:1 ligante-metal para a região de pH entre 2,0 e 12,0 e varredura de 190 e 820 nm.

Figura D.8. Espectros das Soluções CMC-093-Mn^{II} nas proporções 2:1 ligante-metal para a região de pH entre 2,0 e 12,0 e varredura de 240 e 390 nm.

ANEXO E

Figura E.1. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-092-Mn, nas faixas de pH menor que 2,00 (E.1.a); entre 2,00 e 7,60 (E.1.b); 8,00 e 9,35 (E.1.c); 9,50 e 10,50 (E.1.d) e maior que 12 (E.1.e), na proporção 1:1 ligante-metal.

Figura E.2. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-092-Mn^{II}, nas faixas de pH próximo a 2,00 (E.2.a); entre 3,00 e 7,60 (E.2.b); 8,00 e 9,85 (E.2.c); 9,50 e 10,50 (E.2.d) e maior que 12 (E.2.e), na proporção 2:1 ligante-metal.

Figura E.3 Comportamento espectroscópico da solução de CMC-093-Mn^{II}, nas faixas de pH menor que 2,00 (E.3.a); entre 2,00 e 7,60 (E.3.b); 8,00 e 9,35 (E.3.c); 9,50 e 10,50 (E.3.d) e maior que 12 (E.3.e), na proporção 1:1 ligante-metal.

Figura E.4. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-093-Mn^{II}, nas faixas de pH próximo a 2,00 (E.4.a); entre 2,00 e 3,50 (E.4.b); 5,00 e 10,00 (E.4.c); 10,00 a 11,00 (E.4.d) e maior que 12 (E.4.e), na proporção 2:1 ligante-metal.

ANEXO F

Anexo F1. Micrografias obtidas para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com magnificações de 500X(F1.a), 1000X(F1.b) e 3000X(F1.c).

Anexo F2. Micrografias obtidas para o material endurecido (Base) com adição de CMC-093, em magnificações de 1000X(F2.a) e 3000X(F2.b).

Anexo F3. Micrografias obtidas para o material endurecido (Base) com adição dos complexos CMC-093-Fe, em magnificações de 1000X(F3.a), 3000X(F3.b) e 10000X(F3.c)

Anexo F4. Micrografias obtidas para o material endurecido (Base) com adição dos complexos CMC-093-Mn, em magnificações de 1000X(F4.a), 3000X(F4.b) e 10000X(F4.c)

Anexo F5. Micrografias obtidas para o material endurecido (Base) com adição dos complexos CMC-093-Zn, em magnificações de 1000X(F5.a) e 3000X(F5.b).

Anexo F6. Micrografias obtidas para o material endurecido (Base) com adição dos íons metálicos Zn²⁺, em magnificações de 1000X(F6.a) e 3000X(F6.b).

Anexo F7. Micrografias obtidas para o material endurecido (Base) com adição dos íons metálicos Mn^{2+} , em magnificações de 1000X(F7.a) e 3000X(F7.b).

Anexo F8. Micrografias obtidas para o material endurecido (Base) com adição dos íons metálicos Fe^{3+} , em magnificações de 1000X(F8.a) e 3000X(F8.b).

Anexo F9. Micrografias obtidas para o material endurecido (Base) com adição dos complexos CMC-092-Fe, em magnificações de 1000X(F9.a), 3000X(F9.b) e 10000X(F9.c)

LISTA DE SIGLAS E ABREVEATURAS

CMC – carboximetil celulose

HEC – hidroxietil celulose

DS – grau de substituição

C₃S – silicato tricálcico (3CaO.SiO₂)

C₂S – silicato dicálcico (2CaO.SiO₂)

C₃A – aluminato tricálcico (3CaO.Al₂O₃)

C₄AF – ferro aluminato tetracálcico (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃)

EDTA – ácido etilenodiamino tetraacético

UV-VIS – ultravioleta-visível

IV – infravermelho

M – metal

L – ligante

μ – força iônica

K_{eq} – constante de equilíbrio

H⁺ – íon hidrogênio

e_{ij} – coeficiente estequiométrico do i-ésimo componente na j-ésima espécie

β_j – constante de equilíbrio global da j-ésima espécie

C_k – concentração individual dos componentes do balanço de massa

δ_{fit} – desvio padrão em unidade de pH

a – quociente entre o número de milimol de KOH e o número de milimol de CMC

SEM – microscopia eletrônica de varredura

RESUMO

O crescente uso de polímeros adicionados ao cimento Portland, na forma de aditivos, vem crescendo muito desde o início da década de 1960. Os aditivos são compostos químicos adicionados no processo de mistura com o cimento, com objetivo de fornecer melhora de desempenho em diversas de suas propriedades, tais como aumento de retenção de água da pasta fresca, impermeabilização, resistência a ataques químicos externos, durabilidade e aumentos de resistência mecânica em geral. Dentro do contexto deste trabalho, a pesquisa de novos materiais que possam promover melhoras nas propriedades do cimento Portland, foram estudadas a obtenção e a formação de complexos metálicos de carboximetilcelulose (CMC) juntamente com os íons Fe^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} e a sua adição à massa cimentícia.

Inicialmente foi realizado o estudo por titulação potenciométrica do equilíbrio químico da carboximetilcelulose (CMC) e os íons Fe^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} onde, com o auxílio de programas computacionais de cálculo, obtiveram-se as constantes de equilíbrio de formação dos complexos entre a CMC e os íons estudados. A constante de formação dos complexos da CMC e os íons Mn^{2+} mostraram-se maiores que para os íons Zn^{2+} . O cálculo não foi realizado para o sistema contendo os íons Fe^{3+} devido à formação de produtos de hidrólise insolúveis logo no início das titulações potenciométricas.

Com o objetivo de confirmar a formação e especiação dos complexos estudados pela titulação potenciométrica, foram promovidos estudos por espectroscopia no ultravioleta-visível. Os espectros obtidos apresentaram um alargamento expressivo das bandas atribuídas aos íons metálicos na presença da CMC, indicando uma interação dos grupos carboxilato da CMC e os íons metálicos. Estudos espectroscópicos no infravermelho também confirmaram a interação dos íons metálicos com os sítios básicos da CMC, ocorrendo principalmente mudanças nas bandas atribuídas aos grupos carboxilato, as quais sofrem desvios significativos quando na presença do íon metálico.

Os complexos de CMC e os íons Fe^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} obtidos foram então adicionados, na forma de solução, ao cimento Portland como aditivos de argamassas em proporção 1:3 cimento-areia. Foram realizados testes de desempenho mecânico do material endurecido, onde moldaram-se corpos de prova prismáticos e após tempos de cura de 1, 28 e 56 dias, foram então submetidos a testes de resistência à compressão e resistência à flexão em prensa hidráulica específica.

Apenas um tipo de CMC testado apresentou uma melhora no desempenho mecânico da pasta endurecida, juntamente com a adição do complexo de ferro(III) do mesmo tipo de CMC, em tempos de cura de 28 dias. Todas as demais adições não apresentaram melhoras significativas no desempenho mecânico, com exceção da adição dos íons Zn^{2+} apenas, que apresentaram melhoras significativas tanto na resistência à compressão quanto na resistência à flexão. Os corpos de prova rompidos com 1 dia de idade apresentaram um padrão de comportamento semelhante ao observado para os 28 dias de cura. Notou-se no entanto uma melhora significativa pela adição dos complexos de CMC-Fe, observadas anteriormente, já nas primeiras 24h de cura do material. Os corpos rompidos com 56 dias de cura não apresentaram diferenciações significativas.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material endurecido indicou a formação de estruturas morfologicamente diferenciadas pela adição dos complexos de CMC-Fe, o que foi observado em menores proporções para as demais adições. A melhora do desempenho mecânico do material pôde ser atribuída à formação dessas estruturas visto que, a única adição de complexos de CMC e os íons metálicos estudadas, que promoveu a melhora da resistência mecânica do material, foi aquela que apresentou-se morfologicamente diferenciada em relação às demais.

ABSTRACT

The demand on the use of polymers added to the Portland cement as additive is on the increase since the beginning of the decade of 1960. Additives are added to cements in order to improve the performance of various of its properties, such as the increase of water retention, final waterproofing, resistance for chemical attacks, durability and increases in the mechanical resistances among others. This work has aimed at the research of a new material that could promote improvements in the mechanical properties of the Portland cement attained by additions of metallic complexes of carboxymethylcellulose (CMC) together with ions Fe^{3+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} .

It was carried out potentiometric titrations to determine the stability constants of carboxymethylcellulose (CMC) and ions Fe^{3+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} with the aid of computational programs of calculations as well as the speciation of the systems according to variations of pH. The complexes of the CMC and Mn^{2+} had revealed more stable than with Zn^{2+} . It was not possible to determine the values for the system with Fe^{3+} due to formation of insoluble hydrolysis products in very early pH values.

Ultraviolet-visible spectra were obtained to confirm the speciation of the complexes detected by potentiometric titrations. The obtained spectra showed features indicating major interactions of the metal ions and the carboxylic groups of CMC. These chemical aspects were later confirmed by infrared studies on the solids extracted from the aqueous solutions of CMC and the metallic ions.

The obtained complexes of CMC and Fe^{3+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} were then added as aqueous solutions, to the Portland cement (ratio 1:3 cement-sand) as additives. After cure times of 1, 28 and 56 days, mechanical performance was carried out in prismatic samples previously molded by testing the impact strength and flexural properties using a hydraulic press.

Only a sample of CMC showed mechanical properties improvement and also only this CMC complexed to iron (III) showed an increase in 28 days of cure time. Whilst with zinc (II), all complexes showed an improvement in the mechanical performance of the cement. The results to the obtained samples with 1 and 28 days of age presented a similar behavior in these mechanical tests. A significant

improvement when the addition of the complexes of CMC-Fe was done to the cement was observed in the first 24h of cure of the material. The results for the material with 56 days of age did not present significant differences from the 28 days of the cure materials.

Scanning electron microscopy of the hard materials indicated morphologically differentiated structure formation by the addition of the complexes of CMC and Fe. These differentiations seen by SEM could be the answer to the increase in the mechanical properties since the CMC – complex added materials were those showing mechanical properties improvements.

1. INTRODUÇÃO

Uma nova tendência de produtos derivados de cimento na construção civil é a crescente variedade de argamassas industriais encontradas no mercado. Essa diversificação vem de encontro à necessidade de fornecimento de materiais de construção que possam oferecer um melhor desempenho, promovendo maior confiança e segurança quando utilizados, adaptando cada tipo de produto a uma utilização específica. Dentro desse contexto pode-se citar o uso crescente de polímeros que, quando adicionados às argamassas industriais, proporcionam uma melhora significativa em propriedades como resistência final do material, facilidade de aplicação, impermeabilidade, dentre outras. Argamassas industriais podem ser consideradas como misturas íntimas de três tipos de materiais diferentes, o aglomerante (cimento Portland, em geral), agregado (areia) e aditivos com finalidades específicas para cada tipo de argamassa. Os aditivos são compostos químicos adicionados no processo de mistura com o objetivo de fornecer certas propriedades específicas, como a retenção de água, proporcionada por derivados de celulose, que permitem uma maior permanência da água na massa melhorando suas características físicas e mecânicas. Outros tipos de compostos, como poliésteres, poliuretanos, resinas acrílicas, vêm sendo incorporados a esse tipo de material desde o início da década de 1960, visando a melhoria de propriedades (**Shaw, 1985**). Muitas destas resinas apresentam alto grau de toxidez durante sua aplicação, inflamabilidade, custos elevados, além de necessitarem de aquecimento após a aplicação para cura do material.

Dessa maneira existe uma necessidade de pesquisar e desenvolver materiais alternativos que possibilitem suprir algumas das necessidades acima citadas, além de apresentarem um maior comprometimento ambiental tanto na produção quanto na utilização do material endurecido (**Fowler, 1999**). Estudos utilizando diversos tipos de polímeros derivados de carboidratos já foram realizados, tais como a hidroxietilcelulose e a carboximetilcelulose (**Ziyi Lu, 2000**).

Por ser a celulose um dos principais constituintes da parede celular dos vegetais e o biopolímero mais abundante na biosfera terrestre (**Pigman, 1970**), de fácil extração, e também pela sua grande capacidade de renovação, toma-se

pertinente a utilização de seus derivados, como a carboximetilcelulose, como aditivos na indústria da construção civil. A carboximetilcelulose possui um processo de produção relativamente simples e barato que resulta em um produto relativamente puro, atóxico e de fácil manuseio, tomando sua utilização economicamente viável. Além disso, a carboximetilcelulose possui uma vasta gama de aplicações na indústria alimentícia, como emulsificante e formador de películas protetoras, na indústria farmacêutica, também como agente espessante e até na indústria petrolífera, facilitando a escavação de poços de extração, o que torna seu estudo químico bastante relevante **(Whistler, 1973)**.

Alguns estudos utilizando derivados de celulose adicionados ao cimento Portland, como a hidroxietilcelulose (HEC) **(Singh, 2003)** e a carboximetilcelulose (CMC) indicam melhorias de propriedades finais da pasta endurecida **(Ziyi Lu, 2000)**. Como o íon Fe^{III} está presente na química do cimento na forma de óxidos e a verificação de sua adição nas propriedades do cimento estão descritas em trabalhos anteriores **(Olmo, 2001)** e os íons Mn^{II} e Zn^{II} são largamente utilizados na indústria siderúrgica e de materiais, na composição de materiais mais resistentes, toma-se pertinente um estudo do equilíbrio químico dos possíveis complexos formados por estes íons e a CMC, bem como sua influência nos materiais de construção previamente citados, proporcionando uma ampliação do conhecimento a respeito desse biopolímero.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Obtenção de materiais diversificados pela adição de complexos da carboximetilcelulose com os íons metálicos Fe^{III} , Mn^{II} e Zn^{II} ao cimento Portland. Espera-se que esta adição confira características diferenciadas ao produto final (material endurecido) em relação a uma mistura ordinária de cimento Portland.

2.2 ESPECÍFICOS

2.2.1. Determinação das constantes de estabilidade dos complexos formados pela carboximetilcelulose com os íons metálicos previamente citados, através da utilização da técnica de titulação potenciométrica e de programas computacionais de cálculo. De posse dessas constantes obter a especiação desses complexos em função do pH.

2.2.2. Monitorar, através de titulações no UV-Vis, a formação e o desaparecimento das espécies complexadas propostas pela titulação potenciométrica de acordo com a variação de pH.

2.2.3. Analisar os complexos formados no estado sólido, por espectroscopia de infravermelho, em função da especiação anteriormente obtida em solução. Proceder à análise morfológica mediante microscopia eletrônica de varredura.

2.2.4. Obter informações a respeito da influência dos complexos, quando agregados ao cimento Portland na forma de argamassas, em ensaios de resistência mecânica (compressão, flexão), e pelas análises por espectroscopia no infravermelho e por microscopia eletrônica de varredura dos materiais endurecidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CARBOXIMETIL CELULOSE (CMC)

A carboximetilcelulose de sódio, usualmente chamada de éter hidrossolúvel, é obtida através da reação do monocloroacetato de sódio com álcali de celulose. Devido a suas notáveis propriedades de suspender sólidos, modificar a viscosidade de soluções aquosas e formar filmes resistentes, tem-se justificado o rápido crescimento de seu uso industrial desde 1947. Inicialmente a carboximetilcelulose de sódio era usada como substituta de gomas naturais. Como novos mercados baseados em suas propriedades estavam se desenvolvendo, grandes volumes desse derivado de celulose passaram a ser empregados na produção de papel, tecidos, detergentes, fluidos perfurantes e até camadas protetoras de alimentos. No seu grau mais purificado, conhecido como goma celulósica, é extensivamente usada nas indústrias farmacêuticas, cosméticas e alimentícias (**Whistler, 1973**).

Foi desenvolvida na Alemanha logo após a Primeira Guerra Mundial, sendo primeiramente utilizada como um substituto da gelatina. Entretanto, a produção em escala comercial foi adiada pelos altos custos de produção e as dificuldades técnicas. A descoberta de que o polímero melhorava a performance dos detergentes sintéticos, associada à falta de gomas hidrossolúveis na Alemanha durante a Segunda Guerra Mundial, promoveu a produção em grande escala. A produção comercial teve início nos Estados Unidos no final de 1943 através da empresa Hercules Incorporated. Até a década de 1980, dentre as empresas que produziam e comercializavam a carboximetilcelulose, em diversos graus de pureza, podemos citar: Hoeschst, Basf, DuPont, Union Carbide, Wyandotte Chemical Corp. e Hercules Powder (**Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, 1987**).

A carboximetilcelulose também funciona como agente retardador de perda de água em cimentos sob condições de altas temperaturas e pressões. Não são encontradas na literatura referências sobre a utilização da carboximetilcelulose complexada a íons metálicos, nem o estudo das propriedades que esse material poderia conferir ao produto final quando adicionado ao cimento Portland. Existem, até

o presente momento, estudos realizados somente com a carboximetilcelulose e outros derivados de celulose, além de demais polímeros sintéticos agregados ao cimento (**Póvodas et al., 1999; Ziyi Lu, 2000**), cujos resultados serão discutidos no item 3.3.2.

Devido aos três grupos hidroxila reativos presentes em cada unidade *D*-glucopiranosil da cadeia de celulose (Figura 1), é teoricamente possível introduzir até três grupos carboximetil por unidade monomérica. Tal produto é descrito como tendo um grau de substituição máximo 3,0. A carboximetilcelulose de sódio comercial possui um grau de substituição médio menor que 1,5, onde a faixa mais comum é situada entre 0,4 e 0,8 (**Whistler, 1973**). As propriedades da carboximetilcelulose de sódio variam com a uniformidade da substituição, o grau de substituição (DS) e o grau de polimerização (DP). Em geral, os tipos de baixa substituição (DS 0,3 ou menor) são insolúveis em água porém solúveis em álcali. A solubilidade em água é atingida com um grau de substituição maior que 0,4. O grau de polimerização da molécula de celulose é altamente responsável pela ação espessante; isto é, o comprimento médio da cadeia polimérica está relacionado com a viscosidade da solução. O grau de polimerização para os tipos comerciais situa-se entre 500 e 2000 (**Whistler, 1973**). Os grupos hidroxila não substituídos da carboximetil celulose de sódio proporcionam centros para reações típicas de celulose, onde éteres ou ésteres podem ser formados podendo também, dependendo da estereoquímica destes grupamentos, participarem na complexação com íons metálicos de acidez de Lewis consideráveis (**Pigman, 1970**).

Um fato importante é que, em soluções aquosas, a carboximetilcelulose forma compostos insolúveis com alguns metais (**Whistler, 1973**), o que será explorado com maior ênfase posteriormente nesse trabalho.

Filmes purificados podem ser obtidos pela evaporação de uma solução de carboximetilcelulose. Tais filmes, razoavelmente flexíveis, são resistentes a óleos, gorduras ou solventes orgânicos. Filmes insolúveis em água podem ser produzidos a partir de um filme seco de carboximetilcelulose pelo tratamento com uma solução de um sal apropriado, geralmente de um cátion trivalente, que possa substituir os íons sódio (**Whistler, 1973**).

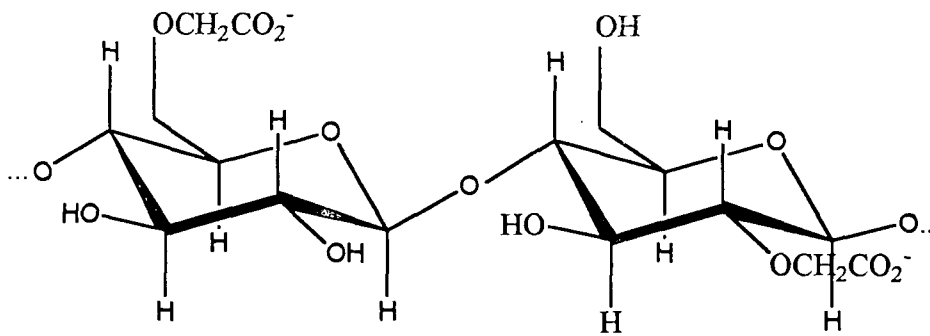


Figura 1. Representação espacial da unidade dimérica de repetição da carboximetilcelulose (DS=1).

3.2. QUÍMICA DO CIMENTO

O cimento teve sua origem há, aproximadamente, 4500 anos, quando imponentes monumentos do Egito antigo utilizavam uma mistura constituída basicamente de gesso calcinado. As grandes obras gregas e romanas foram construídas com o uso de certas terras de origem vulcânica, que possuem propriedades de endurecimento sob a ação da água. Em 1756 o inglês Smeaton conseguiu um produto de alta resistência pela combinação de calcários moles e argilosos, sendo considerado o inventor do cimento artificial. Seis anos depois, outro inglês, Joseph Asparidin, patenteia o “Cimento Portland”, que recebe esse nome por apresentar cor e propriedades de durabilidade e solidez semelhantes às das rochas da ilha britânica de Portland.

O cimento Portland pode ser considerado um aglomerante hidráulico constituído basicamente de óxidos de cálcio, silício, alumínio e ferro, que quando misturado com água (em certas proporções) endurece, apresentando uma resistência à compressão mais elevada que a de outros aglomerantes hidráulicos, como a cal por exemplo. É um produto resultante da moagem do clínquer, este obtido pelo cozimento até fusão incipiente de uma mistura de calcário e argila convenientemente dosada e homogeneizada. Após a queima, é feita uma pequena adição de sulfato de cálcio (gesso) com objetivo de retardar o tempo de início das reações do aglomerante com a água (Petrucci, 1993). O clínquer apresenta uma constituição variável em relação à natureza de sua matéria prima e ao processo de queima realizado, podendo

apresentar uma composição básica como a descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Compostos anidros constituintes do cimento (Maida, 1989)

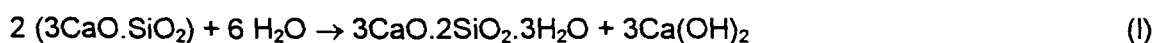
Denominação	Fórmula	Simplificação	Teor	Usualmente
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	20 - 65 %	Alita
Silicato bicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	10 - 55%	Belita
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	0 - 15%	Celita
Ferro aluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5 - 15%	Felita
Óxido de cálcio livre	CaO		< 2%	Cal livre
Óxido de magnésio livre	MgO		< 1%	Periclásio

Tanto a alita quanto a belita não se apresentam sob formas quimicamente puras, podendo incorporar, na sua forma cristalina, óxidos minoritários - MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , dentre outros. Estes minerais, alita e belita, são os responsáveis pelas propriedades de resistência do cimento endurecido, sendo que a belita leva a um endurecimento mais lento que a alita, ambas responsáveis pela formação de cristais usualmente denominados tobermorita, esquematicamente representados por C-S-H ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Maida, 1989).

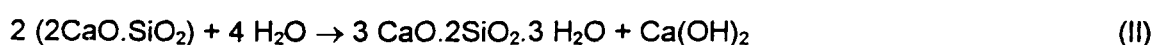
3.2.1 - Hidratação do Cimento

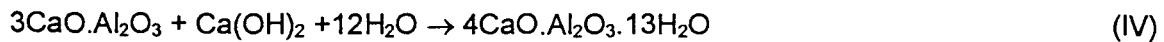
O estudo da hidratação do cimento é muito difícil não somente porque existem diversas reações de hidratação simultâneas, mas também pela interação química entre os produtos enquanto estão se formando. Assim, as equações fornecidas abaixo apresentam um comportamento médio, podendo apresentar compostos diferentes e/ou omitidos. No entanto o estudo das reações individuais não deixa de ser relevante para o entendimento do processo de hidratação do cimento, onde basicamente quatro reações ocorrem simultaneamente.

a) Hidratação do silicato tricálcico (C_3S)

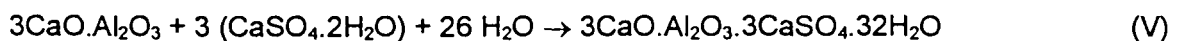


b) Hidratação do silicato bicálcico (C_2S)



c) Hidratação do ferro aluminato tetracálcico (C₄AF)d) Para o aluminato tricálcico (C₃A)

Todas as reações de hidratação são altamente exotérmicas, o que promove um considerável aquecimento da mistura, sendo a quantidade total de calor liberado cerca de 120 cal/g de cimento (**Maida, 1989**). A reação do C₃A com a água é tão rápida que, se não houvesse a adição da gipsita, poderia ocorrer uma pega instantânea do cimento, impossibilitando seu manuseio. A gipsita reage com o C₃A para formar o sulfoaluminato de cálcio, também conhecido como etringita:



Como a etringita é insolúvel, impede a cristalização e, conseqüentemente, a pega instantânea do cimento. O gesso também reage com o C₄AF formando produtos que pouco influem no desempenho do material (**Maida, 1989**). No entanto pode-se dizer que o C₄AF existente no cimento, responsável por sua aparência, ocorre em pequenas quantidades e sua contribuição para o desempenho do cimento é pouco significativa.

3.2.2 – Aditivos utilizados na indústria do Cimento

Como relatado anteriormente, aditivos são compostos químicos que, ao serem adicionados à pasta cimentícia, promovem modificações em suas propriedades físico-químicas. As propriedades desenvolvidas pelos aditivos na pasta endurecida estão relacionadas ao tipo de aditivo e suas respectivas interações nas diversas fases de cura do cimento. Quando os aditivos apresentam um caráter polimérico tem-se os concretos e argamassas “modificados pelo polímero”. A utilização desse tipo de material modificado apresentou um rápido crescimento a partir do início da década de 1980. Diversos tipos de dispersões, ou emulsões poliméricas são utilizados como aditivos para concretos e argamassas modificadas, podendo-se citar a borracha látex de estireno-butadieno (SBR), o etileno-vinil acetato (EVA), resinas epoxi (ER), além

de vários tipos de polímeros hidrossolúveis, como a metilcelulose (MC), a hidroxietilcelulose (HEC), dentre outros, para as mais diversas utilizações **(Ohama, 1997)**.

A adição do álcool polivinílico (PVA), por exemplo, um polímero sintético solúvel em água a partir da hidrólise do acetato de polivinila (PVAc), tem como objetivo o aumento da aderência de argamassas comerciais ao substrato na qual é aplicada **(Póvodas, 1999)**. O PVA envolve os grãos de cimento tornando a massa mais densa e homogênea, aumentando sua flexibilidade e plasticidade e conseqüentemente a resistência à compressão, à flexão e aderência, além de reduzir a permeabilidade da argamassa. Uma melhora ainda mais pronunciada de argamassas em geral é promovida pela utilização de aditivos retentores de água, como por exemplo o HEC. A perda de água afeta o processo de hidratação do aglomerante, que depende da quantidade de água livre presente na pasta. O HEC é um aditivo derivado da celulose pela eterificação parcial dos grupos hidroxila da celulose, e então reage com óxido de etileno para a formação do HEC. Esse aditivo é responsável por aumentar a plasticidade e a coesão da massa fresca, promove retardos nos tempos de pega, o que aumenta o período de aplicação da massa e incorpora ar, deixando a massa mais trabalhável **(Póvodas, 1999)**.

Na maioria da vezes os aditivos são utilizados em conjunto, o que promove uma modificação ainda mais específica do material, gerando novos conceitos de materiais utilizados na construção civil. Os polímeros são adicionados líquidos, na forma de solução, dispersão ou em pós redispersíveis, como mostrado na Figura 2.

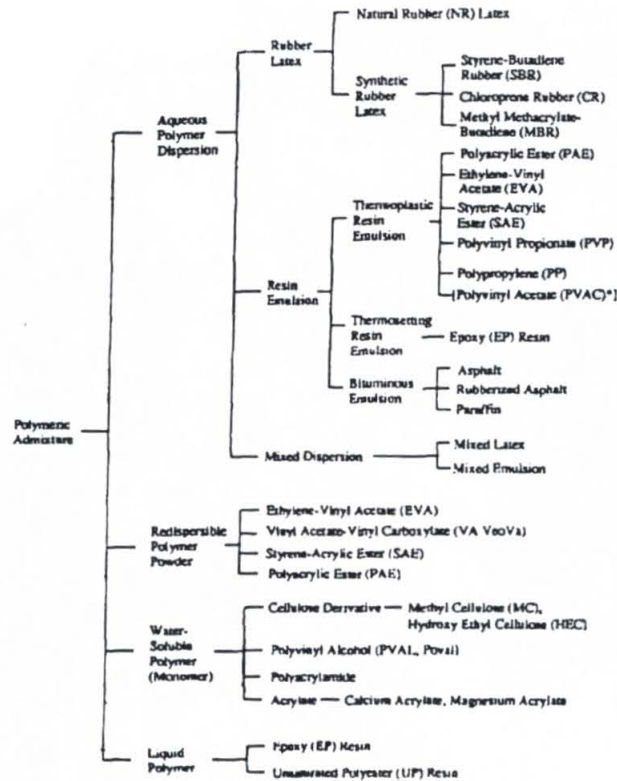


Figura 2. Classificação de misturas poliméricas para argamassas e concretos modificados (Ohama, 1997).

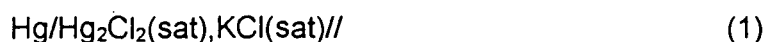
4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

A técnica da titulação potenciométrica, considerada um caso específico dos métodos potenciométricos de análise, consiste em seguir a variação da concentração de um analito em especial, ao qual é adicionada uma solução titulante, em função do potencial desenvolvido por um eletrodo indicador específico (Skoog, 1996). É também a técnica mais utilizada para a determinação de constantes de dissociação ácido-base

e das constantes de estabilidade de complexos metálicos (**Connors, 1987**). O Laboratório de Equilíbrio Químico - LEQ - UFPR vem desenvolvendo ao longo dos anos uma metodologia especial, que possibilita o trabalho com biopolímeros e íons metálicos obtendo-se com dados de titulações potenciométricas, constantes de estabilidade dos sistemas estudados, relatados na literatura (**Mercê et al. 2001, 2001a; Lombardi & Mercê, 2002; Mercê, et al., 2002**).

O aparato mínimo necessário para a utilização da técnica da titulação potenciométrica consiste em um eletrodo de referência que desenvolve um potencial constante (0,2444V a 25°C, para o eletrodo de calomelano) independentemente da variação de concentração da solução titulada. Este eletrodo pode ser representado esquematicamente pela equação 1 (**Skoog, 1996**):



e um eletrodo indicador que varia o potencial desenvolvido de acordo com a *atividade* do analito. Para casos especiais em que a força iônica da solução de análise é mantida constante e num valor mais elevado que a faixa de concentração do analito, o coeficiente de atividade é mantido constante permitindo que o eletrodo indicador tenha relação direta com a *concentração* do analito.

O estudo da carboximetilcelulose por titulação potenciométrica foi realizado após uma prévia dissolução de 0,1mmol (0,0242g, em relação à unidade de repetição monomérica da unidade de açúcar com uma substituição, DS=1), em solução suporte de KCl (Carlo Erba, Italy - com força iônica = 0,100mol/L), perfazendo um volume total de 40,0 mL, sendo posteriormente titulada por uma solução de KOH (0,1 mol/L), padronizada previamente. Os íons metálicos foram adicionados na forma de solução em volume suficiente para perfazer as proporções molares 1:1 e 2:1 (ligante-metal).

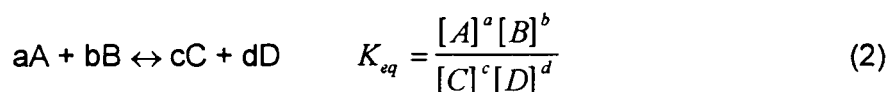
Foi utilizada como ligante, a carboximetilcelulose de sódio (SIGMA – Low Viscosity), DS = 1,07, (determinado pela equipe do professor Thomaz Heinze da Universidade de Jena, Alemanha), como descrito em **Saake et al., 2001**. Os íons metálicos utilizados neste trabalho – Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} – foram adicionados em forma de soluções, preparadas a partir dos respectivos sais: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cinética Química, Brasil), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Reagen, Brasil), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (J.T.Baker, EUA). As soluções aquosas desses sais, de concentração aproximadamente 0,01mol/L,

foram previamente padronizadas por titulações complexométricas, utilizando EDTA (0,01 mol/L - Reagen, Brasil), com os indicadores negro de Eriocromo T (Merck – Germany) para o Zn^{2+} e o Mn^{2+} , e o indicador azul de variamina (Merck – Germany), para o Fe^{3+} (Schwarzenbach, 1969). Todas as soluções foram preparadas com água destilada e desionizada. A solução titulante utilizada de KOH potássio (Merck, Germany), na concentração aproximada de 0,1 mol/L, foi previamente padronizada por titulação com biftalato de potássio (Merck, Germany) e fenolftaleína como indicador.

4.1.1- Cálculos das Constantes de Estabilidade

Os dados obtidos pela técnica da titulação potenciométrica, ou seja, os valores de pH de acordo com os incrementos de volumes de base, o número de moles dos reagentes adicionados, a concentração (mol/L) do titulante, constantes de protonação do ligante e de hidrólise dos metais empregados, foram analisados com o auxílio de programas computacionais específicos para calcularem as constantes de estabilidade condicionais dos sistemas (Martell & Motekaitis, 1992).

Para espécies em solução e em equilíbrio pode-se definir a constante de equilíbrio condicional (K_{eq}) pela equação geral (2), onde a atividade foi substituída pela concentração:



Entre colchetes tem-se as concentrações em mol/L no equilíbrio (Connors, 1987). Em todas as reações descritas há o envolvimento de íons H^+ , que influenciam o equilíbrio do eletrodo indicador, fornecendo a concentração desconhecida. As reações paralelas existentes no equilíbrio devem ser consideradas, como as reações de hidrólise dos íons metálicos e formação de produtos insolúveis (observados na forma de precipitados nas titulações), a presença de ânions concorrentes, além da própria constante de dissociação da água (K_w). Todas as constantes de equilíbrio (incluindo as reações paralelas) foram consideradas, originando um balanço de massa e de

carga bastante complexo que é resolvido com o auxílio de programas computacionais, obtendo-se então valores numéricos que expressam as constantes de formação dos complexos em solução no menor desvio padrão. Para os estudos envolvendo macromoléculas, o número de mol do ligante utilizado se baseia na massa molecular de uma unidade de repetição estrutural da macromolécula e da massa pesada (Mercê et al., 2001, 2001a; Lombardi & Mercê, 2002; Mercê, et al., 2002).

4.1.2- Programas de Computador BEST7/SPE

O tratamento matemático do equilíbrio múltiplo envolvendo a formação de complexos desenvolveu-se a partir de estudos clássicos envolvendo de duas a seis constantes parciais (Connors, 1987). Posteriormente os estudos foram desenvolvidos de maneira a considerar um número ainda maior de constantes, além de macromoléculas e aminoácidos (Mercê et al., 2001, 2001a; Lombardi & Mercê, 2002; Mercê, et al., 2002).

O programa BEST7 (Martell & Motekaitis, 1992), desenvolvido em linguagem FORTRAN, permite um tratamento estatístico, através do método dos mínimos quadrados para equilíbrios químicos múltiplos. É utilizado para determinação de constantes de estabilidade e/ou protonação de um sistema, bem como para o cálculo da concentração correta do ligante. Utilizando os resultados da titulação potenciométrica, que são fornecidos através de um arquivo de dados (input), o programa BEST7 fornece as constantes de formação globais dos complexos metálicos, obtidas através do refinamento dos dados de entrada pela minimização do desvio padrão.

O algoritmo básico no programa BEST7 dado pela equação 3,

$$T_i = \sum_{j=1}^{NS} e_{ij} \beta_j \prod_{K=1}^j [C_k]^{e_{ij}} \quad (3)$$

representa o balanço de massa do i -ésimo componente em termos da j -ésima espécie tomada sobre todas as espécies presentes, NS . A concentração de cada espécie consiste do produto de todas as constantes de estabilidade e das concentrações

individuais dos componentes $[C_k]$ elevados à potência de seus coeficientes estequiométricos e_{ij} . O conjunto de equações simultâneas é resolvido para cada componente $[C_k]$. O valor de $[C_k]$ é particular quando representa a concentração de H^+ calculada, onde é então comparada com a medida de concentração do íon hidrogênio. O desvio padrão em unidade de pH é obtido pela equação 4:

$$\delta_{fit} = (U / N)^{1/2} \quad (4)$$

onde $N = \sum w$ é dado pelas equações (5) e (6) (Martell & Motekaitis, 1992):

$$U = \sum w (pH_{obs} - pH_{calc})^2 \quad (5)$$

$$w = 1 / (pH_{i+1} - pH_{i-1})^2 \quad (6)$$

Todas as quantidades envolvidas no equilíbrio são expressas em milimol. Nesse trabalho foram consideradas as espécies de concentração superior a 10% no equilíbrio em relação à quantidade inicial do íon metálico.

Uma parte integrante do BEST7 é o programa SPE, responsável por gerar a curva da distribuição de espécies, que promove a visualização da quantidade relativa das espécies presentes no equilíbrio em função do pH a partir das constantes de equilíbrio calculadas para os sistemas envolvendo CMC e os íons metálicos Fe^{III} , Mn^{II} e Zn^{II} (Martell & Motekaitis, 1992).

Neste trabalho, três séries de titulações foram feitas, uma apenas com o ligante (CMC) e outras duas com diferentes relações ligante-metal. As relações ligante-metal que levaram à minimização do desvio padrão nos cálculos do programa foram 1:1 e 2:1. Todas as titulações foram feitas no mínimo em triplicata e os resultados selecionados foram aqueles que apresentaram os menores erros associados.

4.2. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

Com o objetivo de confirmar a ocorrência de espécies complexadas em solução, conforme indicado pela técnica da titulação potenciométrica, foram obtidos os espectros, na faixa do ultravioleta – visível, para as soluções de CMC, dos íons metálicos e então das soluções contendo os íons metálicos e a CMC.

Os espectros que forneceram as melhores informações foram obtidos para concentrações de 10^{-3} mol/L, em relação à CMC, em água destilada e desionizada, empregando-se proporções molares 1:1 e 2:1 ligante-metal. O equipamento empregado foi o espectrofotômetro HP 8452 – Diode Array. Foram tomadas alíquotas de 3 mL em cubeta de quartzo (Micronal) a 25°C, que foram tituladas com solução de KOH (Merck, Germany). Os espectros foram obtidos em valores de pH variando de 2,00 a 12,00 (medidos em pHmetro CORNING – 320, USA), com varredura de 190 a 820 nm e resolução de 2 nm.

4.3. Espectroscopia no Infravermelho

Para a técnica da espectroscopia no infravermelho foram utilizadas amostras sólidas obtidas por evaporação a temperatura controlada de 40°C, de soluções contendo CMC e de soluções contendo CMC e os íons metálicos Fe^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} . As soluções do ligante foram preparadas pela dissolução de aproximadamente 0,5g de CMC em cerca de 50mL de água destilada e desionizada, com valores de pH próximos a 2, 4, 6 (pH característico da solução), 10 e 12, pela adição de soluções de ácido nítrico para obtenção de valores inferiores a 6 e de hidróxido de potássio para obtenção de valores de pH acima de 6. As soluções dos complexos foram preparadas a partir da adição de soluções-estoque dos sais metálicos, de maneira a perfazer a relação 1:1 ligante-metal. No caso da solução CMC-Fe, o pH inicial da solução de CMC foi ajustado para menor que 2 antes da adição da solução de ferro, esta última já preparada num pH inferior a 2.

Cada uma das amostras sólidas (0,0010g) foi então moída finamente em KBr (0,1000g) e prensada a 8 ton, obtendo-se pastilhas uniformes e quase totalmente

transparentes. Os espectros foram obtidos num aparelho BIO-RAD (EXCALIBUR Series FTS 3500GX - USA), varrendo-se a região entre 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} em 64 varreduras. Devido ao fato dos espectros obtidos apresentarem-se diluídos, foram produzidas pastilhas com concentrações maiores, entre 3 e 4%, da mesma maneira que para as pastilhas a 1%. Todas as pastilhas foram analisadas.

4.4. Adição dos complexos de CMC com os íons Fe^{III} , Mn^{II} e Zn^{II} ao cimento Portland

A influência da adição da carboximetilcelulose e seus derivados metálicos nas propriedades de resistência mecânica no cimento Portland foi analisada. Os ensaios de resistência mecânica à compressão e à flexão foram feitos no Laboratório de Argamassas localizado no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Votorantim Cimentos S.A, em Curitiba-PR. Para a realização dos ensaios foram utilizados equipamentos de última geração (prensa hidráulica - ToniTechniK TiniNorm 2065 e ToniNorm 1540 para os ensaios de flexão e compressão, respectivamente) dentro de rigorosos procedimentos operacionais que fornecem credibilidade e precisão de resultados.

Foram também realizados ensaios de espectroscopia no infravermelho do material obtido endurecido em diferentes períodos da cura de 7, 14, 28 e maiores que 56 dias, segundo procedimento descrito no item 4.3, em concentração de 2,5%. Foram ainda realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, do material endurecido com mais de 56 dias de idade, dependendo da disponibilidade de atendimento do centro.

4.4.1- Ensaios de Resistência Mecânica

Para tomar possíveis os testes de resistência mecânica de argamassas no estado endurecido fez-se necessária a moldagem de corpos de prova com dimensões definidas para os ensaios de resistência à flexão e à compressão. O cimento utilizado

foi o Cimento Portland tipo CP-II-F-32, cuja composição em termos de óxidos é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição do Cimento CP-II-F-32, ensaios realizados pela Votorantim Cimentos S.A.

COMPOSIÇÃO		
SUBSTÂNCIA	SIMPLIFICAÇÃO	%
SiO ₂	S	19,16
Al ₂ O ₃	A	4,58
Fe ₂ O ₃	F	2,72
CaO	C	61,72
MgO	Mg	1,33
K ₂ O	K	1,23
Na ₂ O	Na	0,07
SO ₃	-	3,11

Inicialmente é feita uma mistura manual de cimento e areia secos, na proporção 1:3 em massa. Com o auxílio de uma bateadeira elétrica é então adicionada à mistura cimento/areia um volume definido de água (20%, em massa) no instante t_0 de mistura, quando se inicia a agitação. No instante $t=30s$ é feita uma pausa até o instante $t = 1min\ 30s$, acionando-se então a bateadeira até o instante $t = 2min\ 30s$. A massa é então posta em repouso, coberta por um pano úmido durante 15 minutos. Após o repouso a argamassa é posta num molde ligado a um equipamento de adensamento. O molde é preenchido em duas etapas: a primeira camada preenche o molde até aproximadamente a sua metade, e então o equipamento de adensamento é acionado de maneira a produzir 30 quedas repetitivas do conjunto de uma altura específica. Outra camada é adicionada, de maneira a transbordar um pouco de massa do molde. Em seguida, aciona-se novamente o equipamento por mais 30 quedas. Retira-se o molde e, de posse de uma régua metálica, rasa-se o mesmo de maneira a retirar o excesso de massa, obtendo-se três corpos prismáticos com dimensões de 40mm x 40mm x 160 mm. Os corpos de prova com adição unicamente de CMC foram preparados com a adição do polímero seco e pulverizado na primeira etapa de

mistura, ou seja misturado manualmente ao cimento e areia secos. Os demais corpos de prova foram moldados com a adição de soluções aquosas (0,1% em massa) de CMC adicionada dos respectivos sais de ferro, manganês e zinco – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cinética Química, Brasil), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, Brasil) e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cinética Química, Brasil), de maneira a perfazer a relação 1:1 metal ligante, num volume total de 500mL.

Após a moldagem os corpos de prova foram armazenados em local apropriado, mantidos a temperatura e umidade relativa controladas de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ e $(60 \pm 5)\%$ respectivamente, durante 28 dias, tempo que se considera como necessário para a hidratação completa do cimento.

Transcorridos 28 dias após a moldagem, os corpos de prova foram levados à prensa hidráulica onde é aplicado um carregamento perpendicularmente à área de 40mm x 160mm (ensaio de flexão), que cresce linearmente através de uma rampa. O equipamento registra o valor máximo suportado pelo corpo até que ocorra a ruptura, gerando, então duas metades que foram utilizadas para o ensaio de compressão, onde um carregamento, também em forma de rampa, é aplicado perpendicularmente a uma superfície de 40mm x 40mm. Novamente o equipamento registra o valor máximo da força aplicada para que ocorra o primeiro sinal de fissura do material. Os valores são apresentados em termos de força, ou carregamento, em kN (quilo Newton) e em MPa (mega Pascal), onde é considerada a relação entre a força aplicada e a área onde é aplicada, representando a tensão máxima suportada, que é uma característica intrínseca do material.

4.4.2- Análise por Espectroscopia no Infravermelho

Após os ensaios de resistência mecânica, nos diversos períodos de cura, os materiais obtidos e testados conforme o procedimento descrito acima foram então moídos finamente para que ensaios espectroscópicos no infravermelho fossem realizados. Cada uma das amostras sólidas (0,0025g) foi misturada e novamente moída, com auxílio de pistilo em graal de cerâmica em presença de KBr (0,1000g – Ecibra, Brasil, grau analítico) sendo então prensadas a 8 ton, obtendo-se pastilhas uniformes e totalmente transparentes. Os espectros foram obtidos em aparelho BIO-

RAD (EXCALIBUR Series FTS 3500GX - USA), varrendo a região entre 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} em 64 varreduras.

4.4.3- Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM

Pequenos fragmentos dos materiais endurecidos, com idades superiores a 56 dias, foram submetidos a análises de microscopia eletrônica de varredura – MEV, realizados no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná. Através da deposição de uma fina camada de ouro metálico em suporte de alumínio apropriado, as micrografias foram obtidas em equipamento Jeol – JSM – 6360LV, Scanning Electron Microscopy, Japan, com ampliações de 500X, 1000X e 3000X. Para algumas amostras foi necessária a utilização de ampliações maiores, podendo chegar a 10000X.

4.5. REAGENTES

O aparato experimental consiste de um eletrodo indicador de membrana de vidro sensível à concentração dos íons H^+ (Analyser – Brasil, modelo 1A01-CJ) e um eletrodo de referência de calomelano saturado (Analyser – Brasil, modelo 3A41-CJ), acoplados a um pHmetro (MICRONAL – Brasil, B374) calibrado na terceira casa decimal com soluções de KCl/HCl como descrito na literatura (**Martell & Motekaitis, 1992**) e uma célula reacional de parede dupla, termostaticada por um banho (MICROQUÍMICA – Brasil, MQBTC 99-20) à temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C, devidamente vedada de maneira a permitir a utilização de atmosfera inerte (N_2 , White Martins - grau comercial). O gás inerte foi previamente lavado em três frascos lavadores contendo pirogalol e solução KOH 1M, solução de KOH 1M e solução de KOH 0,1M, respectivamente. As soluções titulantes foram adicionadas à célula reacional por meio de uma bureta digital semi-automática (SIGMA- Techware – USA, 25,00 mL), em incrementos de volume iguais a $0,02 \pm 0,01$ mL.

Nas análises por espectroscopia no ultravioleta-visível foram utilizadas soluções de carboximetilcelulose de três tipos diferentes: CMC Sigma – Low Viscosity (DS=1,07), CMC Induskol, Denver-Cotia, lote 5-092/03 (DS = 1,19) e CMC Induskol

lote 5-093/03 (DS = 0,89). As soluções do íons metálicos foram preparadas a partir dos mesmos sais descritos na seção 4.1. Os valores de pH foram acertados com soluções de HNO₃ (Reagen, Brasil) e de KOH (Merck, Germany).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Titulação Potenciométrica

A técnica da titulação potenciométrica foi empregada com o objetivo de obter dados do equilíbrio de complexação da CMC com os íons metálicos Fe³⁺, Mn²⁺ e Zn²⁺, conforme metodologia empregada em estudos realizados anteriormente com outros biopolímeros (Mercê et al., 2001, 2001a; Lombardi & Mercê, 2002; Mercê, et al., 2002). Utilizou-se um tempo de aproximadamente 12h para a solubilização prévia das amostras de CMC, em 20mL de água desionizada.

As curvas de titulação para a carboximetilcelulose com adição de solução de ácido nítrico (HCMC, para acertar o pH ≈2,0) e para a CMC pura são apresentadas na Figura 3.

Como o pH de dissolução natural da CMC encontra-se próximo a 6,0, fez-se necessária a adição de ácido inorgânico forte para que a desprotonação dos grupamentos carboxilatos do ligante possa ser monitorada pela titulação potenciométrica. Ambas as curvas (as mais representativas de uma série de titulações que apresentaram comportamentos pouco diferentes) são apresentadas na Figura 3. As mesmas curvas são comparadas na Figura 4, onde é explicitada a região para valores de $a < 0$, correspondente à titulação do ácido forte adicionado ao sistema HCMC antes do início da titulação.

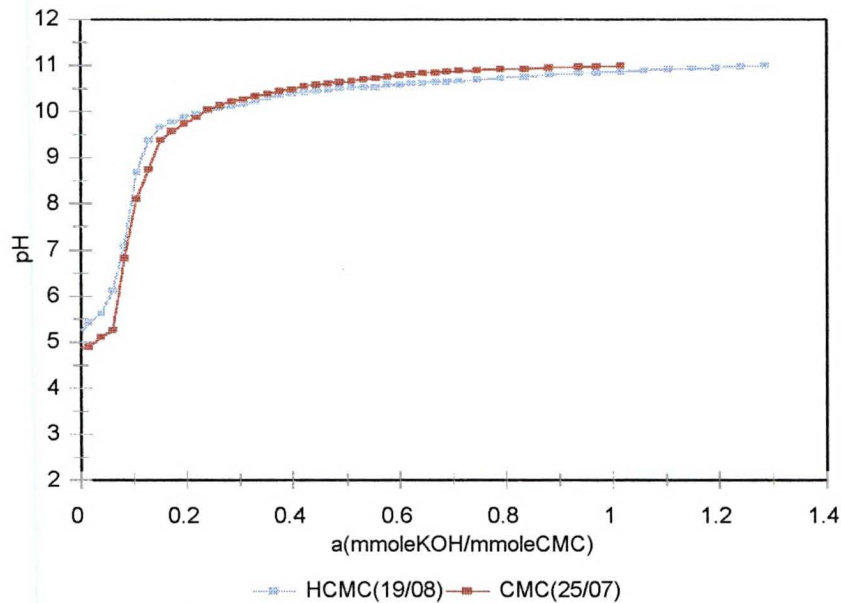


Figura 3. Curvas de titulação representativas para HCMC e CMC.

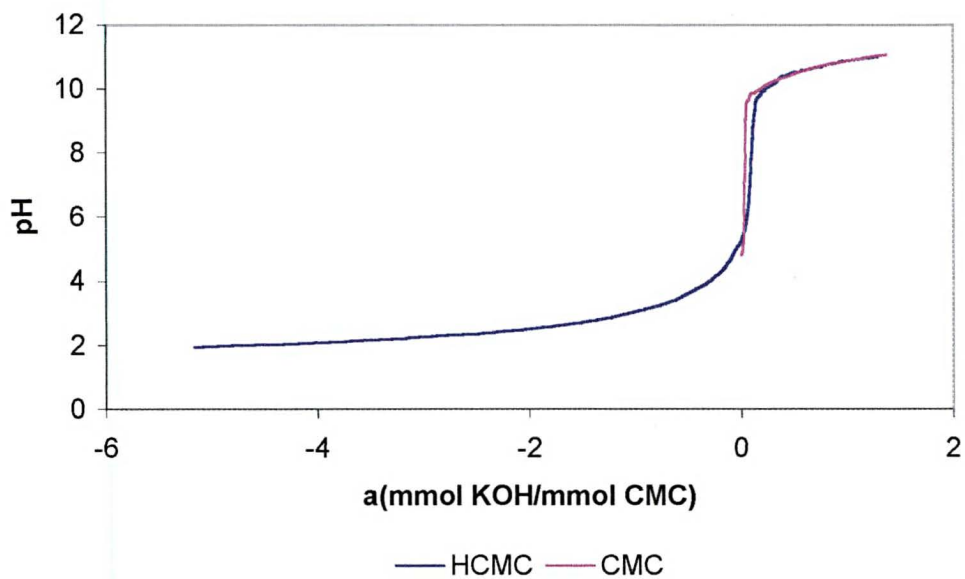


Figura 4. Curvas de titulação representativas para HCMC e CMC em toda a faixa de valores de a .

Os comportamentos das duas amostras são bastante similares, apresentando uma região de inflexão para valores de a (número de milimols de KOH por número de milimols de ligante) próximos a 0,09. Teóricamente a inflexão da titulação deveria ocorrer em $a=0$, pois em valores de pH próximos a 5,0 todos os grupamentos

carboxilatos da CMC deveriam estar desprotonados. No entanto observou-se esse pequeno desvio que pode ser atribuído a pequenas quantidades de grupos carboxilatos da CMC que permaneceram protonados, possivelmente devido a efeitos estéricos da cadeia polimérica. Observou-se também uma região de tampão que se estende da região de pH igual a 9,5 até o final da titulação ($a > 1,0$). Essa região de tampão indica a desprotonação da espécie CMC do grupamento $-OH$ do C-6 da unidade monomérica da CMC. A superposição das duas curvas, em meio ácido forte e sem adição de ácido (Figura 4). Essa característica sugere que a degradação da cadeia polimérica em condições de pH ácido, ou básico (Knill, 2003) não é muito pronunciada. Pequenos desvios entre titulações diversas desse tipo de material são sempre esperados, devido ao caráter estatístico de distribuição dos substituintes na cadeia celulósica de um derivado biopolimérico natural.

As titulações da CMC na presença dos íons metálicos foram procedidas pela dissolução prévia da CMC na presença de $KCl_{(aq)}$ ($\mu = 0,100 mol/L$), seguida da adição de volume suficiente de solução de ácido nítrico para acertar o pH um pouco abaixo de 2,0 e então foi feita a adição da solução dos íons metálicos em volume determinado, imediatamente antes do início da titulação.

A titulação da CMC na presença do íon metálico Fe^{III} foi impossibilitada devido a formação de produtos de hidrólise insolúveis mesmo para baixos valores de pH (≈ 2).

Para as curvas da CMC na presença dos íons Mn^{II} (Figura 5) observa-se, na proporção 1:1 ligante-metal, a ocorrência de interação considerável, o que pode ser observado, primeiramente, pelo abaixamento do pH inicial das titulações (aproximadamente pH $\approx 3,8$ para a proporção 1:1 e pH $\approx 4,5$ para a proporção 2:1), indicando a liberação do íon hidrogênio nos sítios anteriormente protonados do ligante que passam a interagir mais fortemente com o metal. Observou-se uma região de tamponamento bastante extensa para a proporção 1:1 e em menor extensão para a proporção 2:1, indicando que a quantidade de íons H^+ liberados é proporcional à quantidade de metal em solução. A região de inflexão do sistema em questão, ocorreu próximo ao valor $a=0,7$ para a proporção 1:1 e próximo à região em $a=0,35$ para a proporção 2:1 ligante-metal, ambas para valores de pH próximos a 4,0.

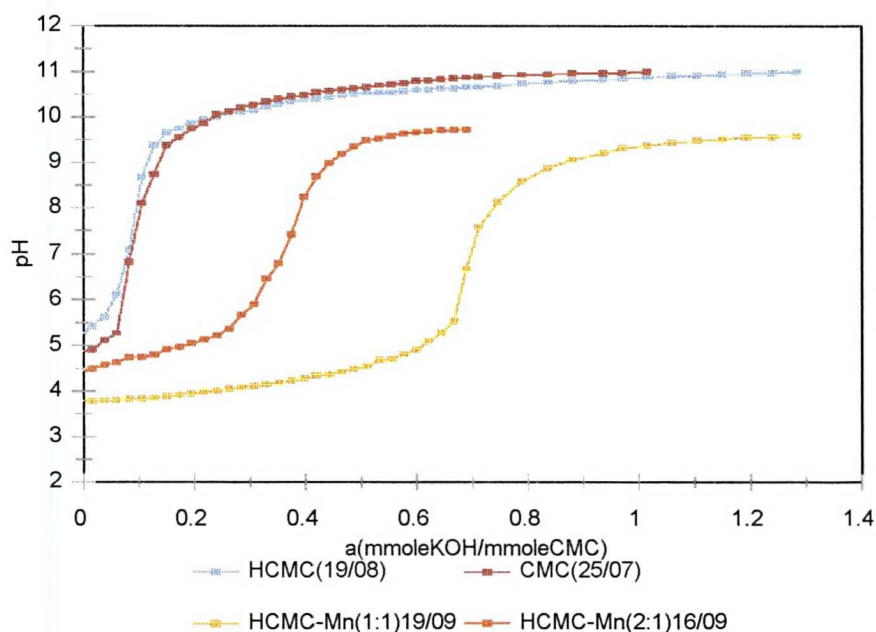


Figura 5. Curvas de titulação da CMC na presença do íon Mn^{II} nas proporções 1:1 e 2:1.

Para as titulações envolvendo os íons zinco(II) (Figura 6) nota-se que as curvas de titulação para as proporções 1:1 e 2:1 apresentam um comportamento semelhante ao das curvas envolvendo os íons manganês(II) (Figura 5), onde existe uma região de tamponamento para ambas as curvas, sendo a mais extensa para a proporção 1:1, o que evidencia uma maior interação dos íons metálicos com os sítios do polímero do que para a curva 2:1. A região de inflexão para as duas curvas se dá em valores próximo a $a=0,35$ para a proporção 1:1 e próximo a $a=0,3$ para a proporção 2:1.

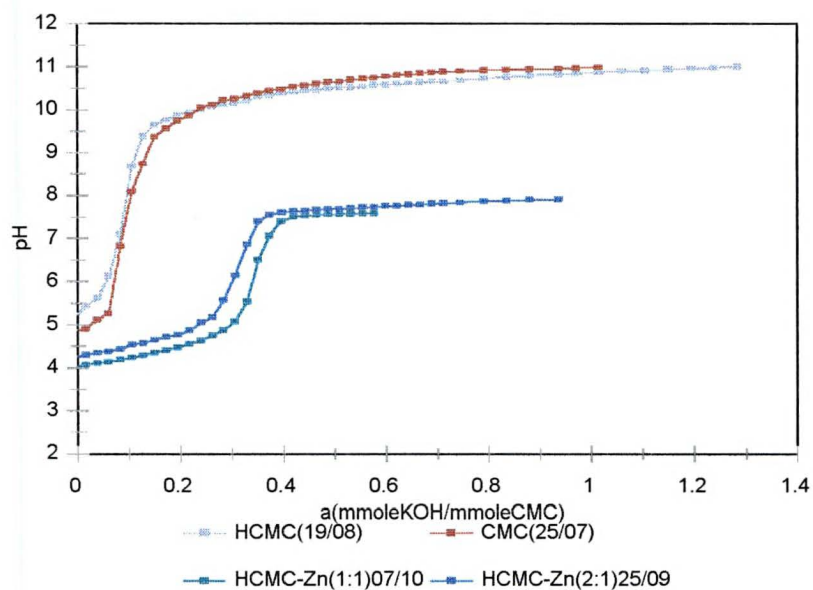


Figura 6. Curvas de titulação de CMC na presença de íons Zn^{II} nas duas proporções estudadas.

A notável diferença entre as adições de íons distintos (Figura 7) sugere que a interação entre os íons Zn^{II} e a CMC se dá em menor extensão que para os íons Mn^{II} , pois o abaixamento inicial dos valores de pH para as adições de Mn^{II} é maior que para as adições de Zn^{II} na proporção ligante – metal 1:1.

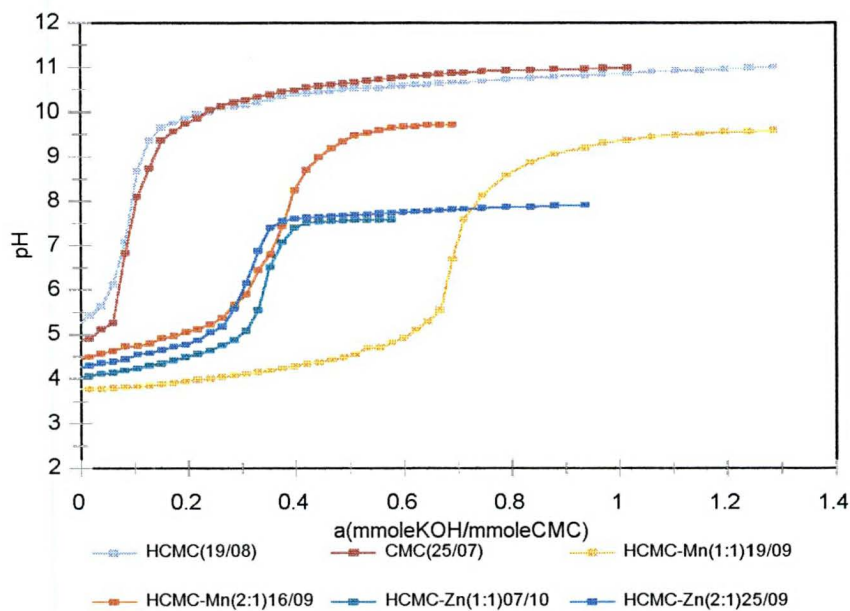


Figura 7. Curvas de titulação da CMC e HCMC com os íons Mn^{II} e Zn^{II} nas duas proporções estudadas.

As constantes de protonação da CMC utilizadas no modelo químico e matemático do programa Best7, segue as seguintes reações:



onde foram consideradas as espécies HL para a CMC “*in natura*” com o grupamento carboxilato protonado, L para a CMC em sua primeira desprotonação, referente aos grupos carboxílicos; e a espécie H₋₁L para a segunda desprotonação da CMC referente ao grupo hidroxila dos carbonos 6 das unidades monoméricas.

Como não existem informações sobre as constantes de protonação da CMC na literatura (Martell & Smith, 2001) foram consideradas, a título de comparação, as constantes de protonação dos sítios potencialmente básicos mais semelhantes à unidade monomérica da CMC, ou seja, o ácido glucurônico, o ácido galacturônico e a glucose, conforme Tabela 3.

Tabela 3. Constantes de equilíbrio para a protonação da CMC, do ácido glucurônico, do ácido galacturônico e da glucose a 25,0°C e $\mu = 0,100$ mol/L.

	K_{HL}	K_L
alfa- D - glucose	nd	12,28*
Ác. glucurônico	2,97*	nd
Ac. galacturônico	3,20*	nd
CMC	$3,17 \pm 0,08$	$11,41 \pm 0,03$

* Martell & Smith, 2001.

As representações estruturais das moléculas de CMC e dos ácido glucurônico e galacturônico, consideradas para os cálculos das constantes de protonação dos sítios ativos da carboximetilcelulose, são apresentadas na Figura 8.

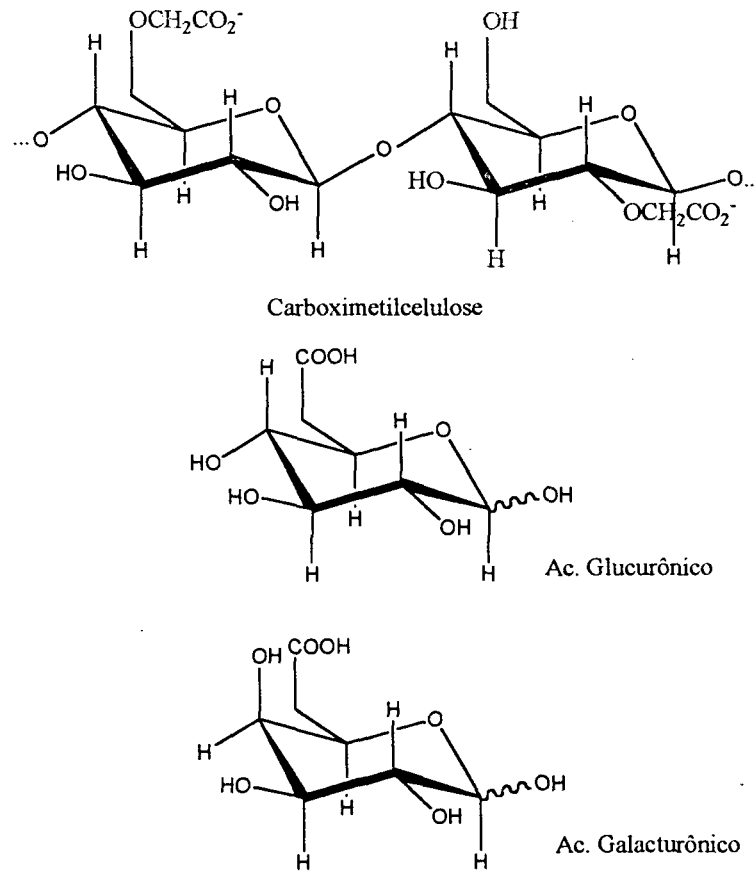


Figura 8. Representações estruturais das moléculas de CMC e dos ácido glucurônico e ácido galacturônico.

A partir da obtenção das constantes de equilíbrio para as protonações da carboximetilcelulose pura, calculou-se os valores das constantes de equilíbrio para a interação do polímero com os íons metálicos, que são mostradas na Tabela 4, onde são consideradas as seguintes reações para a o ligante (CMC) e os íons metálicos Mn^{II} e Zn^{II} , para a formação das espécies ML e ML_2 .

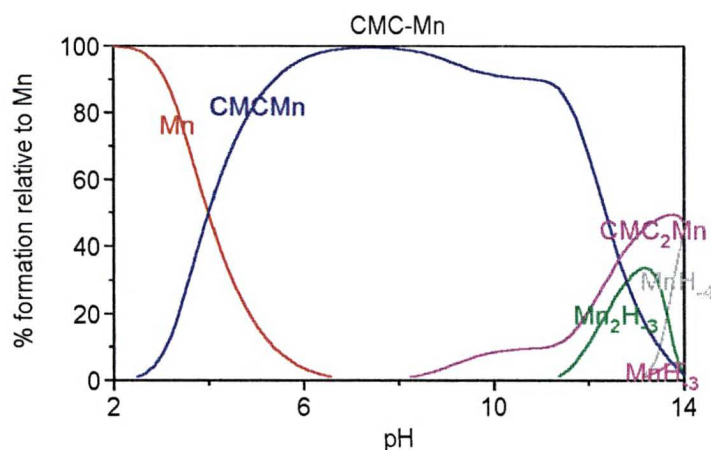


Tabela 4. Constantes de equilíbrio (formação) para os complexos da CMC com os íons Mn^{II} e Zn^{II} (25,0°C e $\mu = 0,100$ mol/L)

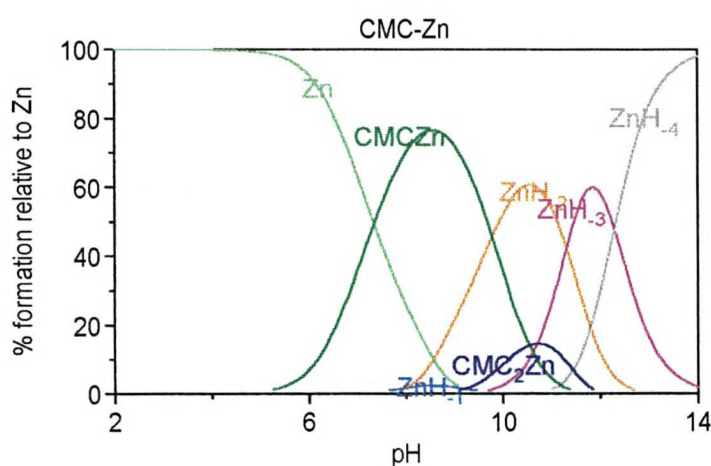
	H^+	Mn^{2+}	Zn^{2+}
K_{HL}	$3,17 \pm 0,08$	-	-
K_L	$11,41 \pm 0,03$	-	-
K_3	-	$10,4 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,2$
K_4	-	$5,2 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,2$

Os valores calculados para a CMC pura apresentam para a primeira protonação, $11,41 \pm 0,03$, relativa aos grupos hidroxila ligados ao carbono-6 das unidades monoméricas da CMC, e de $3,17 \pm 0,08$ para a segunda protonação, relativa aos grupamentos carboxílicos. Ambos os valores apresentam-se dentro da faixa esperada para os mesmos grupamentos em moléculas semelhantes (Tabela 3). Os desvios observados entre os valores obtidos nesse trabalho e os da literatura (Tabelas 3 e 4) são atribuídos às interações conformacionais e espaciais dos sítios reativos da cadeia polimérica, que não podem ser considerados no modelo computacional dos monômeros, e também devido ao caráter aleatório de distribuição dos sítios reacionais no biopolímero.

As constantes de equilíbrio calculadas para a interação entre a CMC e os íons manganês(II) e zinco(II) confirmam a maior interação entre os íons Mn^{II} e a CMC do que para os íons Zn^{II} . Segundo a classificação de Pearson (**Pearson, 1963**), os íons Zn^{2+} apresentam dureza intermediária, ao passo que os íons Mn^{2+} são classificados como ácidos duros, ou seja interação de maneira mais pronunciada com o radical carboxilato da CMC, também classificados como bases duras (**Tse-Lok, 1975**). A partir dos valores calculados para as constantes de equilíbrio da CMC na presença dos íons Mn^{II} e Zn^{II} é gerada uma curva da distribuição das espécies presentes no equilíbrio, que permite a visualização das concentrações relativas das espécies em função dos valores de pH. As curvas de distribuição de espécies para as titulações de CMC- Mn^{II} e CMC- Zn^{II} estão apresentadas na Figura 9.



(9.a)



(9.b)

Figura 9. Curvas de distribuição propostas das espécies presentes para a titulação potenciométrica da CMC-Mn^{II} (a) e CMC-Zn^{II} (b).

Na figura 9, as espécies OH⁻ são representadas por H₋₁, e o algarismo subscrito representa a quantidade de grupos hidroxila presentes na espécie.

As curvas de distribuição de espécies sugerem, para o sistema CMC/Mn, um início de formação da espécie CMC-Mn na região de pH próximo a 3, atingindo um máximo de concentração em valores de pH entre 6,5 e 7,0. Em seguida a concentração da espécie inicia um decréscimo, porém se estendendo por toda a faixa básica da solução. A partir do pH 8 o diagrama de distribuição sugere a formação da espécie ML₂ entre a CMC e o íon Mn^{II}, que apresenta concentração máxima em valores de pH acima de 13. O sistema CMC/Zn apresenta uma região de formação da espécie ML (entre a CMC e os íons Zn^{II}) mais estreita, compreendida entre pH 6 e

11, apresentando um máximo de formação em pH próximo a 8, correspondente a uma concentração de quase 80% em relação à concentração inicial de íons zinco(II). Além desta, ocorre também a formação de espécies ML_2 entre a CMC e os íons metálicos Zn^{II} , em baixa concentração, na região de pH próximo a 11.

5.2. Espectroscopia no UV-Vis

Para o estudo espectroscópico da interação dos íons Fe^{III} , Mn^{II} e Zn^{II} com a carboximetilcelulose foram utilizadas três tipos de ligantes distintos, CMC-Sigma, CMC-Denver-092 e CMC-Denver-093. Todos os espectros foram obtidos como descrito no item 4.2, para as duas proporções utilizadas na técnica de titulação potenciométrica.

5.2.1- Espectros das Soluções de CMC e íons metálicos Fe^{III} , Mn^{II} e Zn^{II}

Os espectros obtidos para as soluções dos três diferentes tipos de CMC (Figura 10) não apresentaram variações significativas das bandas observadas em função dos valores de pH. Para todos os espectros observou-se uma intensa composição de bandas compreendidas entre a região de 197 nm (atribuída à absorção do grupo carboxilato presente na CMC) e de 190 e 300 nm, relativa à absorção do contra-íon NO_3^- , que se sobrepõem às possíveis bandas existentes na região (Silverstein, 1979). Verificou-se a ocorrência de pontos isobésticos entre as famílias de espectros obtidos em valores de pH maiores que 9. Os pontos isobésticos são observados quando dois ou mais espectros de um mesmo sistema apresentam uma mesma intensidade para um determinado comprimento de onda, ou seja, ocorre o cruzamento de espectros em determinados comprimentos de onda da região analisada. A ocorrência destes pontos pode ser melhor visualizados através da Figura 11, para a HCMC- Sigma a 0,001 mol/L e para os sistemas HCMC-Denver-092 e HCMC-Denver-093, no Anexo A. Segundo Connors, 1987, a ocorrência de pontos isobésticos indica a presença de espécies diferentes. Nesse caso, devidos aos grupos hidroxila desprotonados e o que estão se desprotonando.

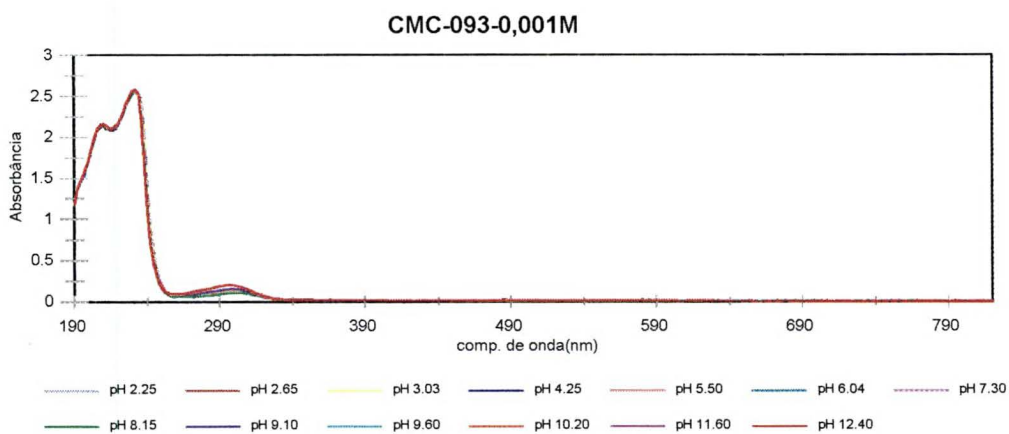
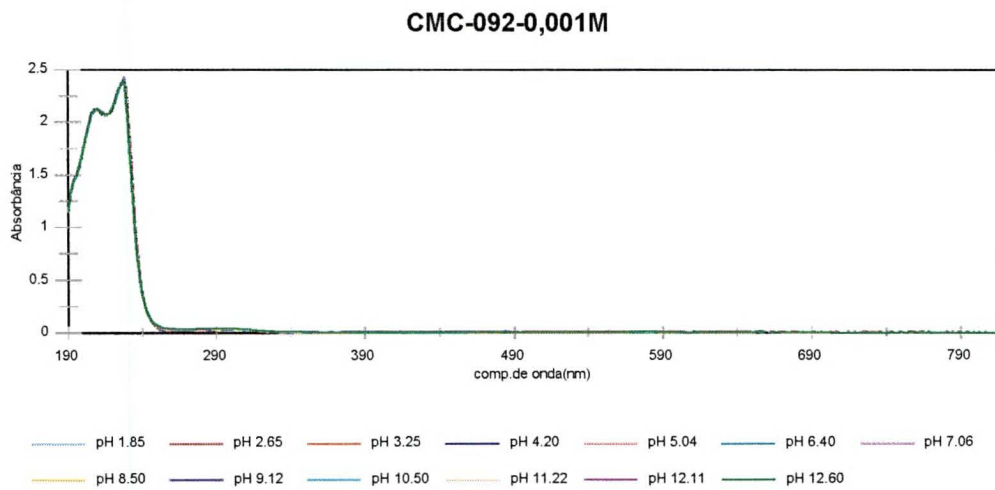
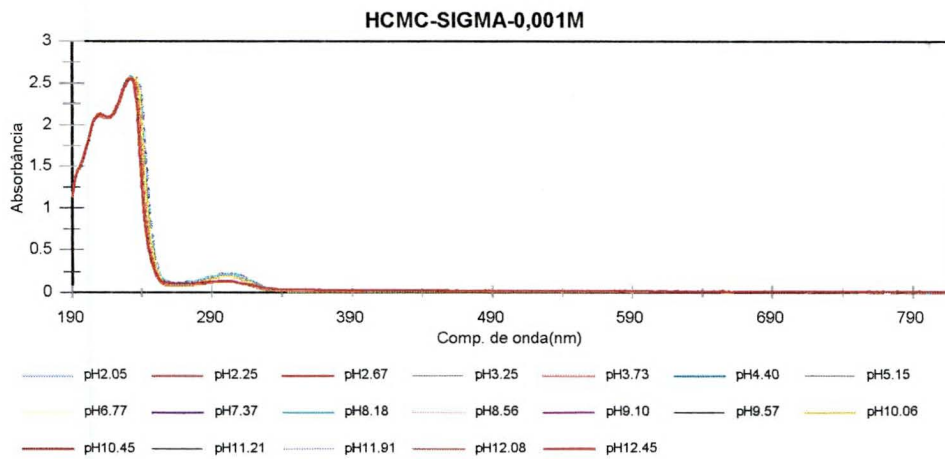


Figura 10. Espectros das Soluções CMC-Sigma (10.a), CMC-Denver092 (10.b), CMC-Denver093 (10.c).

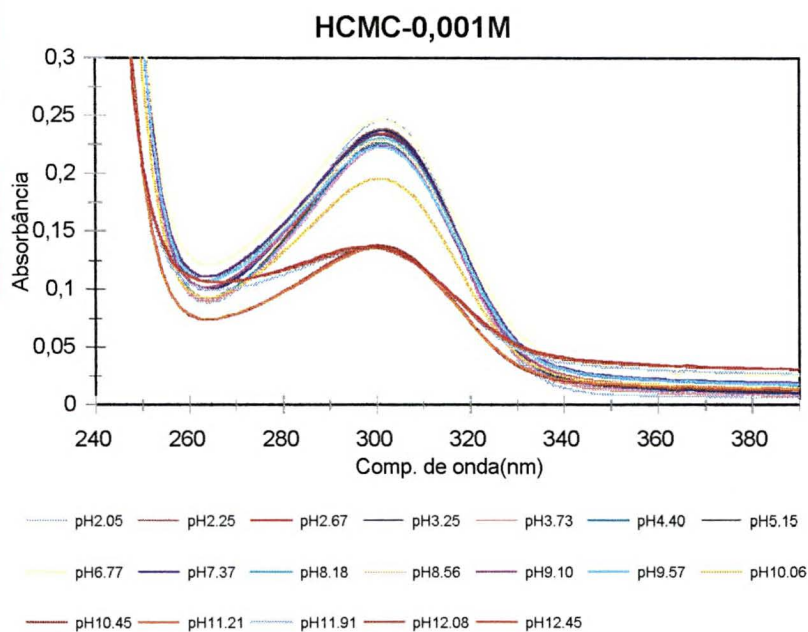
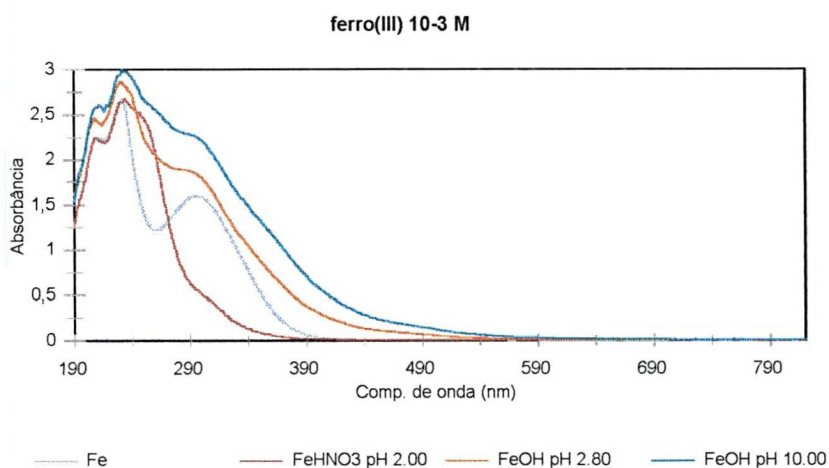
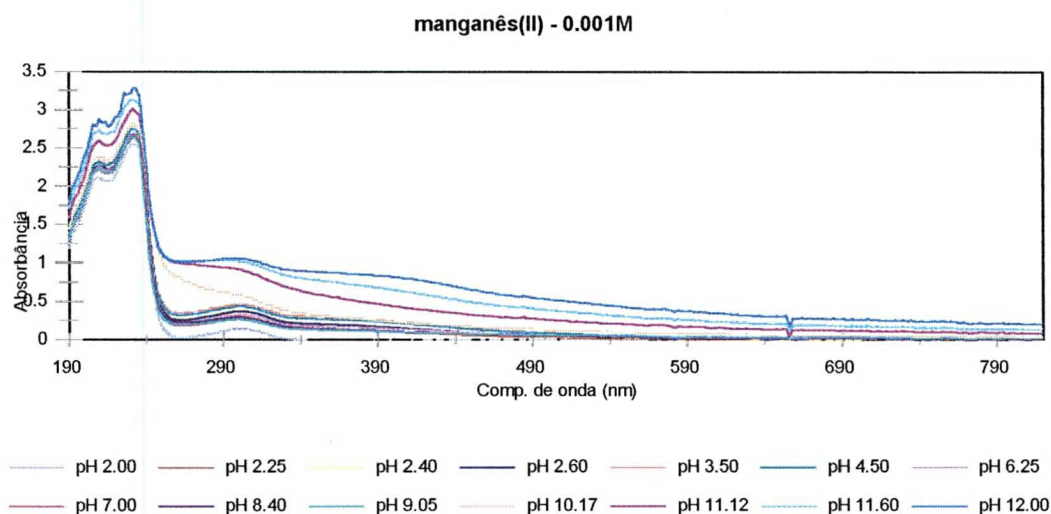


Figura 11. Espectros da Solução HCMC-Sigma.

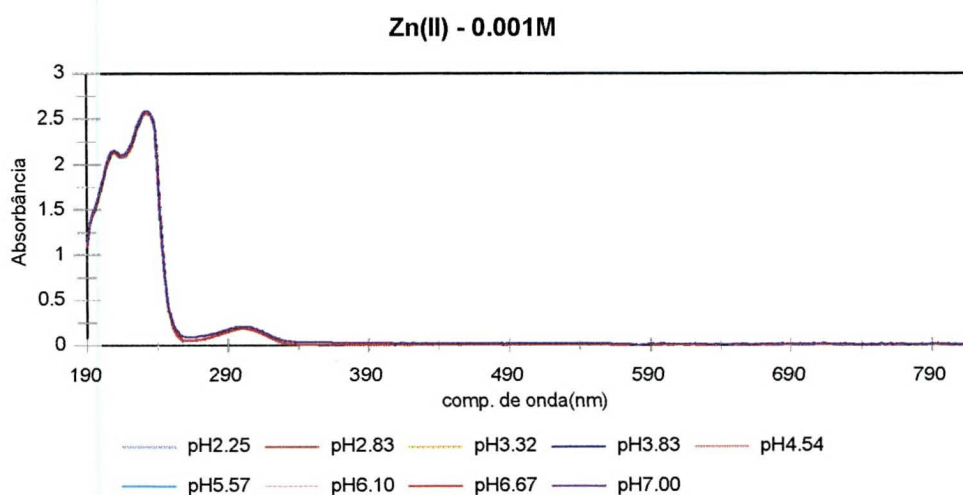
Os espectros no ultravioleta-visível para as soluções dos íons ferro(III), manganês(II) e zinco(II), todas em concentrações de 0,001 mol/L são apresentados na Figura 12.



(12.a)



(12.b)



(12.c)

Figura 12. Espectros das Soluções dos íons metálicos Fe^{III}(12.a), Mn^{II}(12.b)e Zn^{II}(12.c).

Devido aos íons Zn^{II} apresentarem uma configuração eletrônica d^{10} , isso faz com que não existam transições d-d na faixa do UV-Vis, no sistema em estudo. Logo não se observam variações nas bandas dos espectros da solução de Zn²⁺ (Figura 12.c).

Como o íon Fe^{III} apresenta configuração eletrônica d^5 spin alto nos sistemas estudados neste trabalho, para a solução do íon Fe^{III} (10^{-3} mol/L), verifica-se a

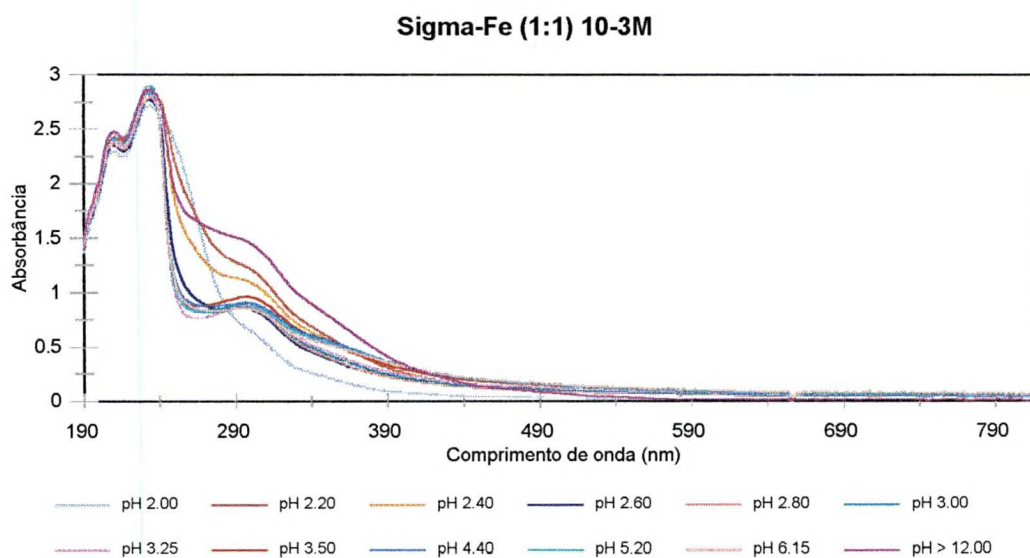
ocorrência de uma banda de transferência de carga na região de 295 nm (Figura 12.a). Os íons Mn^{2+} também apresentam uma configuração eletrônica d^5 , spin alto para os sistemas em questão, e também possuem um espectro d–d muito fraco. No entanto os íons ferro (III) apresentam uma maior densidade de carga, capaz de polarizar os ligantes, produzindo uma banda de transferência de carga mais intensa que para os íons Mn^{2+} (Lee, 1996). Portanto para os espectros das soluções de Mn^{2+} (Figura 12.b), espera-se uma banda ainda menos intensa na região de 302 nm, que pode ser atribuída à formação da espécie $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ em solução aquosa (Greenwood, 1984).

Os espectros das soluções contendo os íons Fe^{III} e Mn^{II} (Figuras 12.a e 12.b) apresentaram modificações em suas bandas nos diferentes valores de pH compreendidos entre 2 e 12. A intensidade da banda em 295 nm na solução dos íons Fe^{III} apresentou um decréscimo para valores de pH próximos a 2,0, quando o pH foi baixado ainda mais pela adição de solução de ácido nítrico. Para a solução de Mn^{II} (10^{-3} mol/L) observou-se uma banda bastante larga que se estende de 200 a 500nm, cuja intensidade de absorção aumenta à medida em que a solução se torna mais básica. Este resultado sugere a composição de diversas bandas compreendidas na referida região, que sugere a formação de espécies diferenciadas como produtos de hidrólise dos íons metálicos em solução.

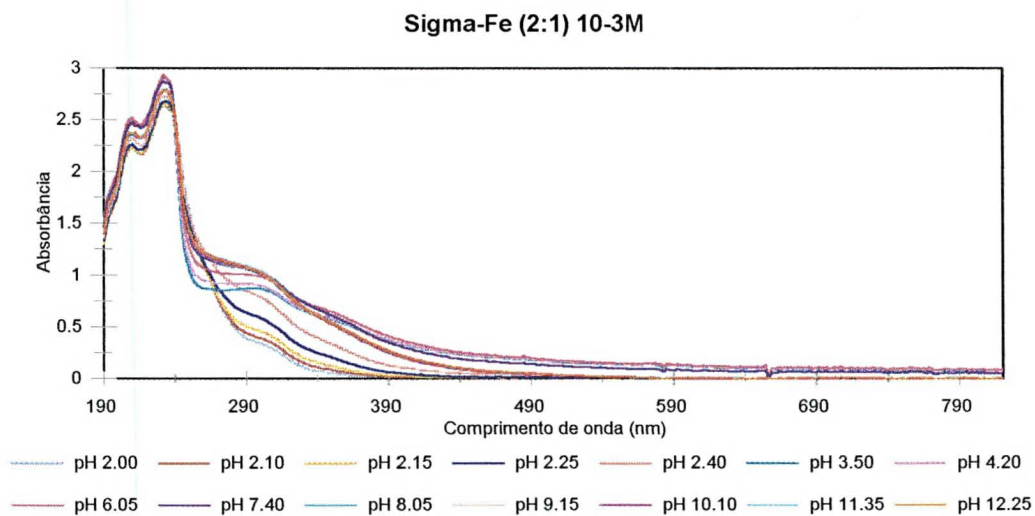
5.2.2- Espectros das Soluções de CMC- Fe^{III} e CMC- Mn^{II}

Os espectros das soluções de CMC-Sigma na presença dos íons ferro(III) na proporção 1:1 e 2:1 ligante-metal (Figuras 13.a e 13.b) apresentaram-se bastante semelhantes, com grande quantidade de pontos isobésticos envolvendo diversos espectros em diferentes faixas de pH. Em ambos os conjuntos de espectros, observa-se um aumento de intensidade para a banda em 295 nm, além do surgimento de ombros e alargamento de bandas em valores de pH elevados, sugerindo sobreposição de bandas próximas. Para as curvas em baixos valores de pH notou-se a diminuição da banda em 295 nm, sugerindo o impedimento da transição de transferência de carga dos íons ferro(III) pela dissolução dos íons hexaquo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ presentes em solução. Esta mesma banda tem sua intensidade

aumentada para valores de pH até 3. Para valores de pH mais elevados observou-se um decréscimo na intensidade da banda, que pode ser atribuído à formação de espécies hidroxio-polimerizadas, como $\{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]_2 \cdot (\mu\text{-OH}_2)\}^{4+}$, que não apresentam absorção nesta região (Lee, 1996). A presença de uma grande número de pontos isobésticos, nos espectros CMC-Sigma-Fe em ambas as proporções, conforme Figura 14, sugere a presença de espécies sendo algumas delas derivadas das interações entre os íons metálicos e os sítios básicos da CMC. Os espectros das soluções de CMC-Denver-092-Fe e CMC-Denver-093-Fe estão apresentados no Anexo B.

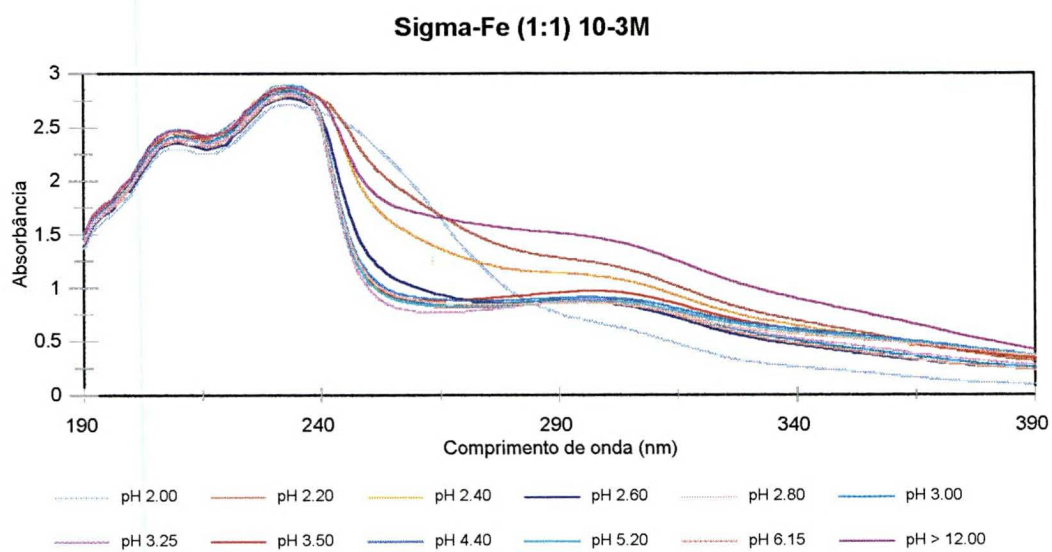


(13.a)

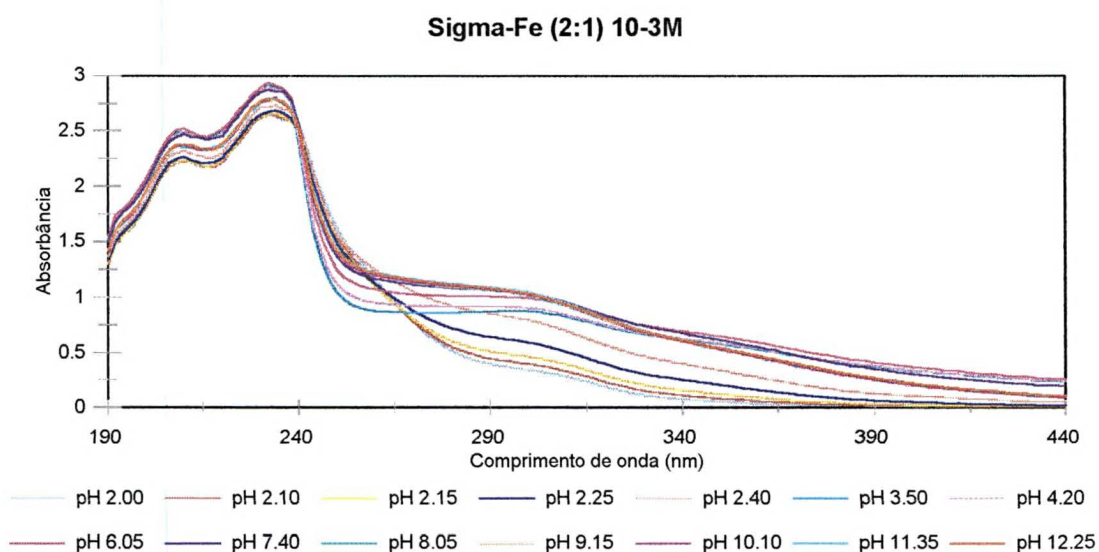


(13.b)

Figura 13. Espectros das Soluções CMC(Sigma) - Fe^{III} nas proporções 1:1 (13.a) e 2:1 (13.b) ligante-metal.



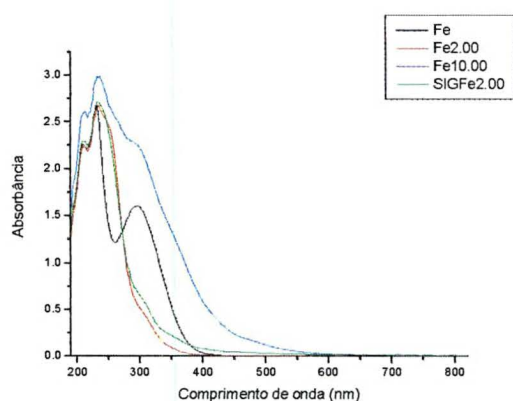
(14.a)



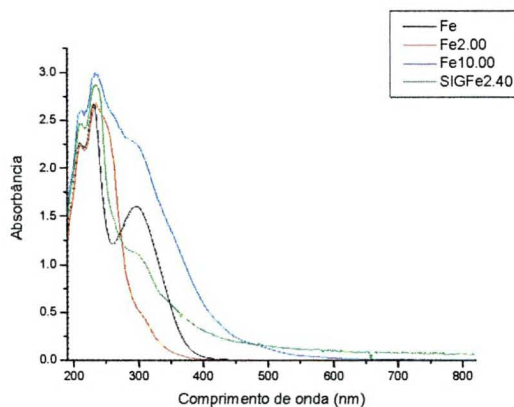
(14.b)

Figura 14. Espectros das Soluções CMC(Sigma) - Fe^{III} nas proporções 1:1 (14.a) e 2:1 (14.b) ligante-metal, na região de 190 a 440nm.

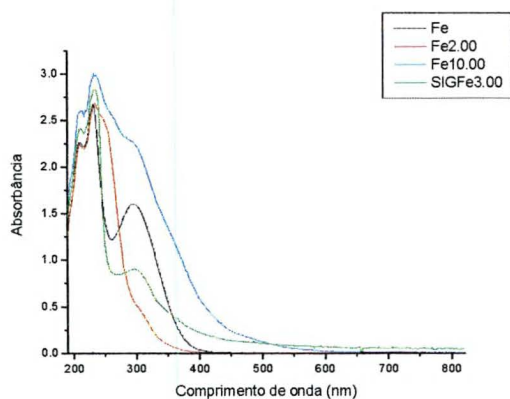
Existe uma clara dependência entre as variações de absorvância nos espectros de CMC-Fe e o valor de pH no qual a leitura foi realizada. Observou-se alguns tipos de comportamentos distintos, nos quais os espectros obtidos apresentam-se muito semelhantes, o que para a solução de CMC-Sigma e os íons Fe^{III} , proporção 1:1 (Figura 15), ocorreu para as faixas de pH menores que 2,0; entre 2,0 e 2,4; entre 2,8 e 6,0, na qual observou-se uma região de tamponamento, durante a titulação, e a presença de material precipitado; e para valores de pH maiores que 8, onde ocorreu a crescente dissolução do precipitado na direção dos valores elevados de pH. O comportamento espectroscópico da solução de CMC-Fe nas faixas de pH citadas anteriormente pode ser melhor visualizado através da Figura 15 para a proporção 1:1 e da Figura 16 para a proporção 2:1 ligante-metal.



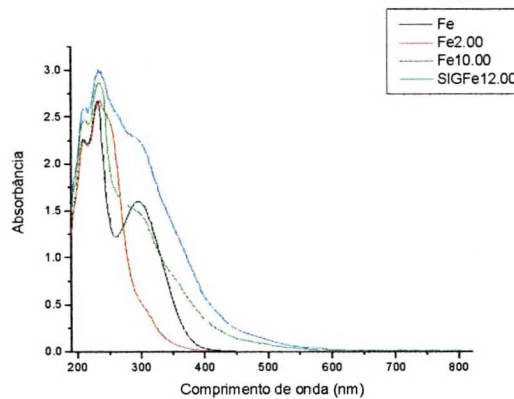
(15.a)



(15.b)

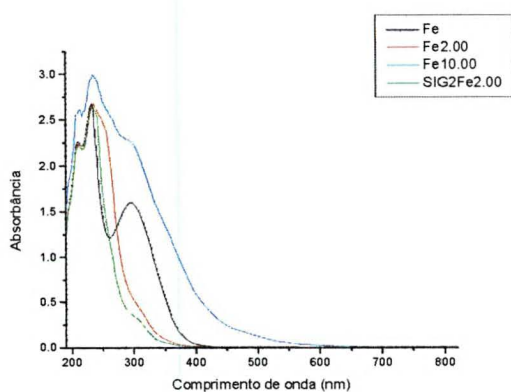


(15.c)

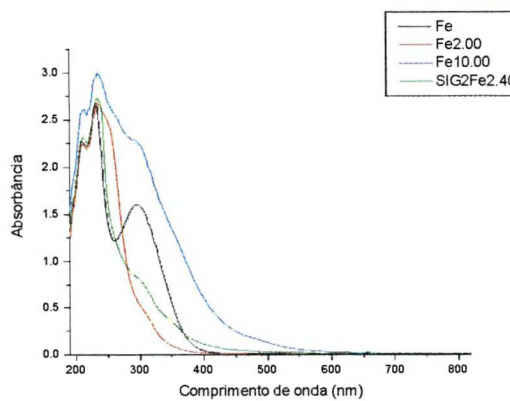


(15.d)

Figura 15. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-Sigma-Fe nas faixas de pH menor que 2,00 (15.a); entre 2,00 e 2,40 (15.b); 2,00 e 3,00 (15.c) e maior que 8 (15.d), na proporção 1:1 ligante-metal.



(16.a)



(16.b)

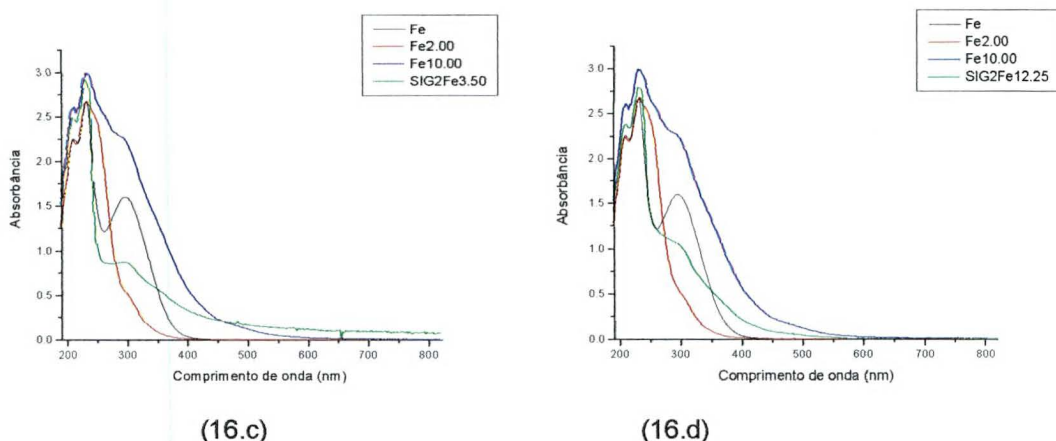
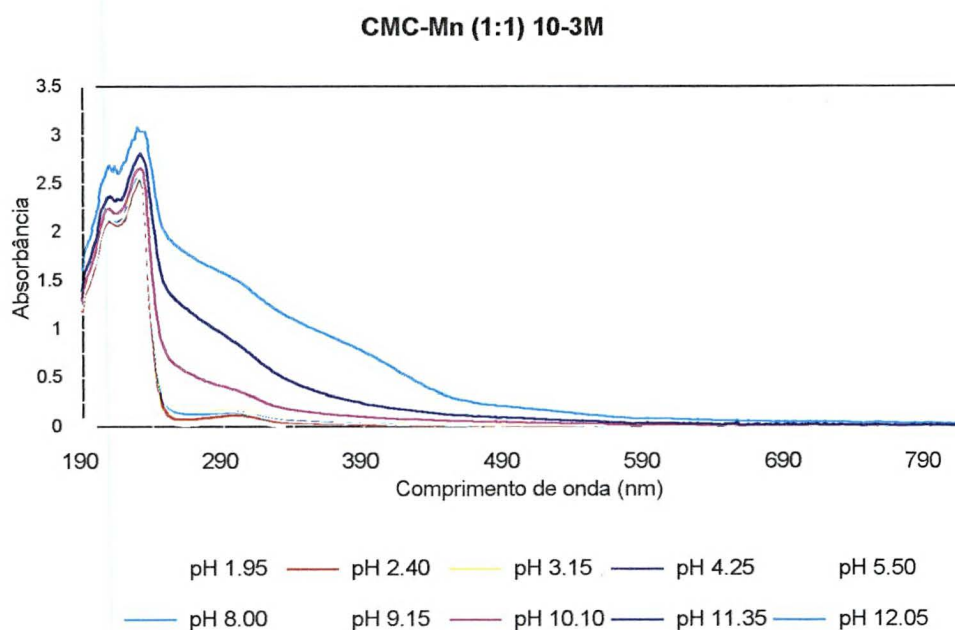


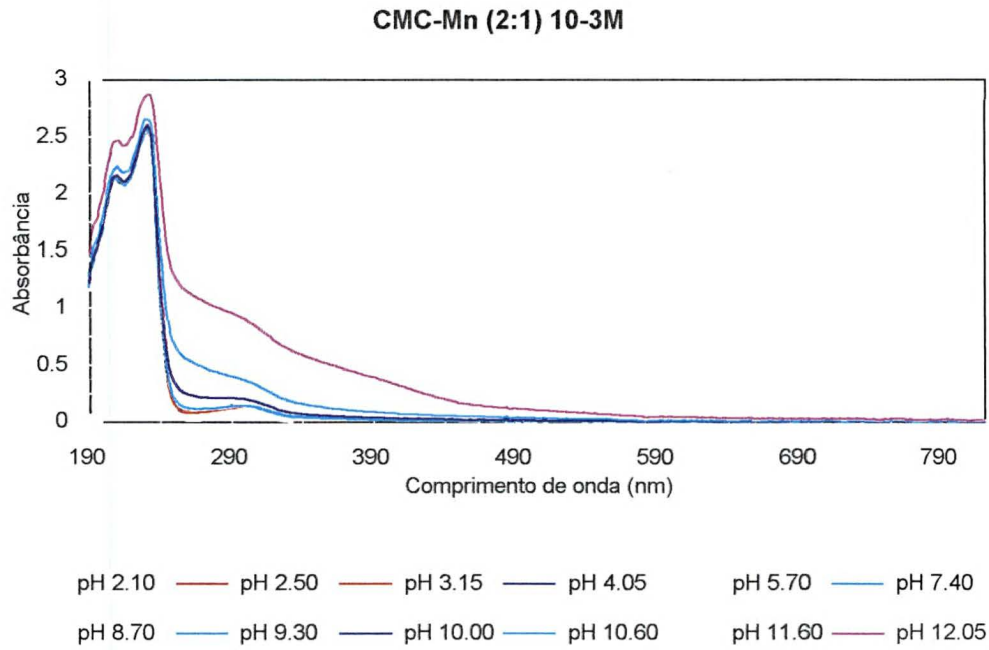
Figura 16. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-Sigma-Fe nas faixas de pH menor que 2,00 (16.a); entre 2,00 e 2,40 (16.b); 2,00 e 3,50 (16.c) e maior que 8 (16.d), na proporção 2:1 ligante-metal.

Para a solução CMC-Sigma-Fe na proporção 2:1 (Figura 16), observaram-se os mesmos comportamentos espectroscópicos distintos, para a região compreendida entre valores de pH 2,0 e 2,4; entre 3,5 e 7,4, em presença de material precipitado; e para valores maiores que 8,0, onde ocorre a dissolução do precipitado, porém com intensidades de bandas menores que para a proporção 1:1, devido à menor quantidade de íons ferro(III) em solução. Para a primeira região descrita notou-se um crescimento contínuo nas intensidades das bandas em função dos valores de pH, para então os espectros adquirirem a forma da segunda região. Não foi notado o aparecimento de bandas tão intensas (nos espectros obtidos para valores de pH maiores que 8) quanto para a proporção 1:1. A análise das soluções de CMC-092 e CMC-093, fornecidas pela Denver, na presença dos íons ferro(III) nas proporções 1:1 e 1:2, apresentaram comportamentos semelhantes entre si e, também, semelhante ao da solução CMC-Sigma em ambas as proporções (apresentados no Anexo C).

Para os espectros da CMC-Sigma na presença dos íons Mn^{II} nas proporções 1:1 e 2:1 (Figura 17.a e 17.b) observou-se inicialmente a presença de pontos isobésticos em menor quantidade que para o Fe^{III} , concentrados nos espectros para valores de pH maiores que 3,6 (valor no qual, segundo o diagrama de distribuição de espécies, se dá o início da formação da espécie CMC-Mn). A maior concentração desses pontos se deu para os espectros obtidos em valores de pH maiores que 6,0, onde a concentração da espécie CMC-Mn atinge seu máximo, segundo sugere o programa computacional, conforme mostrados na Figura 18. Observou-se também para as soluções CMC-Mn, a presença de um considerável alargamento da banda inicialmente na região de 302 e 490 nm, como ocorrido para a solução contendo apenas os íons Mn^{II} .

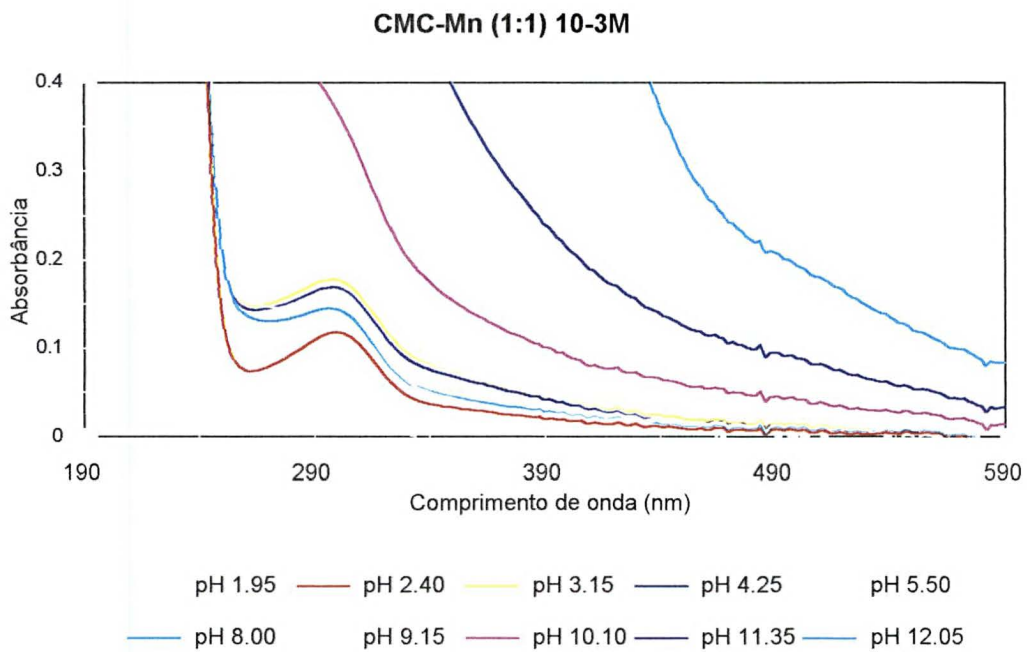


(17.a)

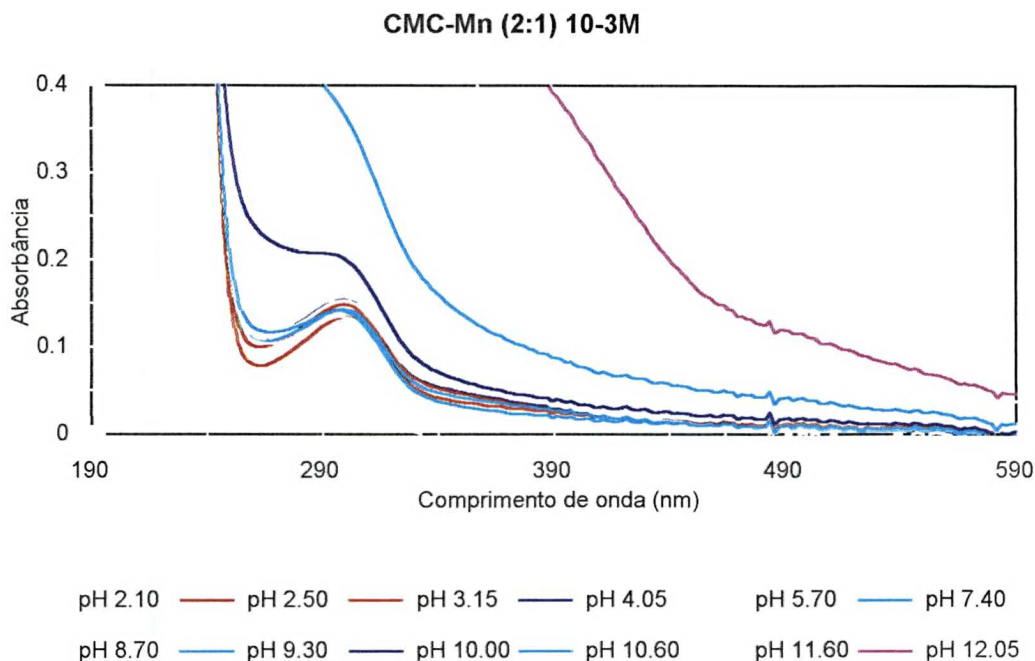


(17.b)

Figura 17. Espectros das Soluções CMC(Sigma) - Mn^{II} nas proporções 1:1 e 1:2 metal ligante.



(18.a)



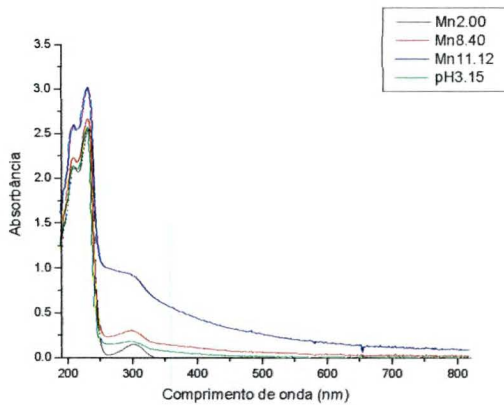
(18.b)

Figura 18. Espectros das soluções CMC(Sigma)-Mn^{II} nas proporções 1:1 (18.a) e 2:1 (18.b) ligante-metal para a região entre 190 e 590 nm.

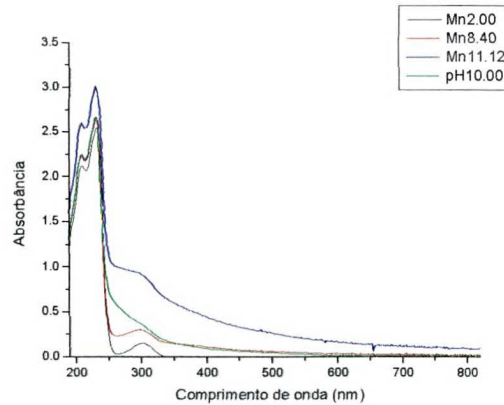
Os espectros para as soluções CMC-Denver-092-Mn e CMC-Denver-093-Mn são apresentados no anexo D.

Tal como ocorrido para as soluções CMC-Fe, observou-se, para as soluções CMC-Mn, uma pronunciada dependência das bandas existentes nos espectros e os valores de pH correspondentes. Para a solução CMC-Sigma-Mn na proporção 1:1, observou-se alterações espectroscópicas para valores de pH maiores que três, sugerindo o aparecimento de uma banda, de baixa intensidade, na região de 290 nm, que se manteve praticamente constante até valores de pH próximos a nove. A partir destes valores observou-se um expressivo alargamento das bandas consideradas na direção dos valores de pH crescentes, o que pode ser melhor visualizado nas Figuras 19 e 20, para as proporções 1:1 e 2:1 respectivamente, que representam o comportamento espectroscópico, na região do ultravioleta-visível, para a solução estudada. O mesmo comportamento foi observado para a proporção 2:1 ligante-metal, porém com menores intensidades de absorção para os espectros obtidos para valores de pH maiores que 9,0, em relação à proporção 1:1. Isso também foi observado nos

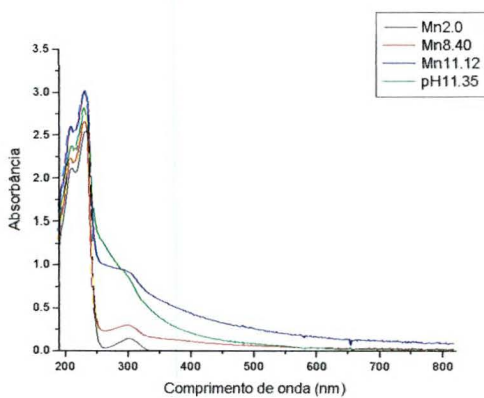
espectros das soluções de CMC na presença dos íons ferro(III), o que pode ter sido ocasionado pela presença de muitas espécies hidrolisadas.



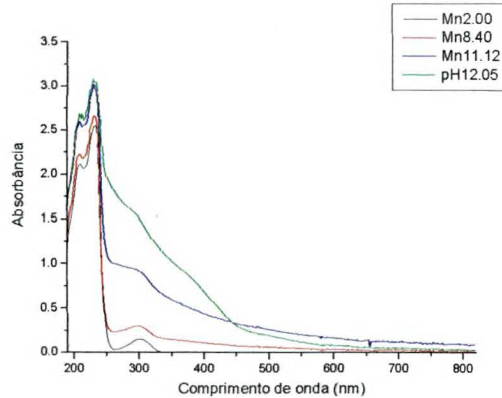
(19.a)



(19.b)



(19.c)



(19.d)

Figura 19. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-Sigma-Mn nas faixas de pH entre 2,0 e 10,0 (19.a); e maior que 10,0 (19.b); (19.c); (19.d), na proporção 1:1 metal-ligante.

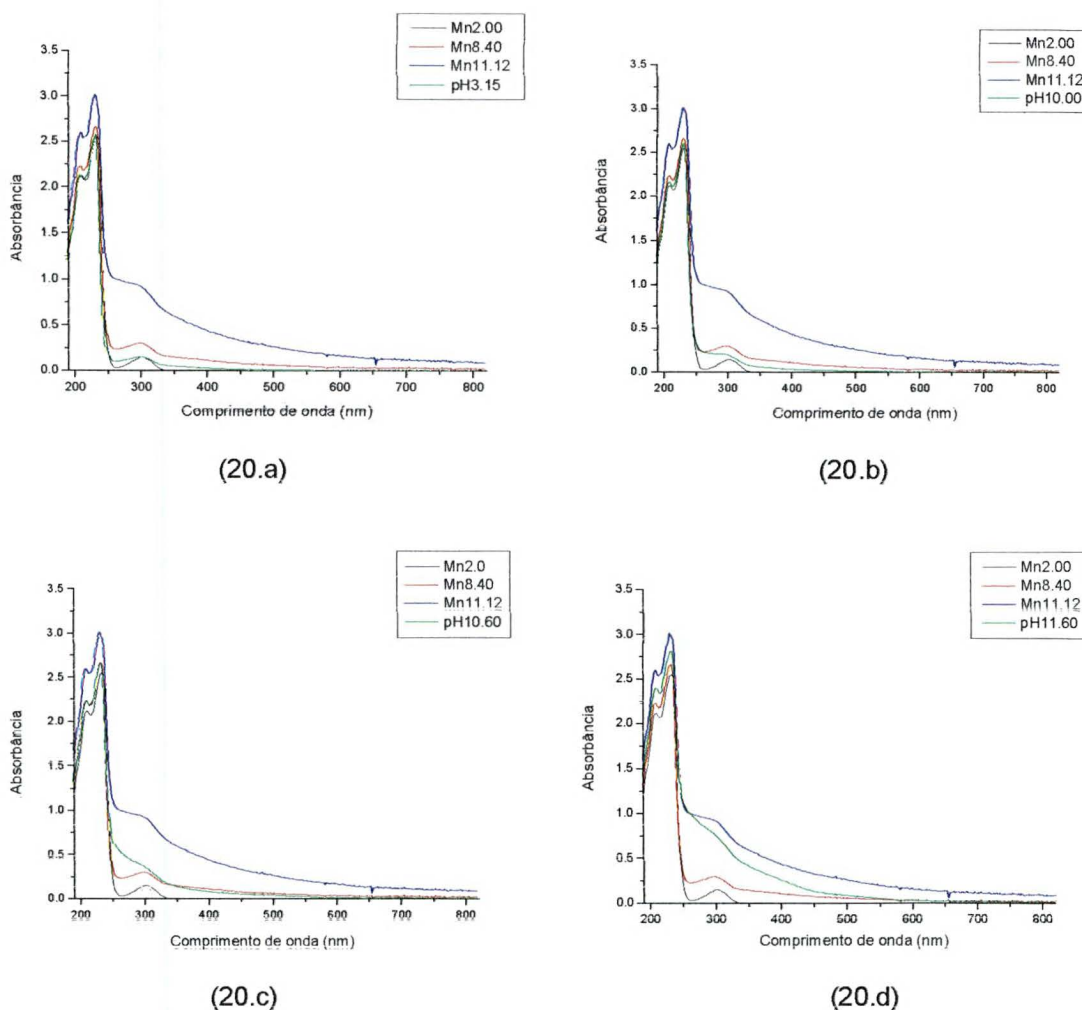
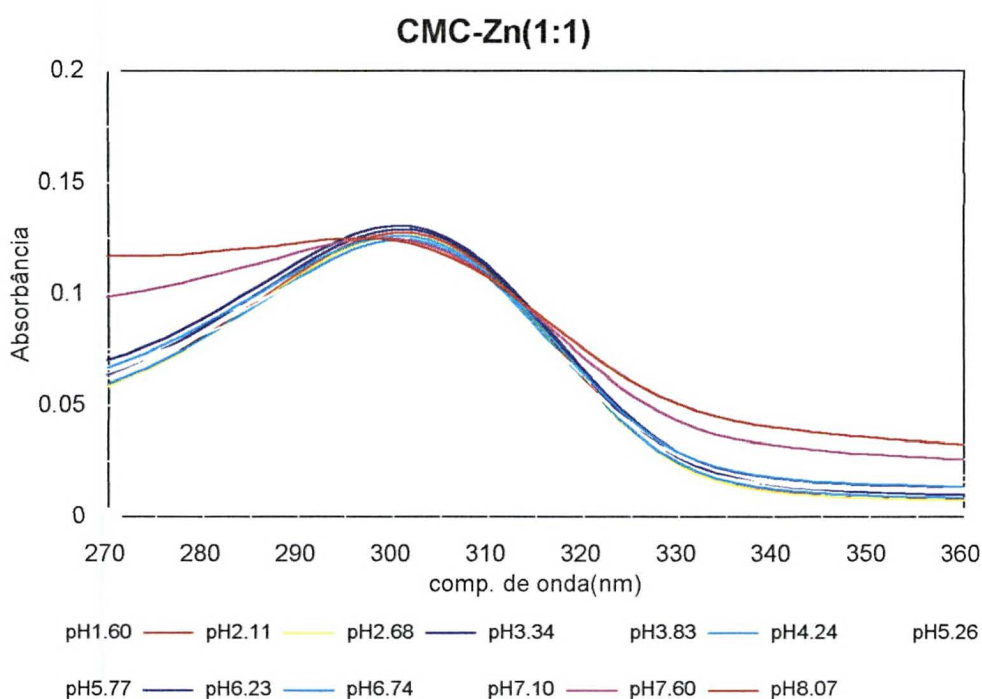


Figura 20. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-Sigma-Mn nas faixas de pH entre 2,0 e 10,0 (20.a); e maior que 10,0 (20.b); (20.c); (20.d), na proporção 2:1 ligante-metal.

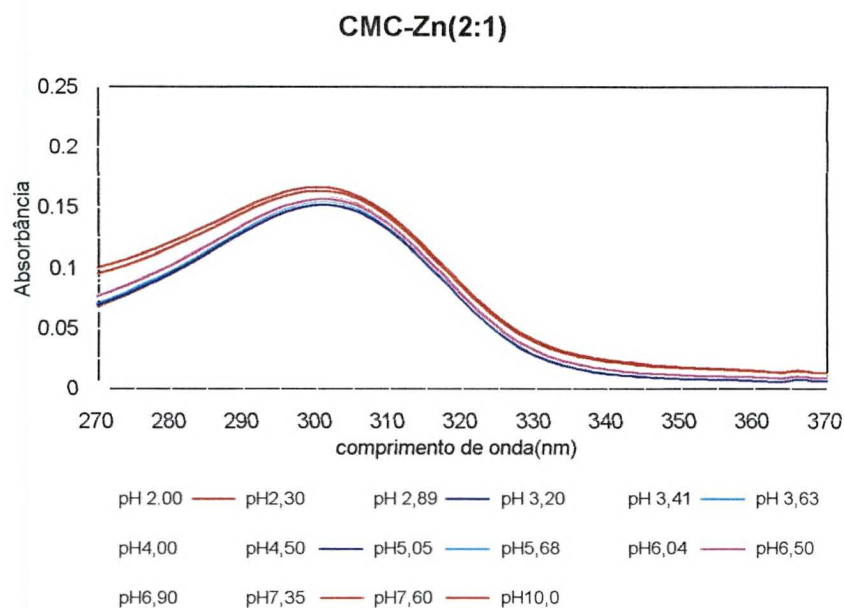
Os espectros registrados para as soluções de CMC-Denver-092 e CMC-Sigma em função dos valores de pH, na presença dos íons Mn^{2+} , mostraram-se semelhantes entre si (Anexo E). Por exemplo, observou-se para a solução em proporção 1:1 uma região de valores de pH compreendida entre 6,6 e 8,2, na qual os espectros tiveram comportamentos semelhantes, como sugerido pelo diagrama de distribuição de espécies. Esse comportamento não foi observado na proporção 2:1 da solução CMC-Denver-092 na presença dos íons Mn^{2+} . Para a CMC-Denver-093-Mn na proporção 1:1, ocorreu uma sensível diferença em relação às anteriores, pois observou-se uma clara região de tamponamento na qual os espectros mostraram-se constantes, na

faixa de pH compreendida entre 4,8 e 9,0, a partir da qual ocorreu o crescimento das intensidades das bandas em função dos valores de pH, semelhante aos demais tipos. O mesmo fato não foi constatado para a solução CMC-Denver-093 na presença dos íons Mn^{2+} na proporção 2:1 ligante-metal, porém foi observado um alargamento pronunciado do ombro na região de 390 nm para os espectros obtidos em valores de pH acima de 11.

Nos espectros registrados para os sistemas CMC-Sigma-Zn, nas proporções 1:1 e 2:1 ligante-metal, verificou-se a ocorrência de vários pontos isobésticos, em ambos os espectros que não existem nos espectros das soluções do ligante e do íon metálico, como mostrado nas Figuras 21.a para a proporção 1:1 e 21.b para a proporção 2:1.



(21.a)



(21.b)

Figura 21. Espectro no UV-Vis para a solução CMC-Zn (0,001mol/L) nas proporções 1:1 (21.a) e 2:1 (21.b) ligante-metal.

Como observado na Figura 21, os pontos isobésticos para as famílias de espectros CMC-Zn, em ambas as proporções estudadas, ocorrem nos espectros com valores de pH próximos a 7, sugerindo a ocorrência de espécies complexadas nesta região, como propõe a figura de distribuição das espécies para o referido sistema (Figura 9), onde a concentração máxima da espécie CMC-Zn 1:1 atinge seu máximo nesta mesma faixa (pH 8,5). Para os espectros CMC-Zn na proporção 2:1 também verificou-se a ocorrência desses pontos na mesma faixa de pH, porém em menor quantidade.

5.2.3- Deconvolução de Espectros no Ultravioleta-Visível

Como a maioria dos espectros no ultravioleta-visível obtidos nos sistemas aqui estudados apresentaram alargamentos de bandas bastante pronunciados, sugerindo uma composição de bandas, foi realizado o procedimento matemático da deconvolução dos espectros. Para este procedimento matemático foram utilizadas planilhas computacionais de cálculo desenvolvidas pelo Prof. Koiti Araki do Instituto

de Química da USP, gentilmente cedidas pela equipe da Prof.^a Dr.^a Jaísa Fernandes Soares.

A deconvolução das bandas obtidas para a solução dos íons Fe^{III} demonstraram a existência de duas bandas de intensidades próximas na região de 208nm e 232nm referentes à presença do contra-íon nitrato. Observou-se a presença da banda de transferência de carga, em 295nm, dos íons ferro(III) que tem sua intensidade diminuída pela adição de solução aquosa de ácido nítrico (Figura 22) (Lee, 1996). Com o aumento do pH desta solução pela adição de solução de KOH, observa-se um alargamento da banda em 295nm devido o aparecimento de bandas, de intensidades menores, em regiões de energias menores.

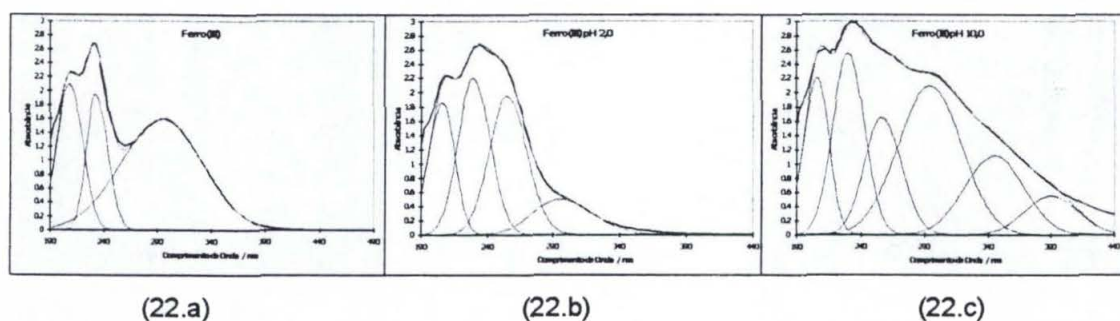
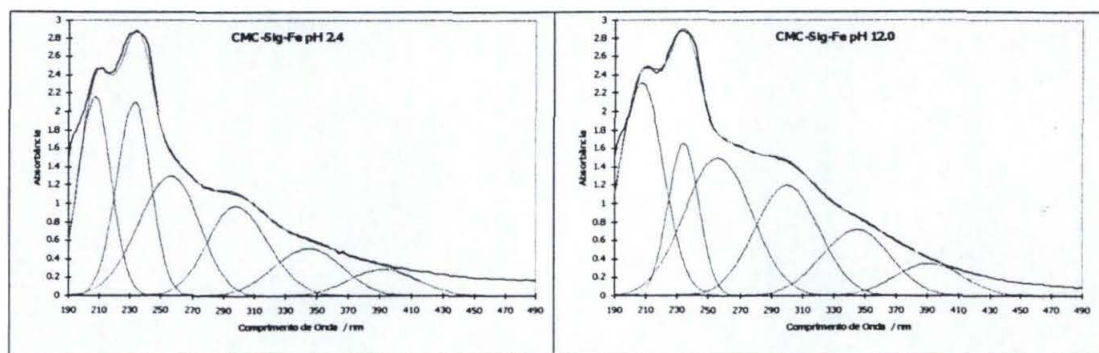


Figura 22. Composição de curvas ajustadas para os espectros das soluções contendo os íons Fe^{III} (22.a), Fe^{III} a pH 2,0 (22.b) e Fe^{III} a pH 10,0 (22.c).

Para as soluções de CMC-Sigma na presença dos íons ferro(III), apresentadas na Figura 23, em ambas as proporções e para a faixa de pH compreendida entre 3,0 e 12,0, observa-se um desvio para o vermelho da banda em 295 nm para a região de 300 nm devido a presença do grupo carboxilato da CMC na formação do quelato (Mohamed, 2004). Para as soluções de CMC-Denver-093-Fe foi observado um comportamento semelhante de deslocamento da banda em 295 nm para as regiões de menor energia. Para a mesma solução na proporção 2:1 um comportamento semelhante foi observado, com menores intensidades de bandas, devido à menor concentração dos íons Fe^{3+} . A análise realizada para as soluções CMC-Denver-092-Fe, em ambas as proporções, apresentou deslocamentos da banda em 295 nm menos pronunciados que para os demais tipos de CMC.

A operação de deconvolução aplicada sobre os espectros da solução contendo os íons Mn^{II} (Figura 21) sugere a existência das bandas em 208 e 232 nm, de grande

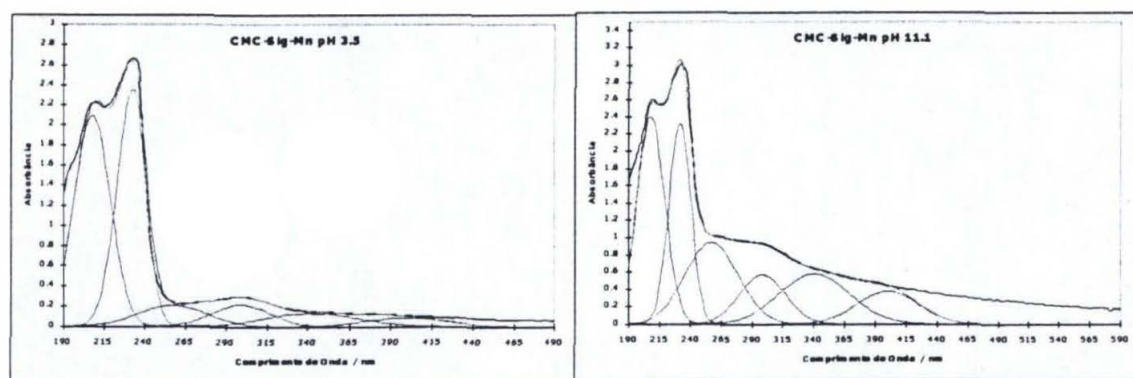
intensidade devido à presença dos íons nitrato. Com o aumento dos valores de pH observa-se o aparecimento de bandas em 257, 298, 340 e 400 nm provavelmente devidas à ocorrência de produtos de hidrólise, como $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$ e $\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$, como sugere o diagrama de distribuição de espécies (Figura 9).



(23.a)

(23.b)

Figura 23. Composição de curvas ajustadas para os espectros das soluções contendo CMC-Sigma-Fe (1:1) pH 2,4 (23.a) e CMC-Sigma-Fe (1:1) pH 12,0 (23.b).



(24.a)

(24.b)

Figura 24. Composição de curvas ajustadas para os espectros das soluções contendo os íons Mn^{II} a pH 3,5 (24.a), e a pH 11,1(24.b)

A solução CMC-Sigma-Mn na proporção 1:1 (Figura 25) apresentou o aparecimento de uma banda em 247 nm para valores de pH maiores que 7,6. À medida em que os valores de pH crescem, a intensidade dessa banda aumenta cerca de nove vezes, atingindo sua intensidade máxima em valores de pH próximos a 10, além de sofrer um desvio de 257 para 240 nm em relação aos espectros para a solução de Mn^{II} o que, segundo o diagrama de distribuição de espécies (Figura 6),

indica o aparecimento da espécie ML para os íons Mn^{2+} . Um comportamento semelhante ocorre para a banda em 297 nm, que, além de sofrer um aumento significativo de intensidade, sofre um deslocamento para a região de 303 nm quanto o pH da solução passa de 10, como observado para os íons ferro(III). Para o mesmo tipo de CMC na presença de íons manganês(II) na proporção 1:2 e também para a CMC-093-Mn, em ambas as proporções, também foram observados comportamentos semelhantes.

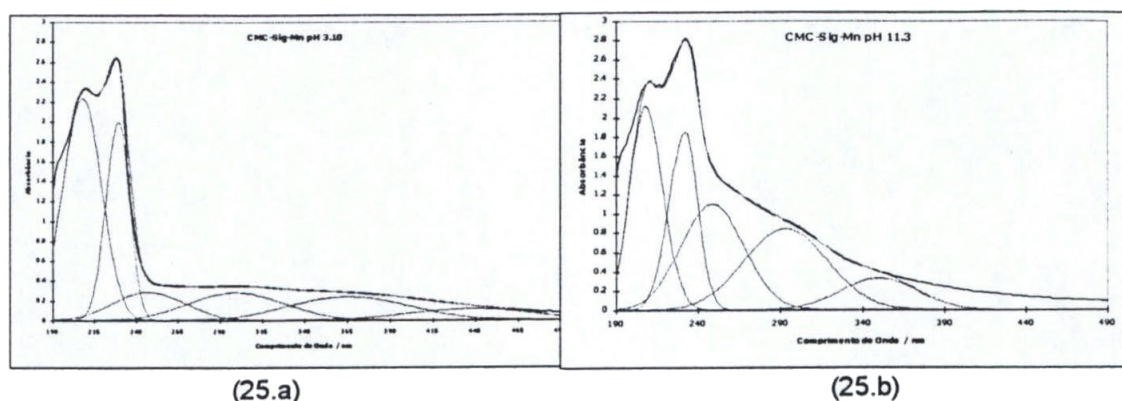


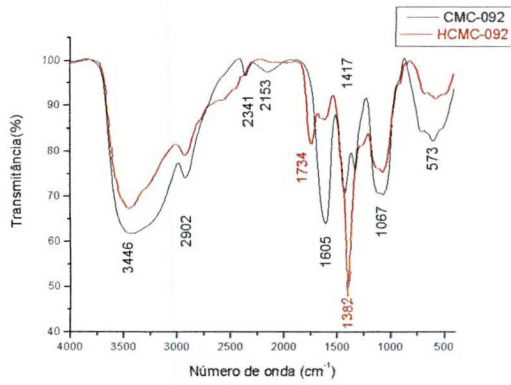
Figura 25. Composição de curvas ajustadas para os espectros das soluções contendo CMC-Sigma-Mn (1:1) a pH= 3,1 (25.a) e a pH=11,3 (25.b).

5.3. Espectroscopia no Infravermelho

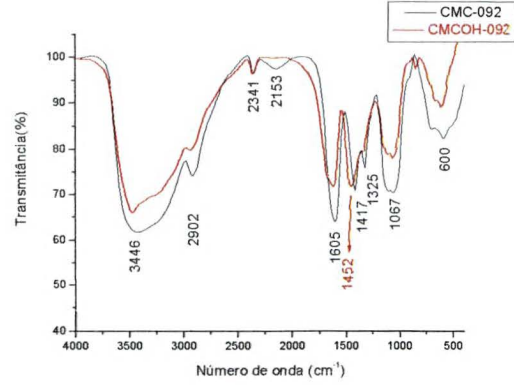
5.3.1- Amostras de carboximetilcelulose

Foram realizados espectros para os três tipos de CMC, da Sigma e os fornecidos pela Denver (CMC-092 e CMC-093), sendo um espectro para a faixa ácida, pela adição de solução de ácido nítrico até serem atingidos valores de pH próximos a 2,0, um para a faixa básica, pela adição de solução de hidróxido de potássio até a solução atingir valores de pH maiores que 11,0, e um na faixa de pH característico de dissolução da CMC em água ($pH \pm 6,0$). Todos os espectros foram então superpostos para que pudessem ser comparados, como apresentado nas Figuras 26 (a e b), para a CMC-092, 26 (c e d), CMC-093 e 26 (e e f), para CMC-Sigma. Devido à capacidade de formação de filmes inerente à CMC-Sigma, o processo de moagem do material foi

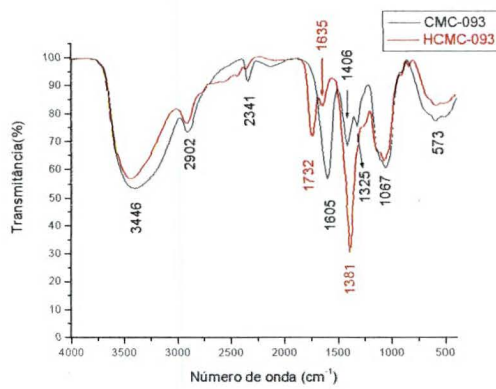
dificultada, resultando em pastilhas não tão uniformes e em espectros menos resolvidos que para as demais amostras.



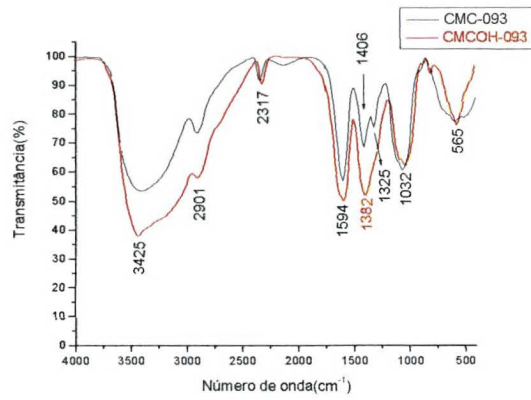
(26.a)



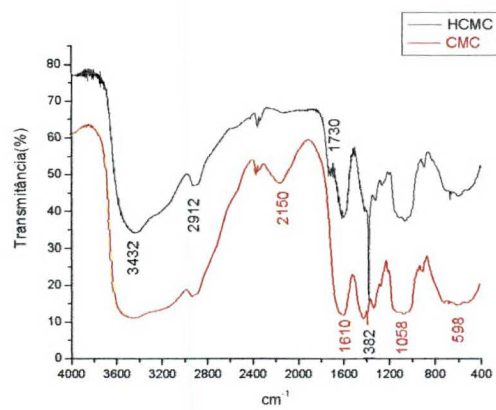
(26.b)



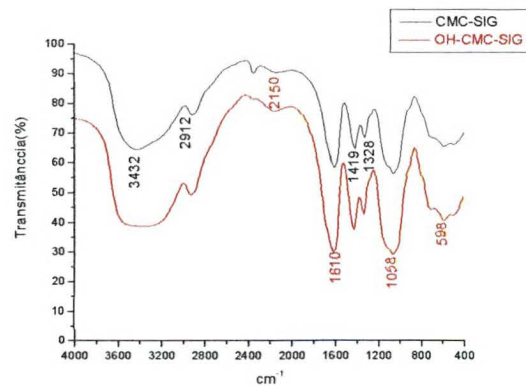
(26.c)



(26.d)



(26.e)



(26.f)

Figura 26. Espectros comparativos de Infravermelho para os tipo de CMC–Denver–092 (26.a e 26.b), CMC – Denver – 093 (26.c e 26.d) e CMC-Sigma (26.e e 26.f).

Os três tipos de CMC apresentaram-se espectroscopicamente idênticos na região do infravermelho. Como relatado na literatura (**Lombardi & Mercê, 2002**), espectros no infravermelho para materiais poliméricos geralmente apresentam bandas degeneradas pela sobreposição de grupos quimicamente similares, gerando bandas intensas e largas. Tal fato tem que ser levado em conta na interpretação dos espectros obtidos para a CMC na ausência e na presença dos íons metálicos estudados.

A presença de uma banda, muito intensa e bastante larga, na região de 3446 cm^{-1} indica a existência de um modo de vibração de estiramento das ligações de hidrogênio ($\nu_{\text{O-H}}$) intramoleculares. A banda, de média intensidade, em 2902 cm^{-1} indica a presença de modos de estiramento C-H ($\nu_{\text{C-H}}$). Existem bandas de média intensidade, em 2153 cm^{-1} , relativas ao estiramento das ligações C-H ($\nu_{\text{C-H}}$); em 1605 cm^{-1} , de grande intensidade, relativas à combinação dos modos de estiramento do grupo carboxilato (ν_{COO^-}), flexão da ligação C-H ($\delta_{\text{C-H}}$) e flexão da ligação O-H ($\delta_{\text{O-H}}$). Os mesmos modos de vibração são atribuídos à banda, de forte intensidade, na região de 1417 cm^{-1} . A banda de média intensidade, na região de 1325 cm^{-1} é atribuída à flexão da ligação C-H ($\nu_{\text{C-H}}$). A região entre 1600 e 800 cm^{-1} apresenta absorções características de sacarídeos (**Zaleska H. et al, 2002**). A presença de uma banda de muito forte intensidade na região de 1067 cm^{-1} , indica a presença de uma superposição de bandas características de modos de estiramento e flexão de ligações entre os átomos de carbono do anel glicosídico e os átomos de oxigênio ($\text{C}_1\text{-O}$, $\text{C}_4\text{-O}$ e $\text{C}_6\text{-O}$), além de modos de estiramento C-C ($\nu_{\text{C-C}}$) e flexão O-H ($\delta_{\text{O-H}}$) da ligação glicosídica (**Zaleska H. et al, 2002**). A banda de média intensidade na região de 573 cm^{-1} é atribuída à presença de éteres alifáticos, relativos ao grupo carboximetil da CMC. Para os espectros em que foi adicionado ácido nítrico para estudar o comportamento da CMC em valores baixos de pH (figura 9.a e 9.c), observou-se o aparecimento de uma banda muito intensa em 1384 cm^{-1} relativa à presença do íons nitrato e outros sais inorgânicos, incluindo hidróxidos insolúveis (**Skoog, 1996**). A tabela 4 apresenta as bandas observadas nos espectros da CMC e suas respectivas atribuições.

Tabela 5. Bandas observadas nos espectros no infravermelho para CMC/HCMC e suas respectivas atribuições (Zaleska H. et al, 2002 e Skoog, 1996).

Número de onda (cm^{-1})	Modo de Vibração
3446 cm^{-1}	estiramento grupos hidroxila ($\nu_{\text{O-H}}$);
2902 cm^{-1}	estiramento C-H ($\nu_{\text{C-H}}$);
2153 cm^{-1}	estiramento das ligações C-H ($\nu_{\text{C-H}}$);
1734 cm^{-1}	grupamento carboxílico (ν_{COOH});
1605 cm^{-1}	grupo carboxilato (ν_{COO}), flexão da ligação C-H ($\delta_{\text{C-H}}$), flexão ligação O-H ($\delta_{\text{O-H}}$);
1424 cm^{-1}	grupo carboxilato (ν_{COO}), flexão da ligação C-H ($\delta_{\text{C-H}}$), flexão ligação O-H ($\delta_{\text{O-H}}$);
1325 cm^{-1}	flexão da ligação C-H ($\nu_{\text{C-H}}$);
1384 cm^{-1}	modos (ν_s) dos íons nitrato ;
1067 cm^{-1}	estiramento C-C ($\nu_{\text{C-C}}$), flexão O-H ($\delta_{\text{O-H}}$) da ligação glicosídica.
573 cm^{-1}	éteres alifáticos

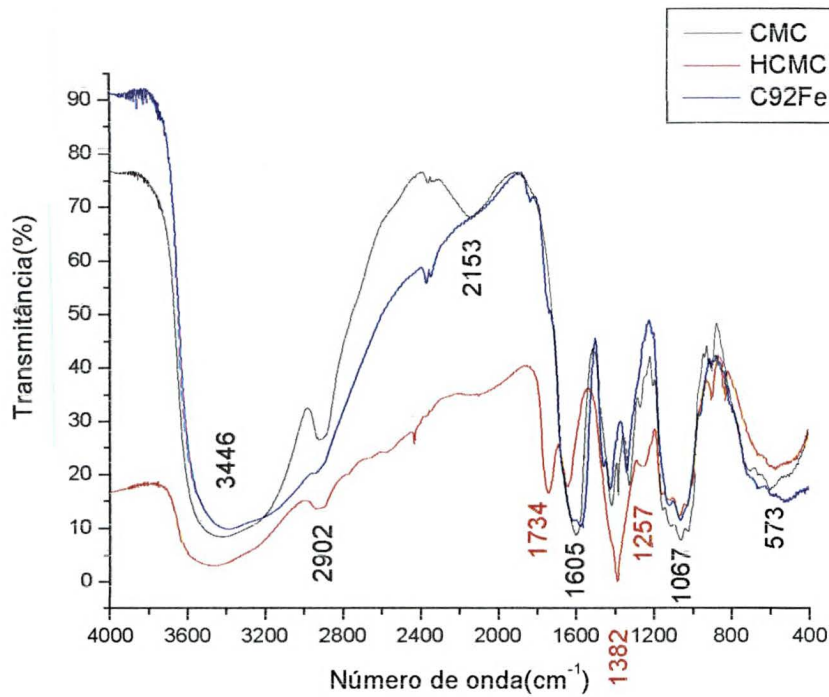
Na HCMC, a banda em 1605 cm^{-1} , relativa ao grupo COO^- ionizado, diminuiu sensivelmente de intensidade dando lugar a uma banda em 1734 cm^{-1} , relativa aos modos de vibração do grupamento carboxílico (Zaleska H. et al., 2002), indicando a protonação dos grupamentos carboxilatos. Para os espectros das figuras 9.b e 9.d, onde foi adicionada solução de hidróxido de potássio até valores de pH próximos de 12, nota-se apenas a existência de uma banda na região de 1400 cm^{-1} , tomando o lugar das duas outras bandas existentes na região, indicando um possível desprotonação dos grupos -OH presentes nas unidades glicosídicas, ou até o rompimento de ligações no anel.

5.3.2- Amostras de carboximetilcelulose na presença dos íons Fe^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}

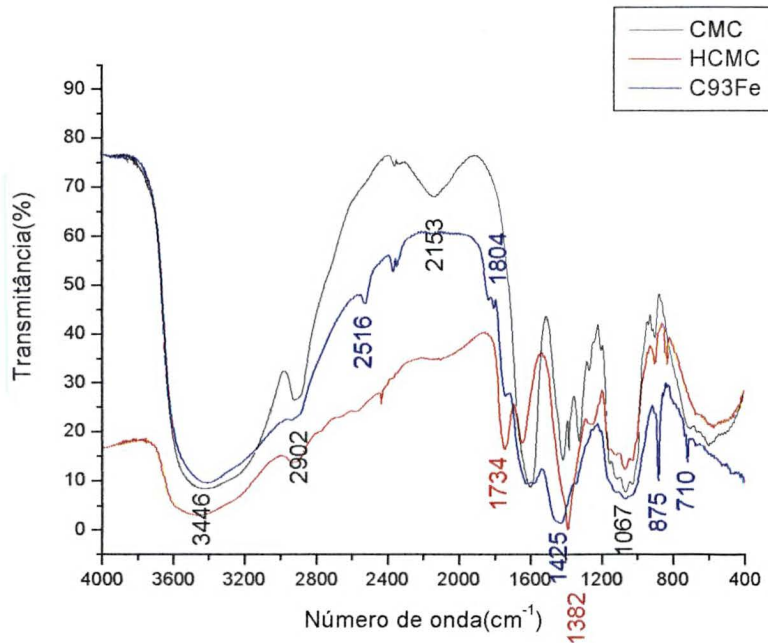
Os complexos metálicos de CMC com os três íons metálicos estudados foram obtidos a partir das soluções das três diferentes amostras de CMC adicionadas das soluções dos sais de nitrato dos íons metálicos de maneira a perfazer a proporção molar 1:1 ligante-metal. As soluções foram então levadas à estufa (40°C) para a

obtenção dos sólidos. Estes foram moídos finamente em presença de KBr, em concentração de 3%(m/m) e então prensados de maneira a gerarem pastilhas uniformes e quase totalmente transparentes, de onde foram obtidos os espectros correspondentes.

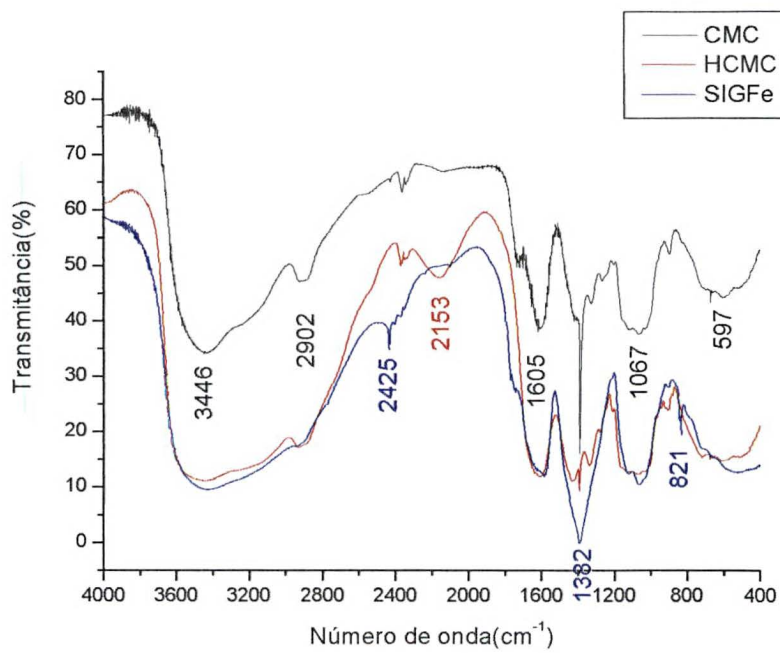
Os espectros das amostras de CMC-092, CMC-093 e CMC-Sigma na presença dos íons ferro(III), manganês(II) e zinco(II), em relação aos respectivos espectros das amostras de CMC e HCMC, são apresentados nas Figuras 27, 28 e 29, respectivamente.



(27.a)

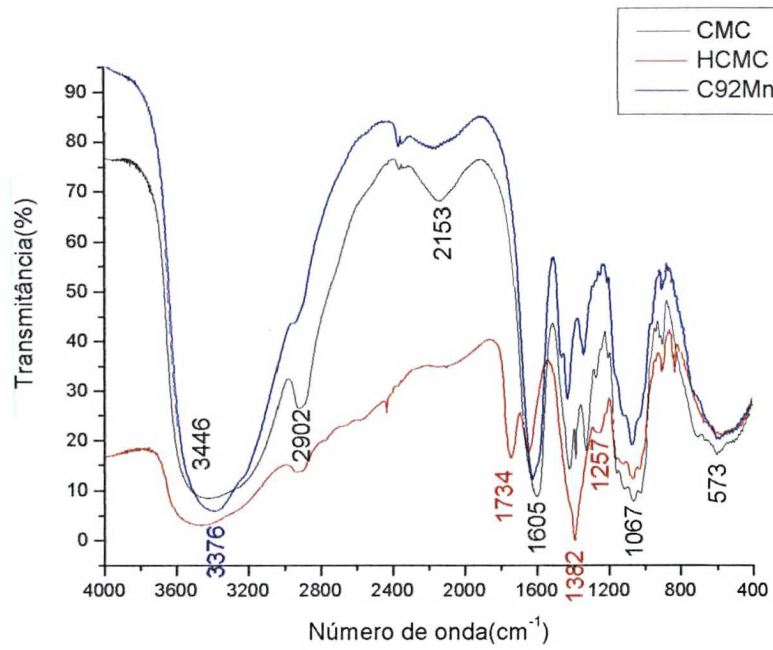


(27.b)

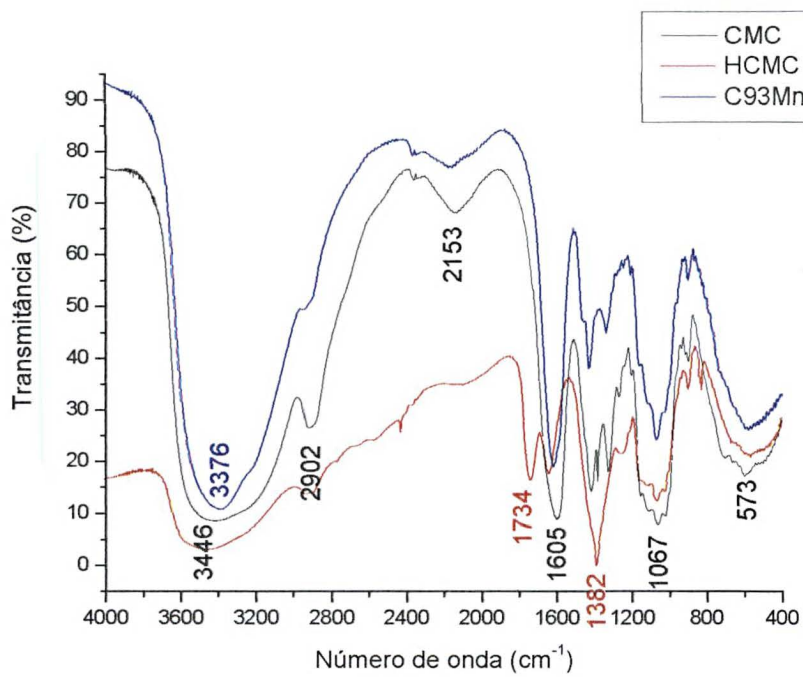


(27.c)

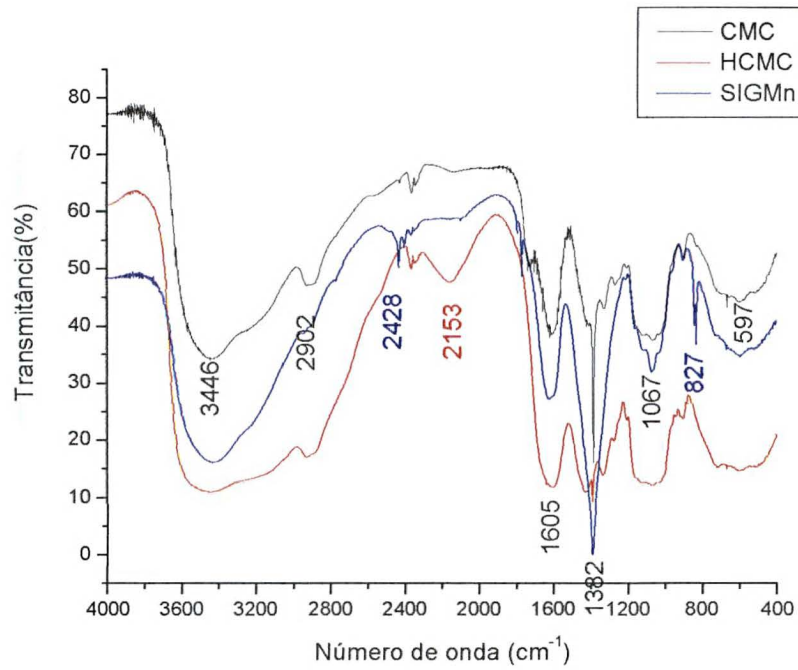
Figura 27. Espectros no infravermelho para amostras de CMC e os íons Fe^{III}, CMC-092 (27.a), CMC-093 (27b) e CMC-Sigma (27.c)



(28.a)

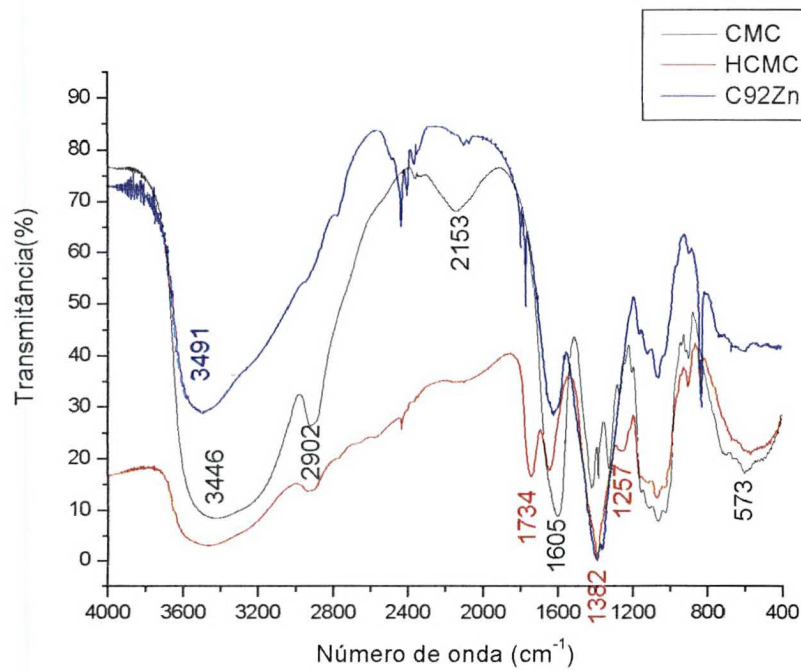


(28.b)

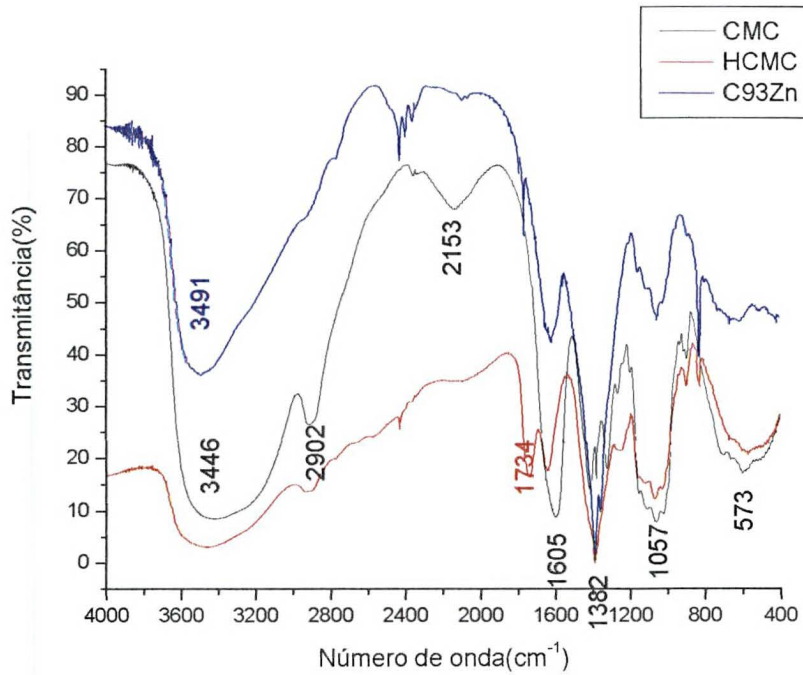


(28.c)

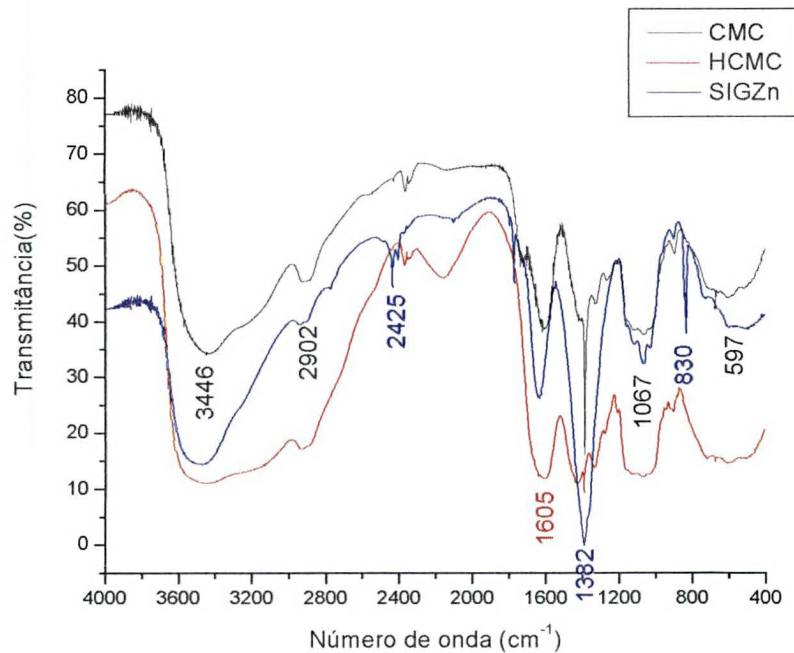
Figura 28. Espectros no infravermelho para amostras de CMC e os íons Mn^{II}, CMC-092 (28.a), CMC-093 (28.b) e CMC-Sigma (28.c).



(29.a)



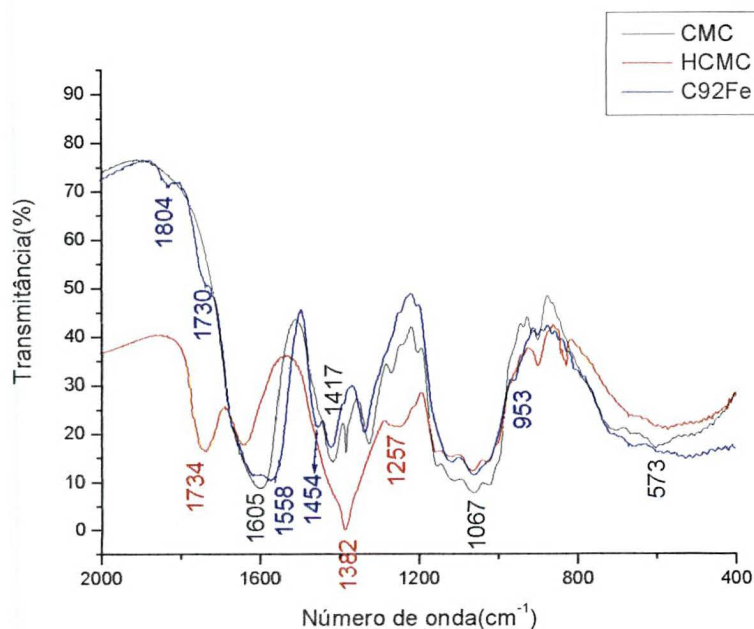
(29.b)



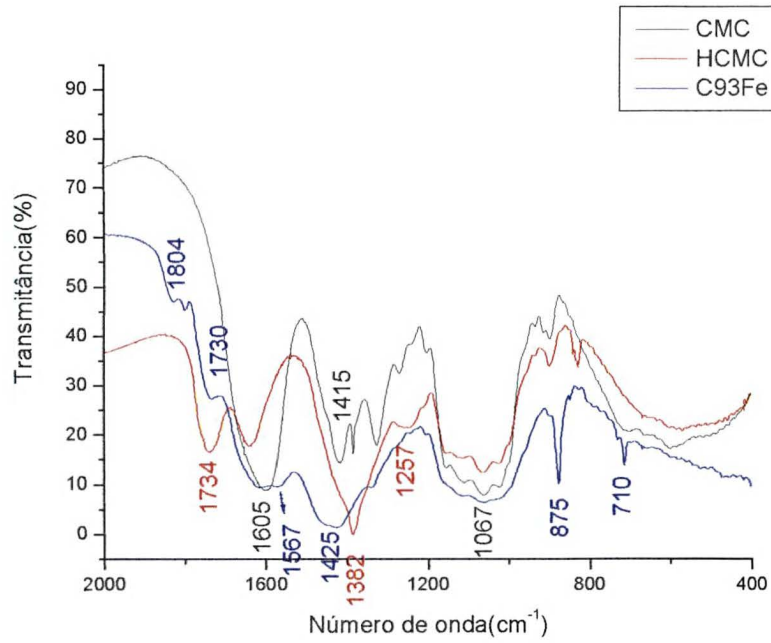
(29.c)

Figura 29. Espectros no infravermelho para amostras de CMC e os íons Zn^{II}, CMC-092 (29.a), CMC-093 (29.b) e CMC-Sigma (29.c).

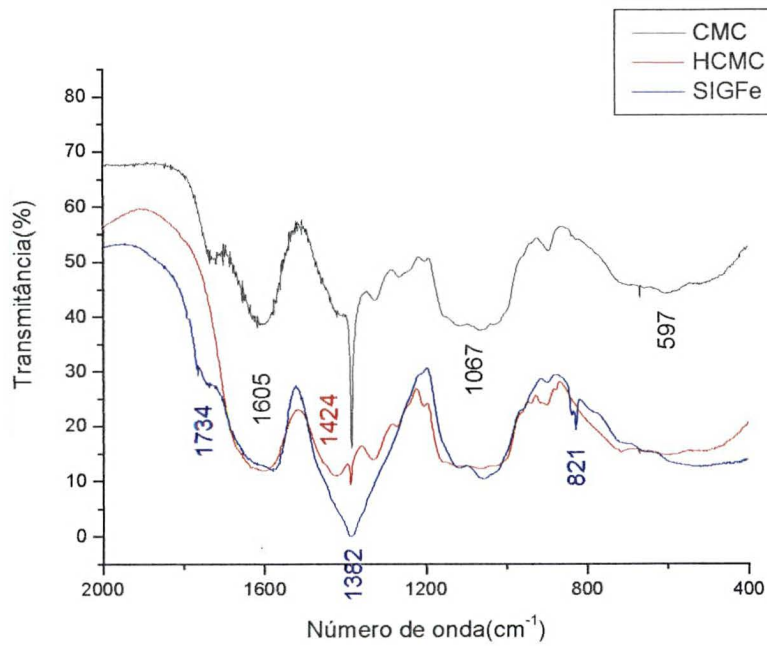
Os espectros das amostras CMC092-Fe e CMC093-Fe (Figuras 27) apresentaram-se muito semelhantes. Neles observou-se um deslocamento da banda em 1605 cm^{-1} (ν_{COO^-}) para 1558 cm^{-1} , para a CMC-092, e de 1605 cm^{-1} (ν_{COO^-}) para 1567 cm^{-1} para a CMC-093, devido à interação dos grupamentos carboxilato da CMC com os íons ferro(III) presentes em solução (Nakamoto, 1986). Para a CMC-092, também foi observado o aparecimento de uma pequena banda em 1454 cm^{-1} , também atribuída à interação dos grupamentos carboxilatos com os íons Fe^{III} . Para a CMC-093 foi notado o aparecimento da banda citada, porém em intensidade maior, causando sua sobreposição com a banda em 1415 cm^{-1} , proporcionando o aparecimento de uma nova banda em 1425 cm^{-1} (Figura 30). Especificamente para a CMC-093 observou-se o aparecimento de bandas de média intensidade em 875 cm^{-1} e 710 cm^{-1} e em 1730 cm^{-1} e 1804 cm^{-1} . Os espectro obtido para a amostra CMC-SIGMA- Fe^{III} apresentou-se com definições de bandas menores que as demais amostras. Notou-se o aparecimento de uma banda de média intensidade em 1734 cm^{-1} e uam de baixa intansidade em 821 cm^{-1} , como observado para a CMC-093, porém as bandas atribuídas aos grupos carboxilatos foram sobrepostas por uma forte e larga banda centrada em 1382 cm^{-1} , atribuída à presença dos íons nitrato.



(30.a)



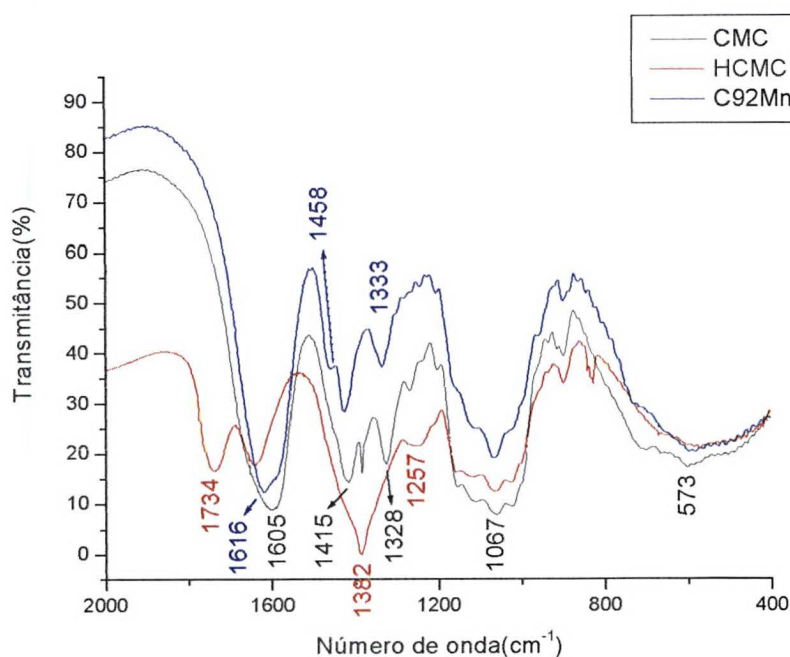
(30.b)



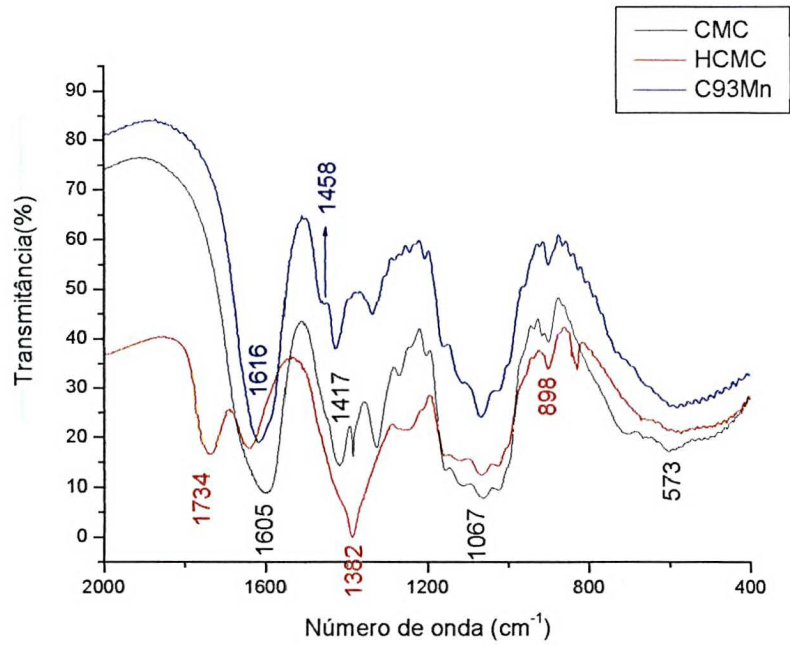
(30.c)

Figura 30. Comparação de espectros no infravermelho para amostras de CMC-092 (30.a), CMC-093(30.b) e CMC-Sigma (30.c) na presença dos íons Fe^{III}.

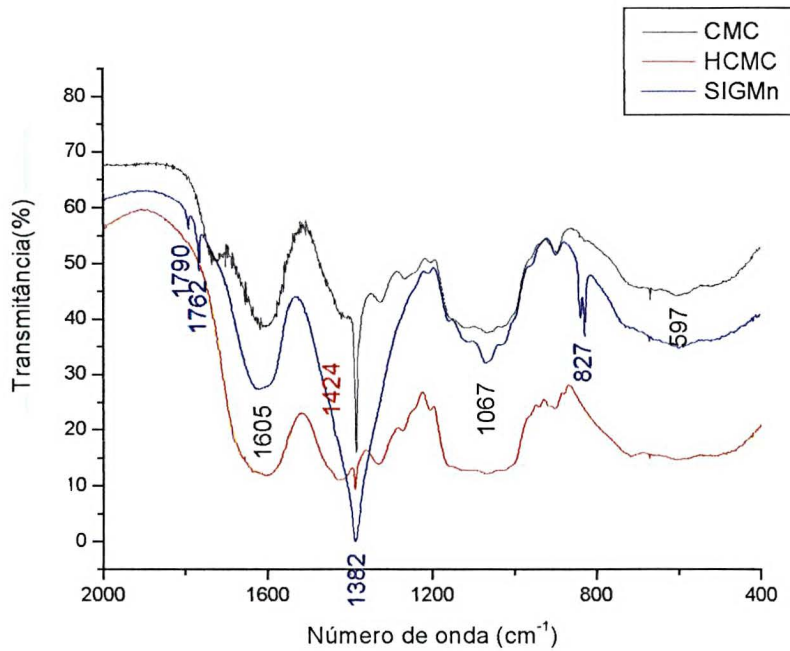
Os espectros das amostras de CMC-092 e CMC-093 na presença dos íons Mn^{II} (Figura 31) mostraram-se muito semelhantes, inicialmente pelo pequeno deslocamento da banda em 3446 cm^{-1} (ν_{O-H}) para 3376 cm^{-1} devido à presença dos íons manganês complexados aos grupamentos hidroxila do C-6 da cadeia polimérica da CMC (Emmerichs, N et. al.; 2004). Ambos os espectros apresentaram deslocamentos da banda em 1605 cm^{-1} (ν_{COO^-}) para 1616 cm^{-1} , além do aparecimento de uma banda de pequena intensidade na região de 1458 cm^{-1} , devido a interação dos grupamentos carboxilato com os íons manganês(II) (Nakamoto, 1986). O mesmo comportamento foi observado para o espectro da CMC-Sigma os íons Mn^{II} , onde a banda em 3446 cm^{-1} teve seu centro deslocado para 3422 cm^{-1} , porém a região de 1605 cm^{-1} não apresentou deslocamentos significativos, além do aparecimento de uma banda larga e muito intensa centrada em 1382 cm^{-1} devido à presença dos íons nitrato. A CMC-Sigma-Mn foi a única em que ocorreu o aparecimento de bandas finas e de baixa intensidade em 1790 cm^{-1} , 1762 cm^{-1} , e 827 cm^{-1} , como mostrado na Figura 31.c.



(31.a)



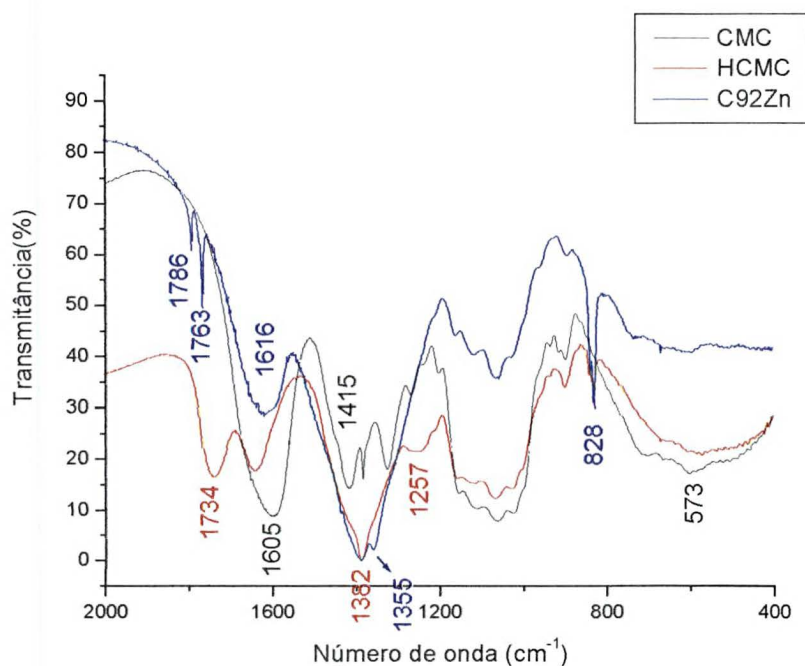
(31.b)



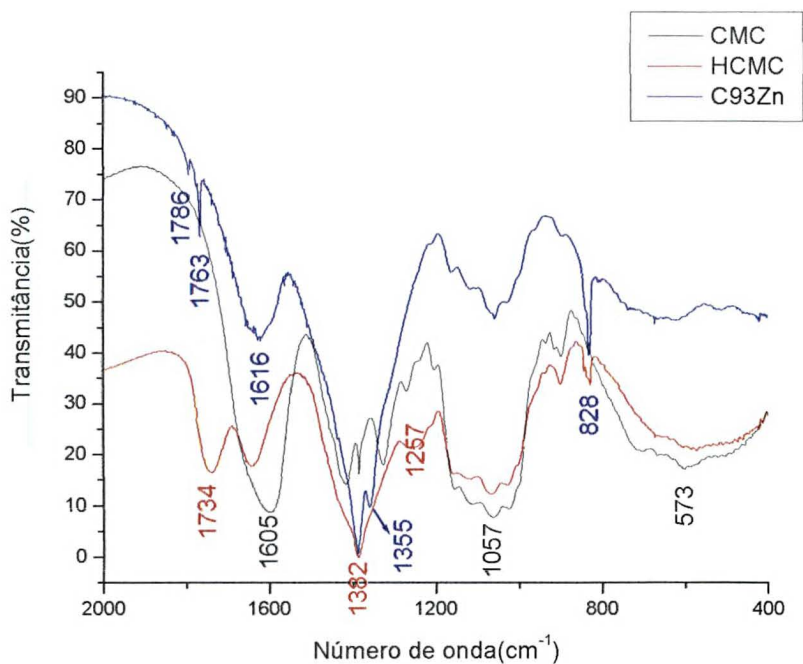
(31.c)

Figura 31. Comparação de espectros no infravermelho para amostras de CMC-092 (31.a), CMC-093 (31.b) e CMC-Sigma (31.c) na presença dos íons Mn^{II}.

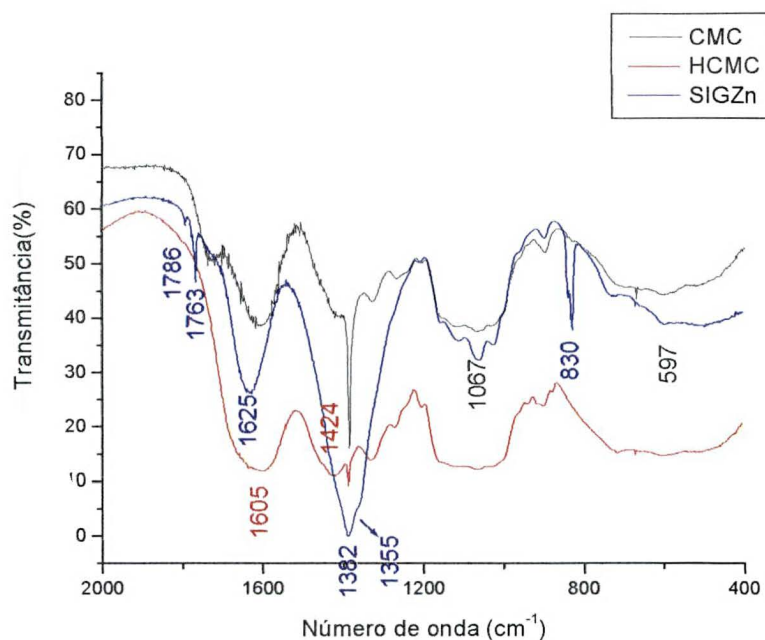
Os espectros dos três tipos de CMC estudados apresentaram comportamento semelhantes na presença dos íons Zn^{II} , como apresentado na Figura 32. Inicialmente foi observado um deslocamento do centro da banda em 3446 cm^{-1} (ν_{O-H}) para 3491 cm^{-1} , para ambos os tipos CMC-092 e CMC-093, possivelmente devido à formação de complexos entre os íons metálicos Zn^{II} e os grupos hidroxila do C-6 da CMC. A CMC-SIGMA apresentou comportamento semelhante, porém com intensidade de deslocamento menor da banda em 3446 cm^{-1} , deslocando-se para 3475 cm^{-1} . Observou-se o deslocamento da banda em 1605 cm^{-1} (ν_{COO^-}) para 1616 cm^{-1} , para as amostras de CMC-092 e CMC-093, devido à complexação dos íons zinco(II) através dos grupamentos carboxilato (Nakamoto, 1986), em mesma intensidade do ocorrido para os íons manganês(II) (Figura 32 e 33). Nos três espectros aqui analisados observou-se o aparecimento de uma banda intensa centrada em 1382 cm^{-1} , devido à presença dos íons nitrato. Foi notado o aparecimento de bandas de baixa intensidade em 1786 cm^{-1} , 1763 cm^{-1} , 1355 cm^{-1} e em 828 cm^{-1} , que não sofrem deslocamentos em função do tipo de CMC analisado. Estas bandas podem ser atribuídas à presença de óxidos metálicos (Zn-O) que não interagem com os sítios básicos da cadeia polimérica da CMC, como propõe o diagrama de distribuição de espécies (Figura 9.b).



(32.a)



(32.b)



(32.c)

Figura 32. Comparação de espectros no infravermelho para amostras de CMC-092 (32.a), CMC-093 (32.b) e CMC-Sigma (32.c) na presença dos íons Zn^{II} .

Segundo estudos realizados para complexos metálicos envolvendo grupamentos carboxilato, descritos em **Nakamoto, 1986, p. 231**, é possível obter informações sobre o modo de coordenação do carboxilato ao íon metálico através da análise das bandas relativas a estes grupamentos nos espectros na região do infravermelho. Como descrito na citada referência, a variação (Δ) entre as posições das bandas de absorção para os modos de vibração (ν_a) e (ν_s) do grupo COO^- pode indicar o modo de coordenação do centro metálico ao grupo carboxilato. A Tabela 5 apresenta a posição das bandas dos espectros dos três tipos de CMC na presença dos íons metálicos estudados, além dos valores de Δ calculados e a estrutura proposta.

Tabela 6. Posição das bandas dos espectros dos três tipos de CMC na presença dos íons metálicos Fe^{III} , Mn^{II} e Zn^{II} e proposta para seus modos de coordenação (Nakamoto, 1986).

	CMC-092			CMC-093			CMC-SIGMA			Legenda
	ν_a	ν_s	Delta	ν_a	ν_s	Delta	ν_a	ν_s	Delta	
Íônico	1605	1417	188	1605	1415	190	1605	1419	186	Unidentado Em ponte Bidentado
Fe^{III}	1558	1454	104	1567	1419	148	-	-	-	
	1558	1417	141	1567	1454	113	-	-	-	
Mn^{II}	1616	1458	158	1616	1458	158	-	-	-	
	1616	1414	202	1616	1414	202	-	-	-	
Zn^{II}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

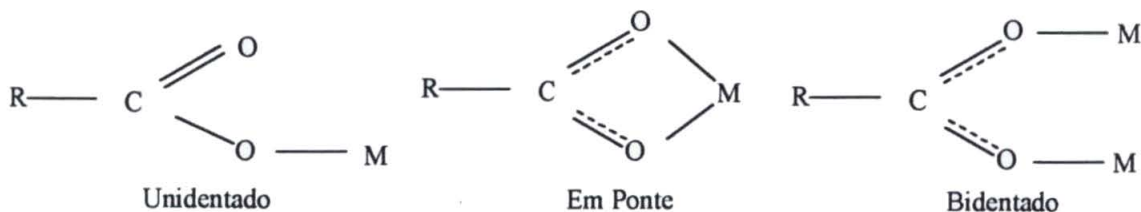


Figura 33. Modos de coordenação propostos para a interação da CMC com os íons metálicos.

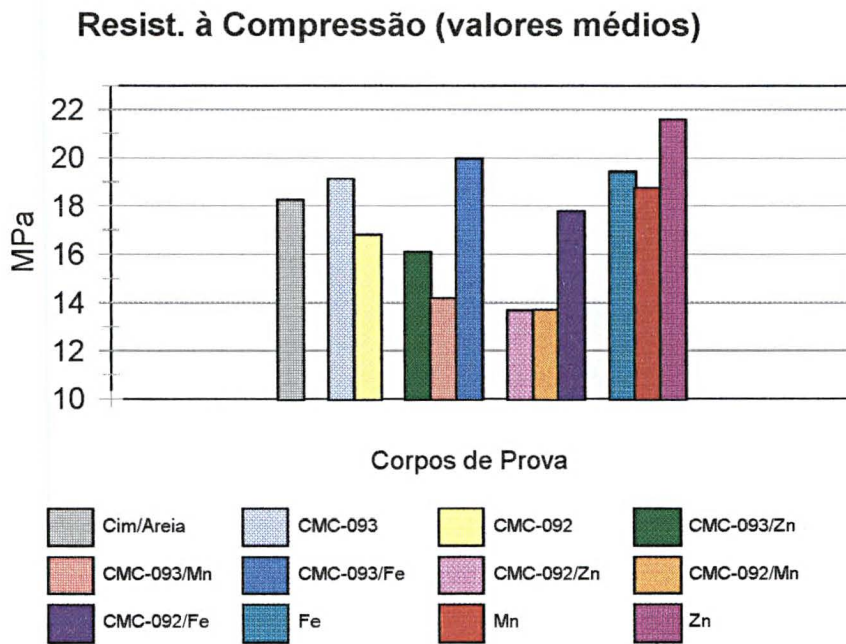
Os espectros dos dois tipos de CMC-Denver na presença dos íons ferro(III) apresentam duas bandas para o modo de vibração ($\nu_{\text{C-O}}$), portanto os valores de Δ calculados sugerem os modo de coordenação bidentado, ou quelato, onde os centros metálicos estão ligados a um único grupo carboxilato; e em ponte, onde existem dois íons metálicos coordenados a um único grupo COO^- , devido à grande afinidade entre os íons ferro(III) e os grupos carboxilato considerados duros (**Pearson, 1963**). Algo

semelhante ocorre para os íons manganês(II) e os dois tipos de CMC-Denver, porém nesse caso os modos de coordenação sugeridos são o unidentado, onde o íon metálico está ligado ao oxigênio mais básico do grupo carboxilato e o “em ponte”, como citado anteriormente, o que sugere uma menor interação entre os íons Mn^{II} e os grupos COO^- , em relação aos íons Fe^{III} . A aplicação deste método não foi possível para a CMC-SIGMA e para as CMC-092 e CMC-093 e os íons Zn^{II} devido à presença da intensa banda em 1382 cm^{-1} , que se sobrepôs às demais bandas da região. É importante complementar que os três modos de coordenação poderiam ser encontrados devido à alta complexidade dos sistemas estudados. São esperados dobramentos e interações da cadeia polimérica não incluídos no modelo. A heterogeneidade de substituição dos grupos carboximetilatos na cadeia celulósica também contribui para a obtenção das três formas distintas de coordenação dos íons metálicos.

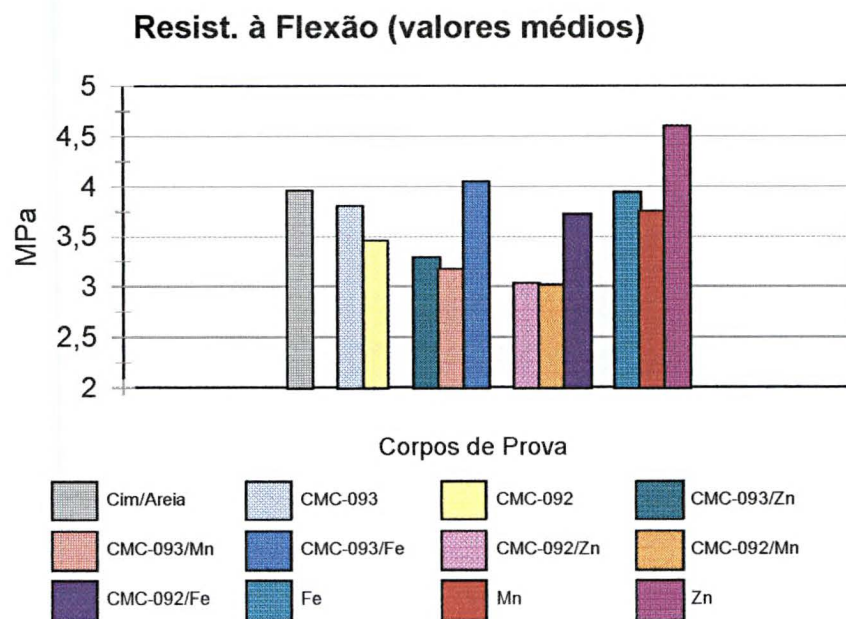
5.4. Adição dos Complexos de CMC com os íons Fe^{III} , Mn^{II} e Zn^{II} ao cimento Portland

5.4.1- Ensaio de Resistência Mecânica

Os resultados dos testes de resistência à flexão e à compressão para o tempo de cura de 28 dias (Figura 34) são expressos em diagramas de barras, onde é feita uma análise comparativa entre as diferentes misturas.



(34.a)

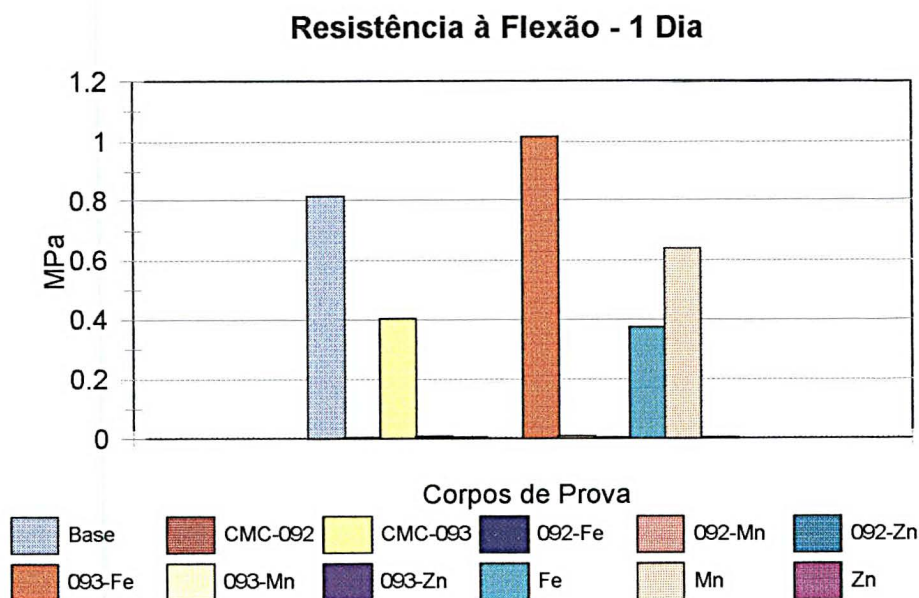


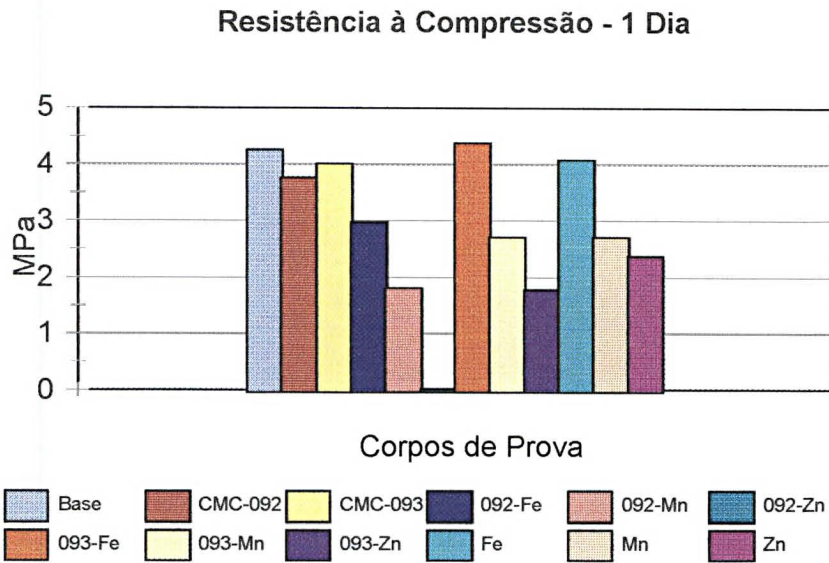
(34.b)

Figura 34. Diagramas de barras comparativos para os ensaios de resistência mecânica à compressão (34.a) e à flexão (34.b), para 28 dias de idade.

Para os ensaios de resistência mecânica notou-se que apenas alguns tipos de misturas influenciaram os resultados de maneira positiva. No caso dos ensaios de

resistência à flexão somente as misturas de CMC-093-Fe e Zn desempenharam-se de maneira positiva em relação à mistura de cimento e areia. Nos ensaios de resistência à compressão uma quantidade maior de misturas influenciou os resultados positivamente, a CMC-093 pura, novamente a combinação CMC-093-Fe e as três adições de íons separados Fe^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , onde os íons zinco(II) novamente influenciaram os resultados de maneira mais acentuadamente positiva. Todas as misturas envolvendo a CMC-092, pura e com os três íons metálicos estudados, apresentaram um desempenho negativo em relação ao cimento. A queda de resistência foi mais acentuada para a mistura CMC-092-Mn e a menos acentuada para a mistura CMC-092-Fe. Para ambos os tipos de ensaios, a mistura CMC-093-Fe obteve o melhor desempenho dentre as outras misturas envolvendo as CMC's e os íons. É relatado em literatura que a presença de grupos carboxilato, presentes na estrutura da CMC, promovem o retardo do tempo de pega do cimento (Singh, 2003), ocasionando a diminuição da velocidade das reações de hidratação do cimento e portanto promovendo um menor desempenho nos ensaios de resistência mecânica nas adições estudadas. Para a verificação desta influência foram realizados os ensaios de flexão e compressão para corpos de prova com 24 horas de idade. Os resultados são apresentados na Figura 35.





(35.b)

Figura 35. Diagramas de barras comparativos para os ensaios de resistência mecânica à compressão (35.a) e à flexão (35.b), para corpos de prova com 1 dia de idade.

Pela análise da Figura 35, observa-se que a melhora de desempenho após a adição do complexo CMC-093-Fe é obtida já nas primeiras 24 horas de cura do material, principalmente para o ensaio de flexão. O ensaio de compressão para as primeiras 24 horas de cura das amostras sugere a repetição do padrão de comportamento observado para os ensaios a 28 dias. Nota-se o desempenho negativo para a argamassa com adição dos íons Zn^{2+} em ambos os ensaios no primeiro dia de cura.

Para ensaios em tempo de cura mais prolongado de 56 dias, como apresentado na Figura 36, notou-se a repetição do padrão de comportamento entre as amostras analisadas observado nos ensaios de 28 dias. Observou-se uma melhora significativa de desempenho para a adição dos complexos de CMC-093-Fe em relação às demais adições estudadas em tempos de cura mais prolongados.

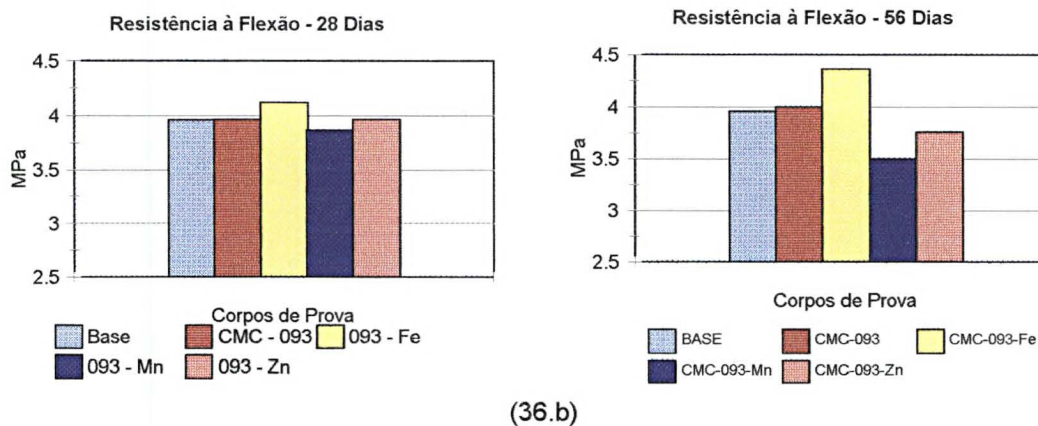
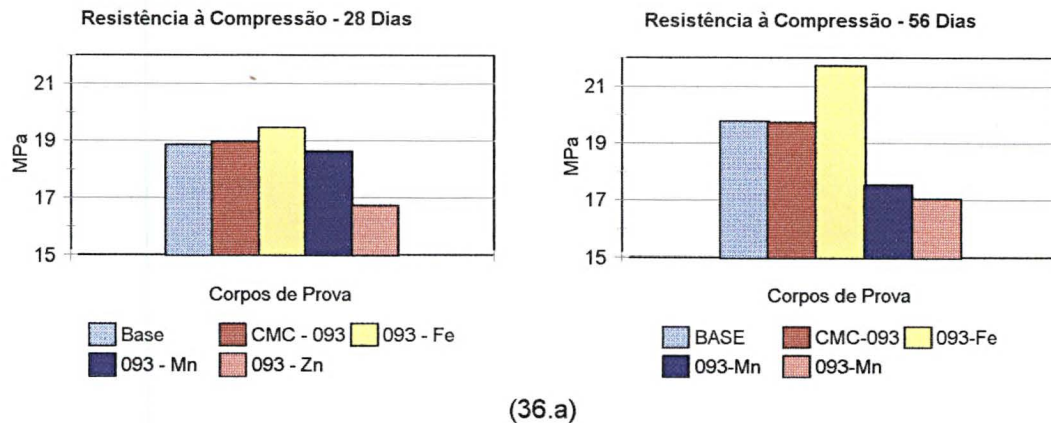


Figura 36. Diagramas de barras comparativos para os ensaios de resistência mecânica à compressão (36.a) e à flexão (36.b), para 56 dias de idade.

Conforme informações fornecidas pela Denver, qualquer tipo de CMC possui comportamento pseudoplástico quando dissolvida em solvente apropriado, ou seja, todas as amostras testadas são pseudoplásticas. Isto é, sofrem variações na viscosidade da solução em função do tempo ou da taxa de cisalhamento na qual a solução está submetida submetida. Além disso, a amostra do tipo Denver-093 apresenta um comportamento tixotrópico, ou seja, observa-se o *aumento* da viscosidade da solução em função do tempo, o que não é observado para a CMC do tipo Denver-092. Esse comportamento tixotrópico é atribuído ao padrão de substituição dos grupos carboximéticos na cadeia polimérica. Cadeias com menores uniformidades de substituição apresentam comportamento tixotrópico, devido ao reordenamento espacial dos grupos carboximéticos próximos, que estão sujeitos a interações mais fortes entre eles e entre o solvente, após a dissolução do polímero. Uma cadeia mais uniformemente substituída não apresenta esse comportamento, pois a cadeia interage com o solvente de maneira mais regular, proporcionando

interações mais dispersas, portanto uniformes, ao longo da cadeia.

As amostras fornecidas pela Denver apresentam valores para o grau de substituição diferentes (vide descrição no item 5). O valor do grau de substituição (DS) também influencia decisivamente o comportamento reológico do polímero. Produtos que apresentam DS menores que 0,4 são praticamente insolúveis (**Whistler, 1973**). Produtos com valores de DS maiores que 1,5 apresentam grande dificuldade de obtenção, necessitando de maiores quantidades de ácido mono-cloroacético, o que leva a custos maiores, inviabilizando a exploração comercial do material.

A massa que desenvolve maior resistência mecânica é aquela que retém maior quantidade de água durante seu processo de cura. Nessa massa, conseqüentemente, as reações de hidratação do cimento ocorrem em maior extensão, principalmente nos primeiros instantes após a moldagem. Pastas com pouca capacidade de retenção de água sofrem uma considerável perda de umidade para o ambiente, fazendo com que as reações de hidratação do cimento não se desenvolvam completamente. Ambos os tipos de CMC (092 e 093) apresentaram comportamentos semelhantes na técnica de titulação potenciométrica, nas análises espectroscópicas no infravermelho e no ultravioleta-visível além de distribuições granulométricas semelhantes, como apresentado na Figura 37, de acordo com medidas realizadas em equipamento Malvern modelo Mastersizer 2000, localizado no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Votorantim Cimentos em Curitiba, PR. No entanto os diferentes tipos de CMC apresentaram comportamentos diferentes quando adicionados à argamassa, o que pode ser considerado como influência da uniformidade de substituição da cadeia celulósica e do grau de substituição do polímero. Fatores estes que estão diretamente ligados com o desenvolvimento da resistência mecânica da massa.

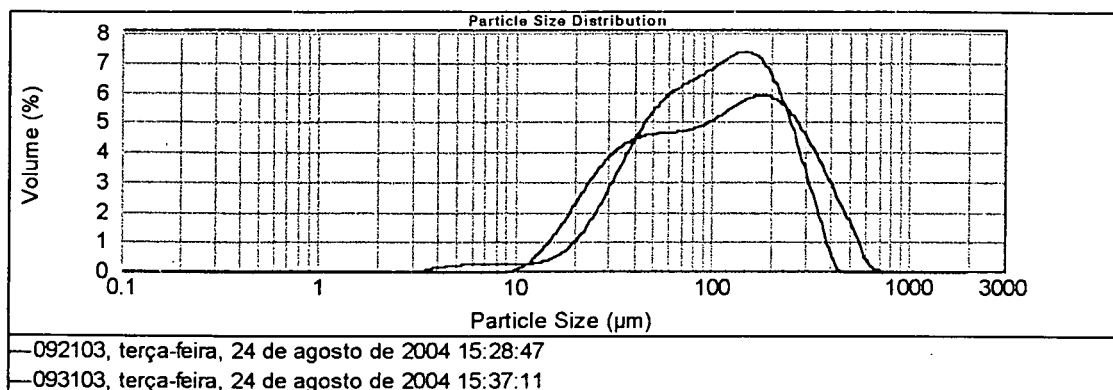


Figura 37. Curvas relativas de distribuição granulométrica a LASER para os tipos de CMC-092 e CMC-093.

5.4.2- Análise Espectroscópica no Infravermelho do Material Endurecido

Os espectros no infravermelho para as amostras endurecidas (hidratadas), com 28 dias de idade, são apresentados na Figura 38. Não foram observadas alterações espectroscópicas significativas na região considerada, pois aparência dos espectros é determinada pelos componentes principais da mistura, ou seja, a areia e o cimento. Uma vez que a quantidade de aditivo é de apenas 0,1% da massa total da mistura. A posição das bandas relativas aos espectros dos materiais endurecidos são apresentadas na Figura 39.

Em todos os espectros são observadas as mesmas bandas, com intensidades pouco diferentes, devido ao processo de confecção das pastilhas. A Tabela 6 apresenta as bandas observadas nos espectros do material cimentício endurecido. Observaram-se bandas em 3650 cm^{-1} , de baixa intensidade, devido à existência de OH associado ao Ca(OH)_2 , provenientes das reações de hidratação do cimento, além da banda centrada em 3435 cm^{-1} , atribuída à existência de espécies OH^- não associadas (Trezza, 2001). A banda em 997 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração tipo estiramento (ν_3) da ligação Si-O (Mollah, 1998), enquanto a banda em 518 cm^{-1} deve-se à presença dos íons $(\text{SiO}_4)^{4-}$ no cimento hidratado. As bandas localizadas em 2985 , 2516 , 1799 , 716 e 463 cm^{-1} estão relacionadas com a presença do agregado (areia), como ilustrado na Figura 39.

Tabela 7. Bandas observadas nos espectros do material cimentício endurecido

Número de onda (cm ⁻¹)	Modo de vibração
3650	OH associado a Ca(OH) ₂ *
3534	OH ⁻ não associado
997	estiramento(ν_3) da ligação Si-O
518	íons (SiO ₄) no cimento hidratado**
2985, 2872, 2516, 1799, 875 e 716	presença do agregado

*(Trezza, 2001), **(Mollah, 2001)

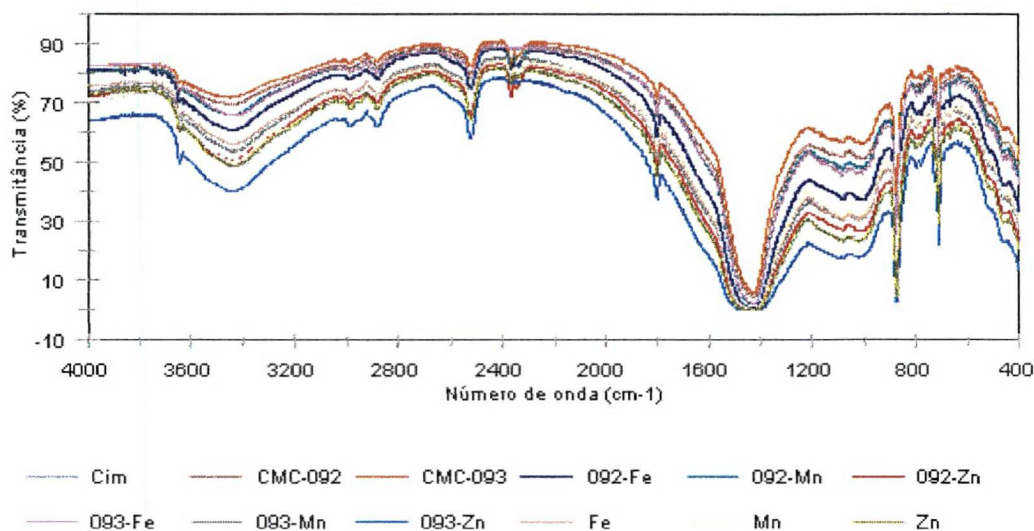


Figura 38. Espectros no infravermelho para as amostras endurecidas com 28 dias de idade

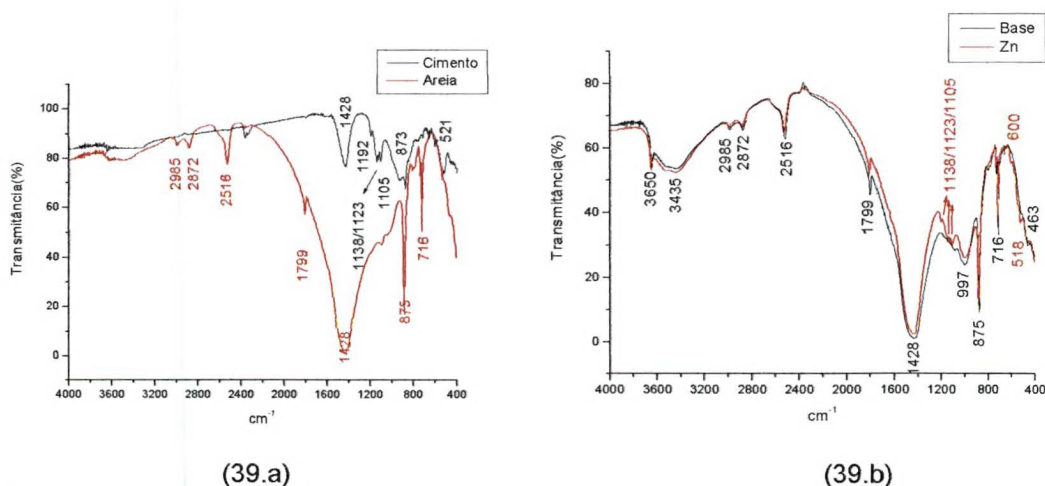


Figura 39. Espectros no infravermelho para amostras de cimento anidro e agregado (areia) secos (39.a), espectro no infravermelho da amostra endurecida contendo os íons Zn²⁺ em relação à base de comparação(39.b).

Os espectros obtidos para a pasta endurecida com 7 dias de idade não demonstraram variações significativas para as amostras analisadas, com excessão da amostra contendo os íons zinco(II), que apresentou o surgimento de bandas em 1138, 1126, 1100 e 600 cm^{-1} (Figura 39.b), também observadas para o espectro do cimento anidro (Figura 39.a), o que indica que a adição dos íons Zn^{2+} afeta o tempo de pega do cimento, fazendo com que as reações de hidratação ocorram em menor velocidade, como já estudado em outros trabalhos (Qian, 2003). Foi observado também um deslocamento da banda em 1003 para 995 cm^{-1} , que pode ser atribuído à formação de silicatos de zinco amorfos que são adsorvidos à matriz de sílica-gel dos produtos, em hidratação, do cimento (Qian, 2003).

6.4.3- Análise do Material Endurecido por Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM

Os corpos de prova obtidos a partir das adições de CMC-093 e seus respectivos complexos metálicos, realizadas ao cimento Portland, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se elétrons secundários para formação de imagens, em magnificações padrão de 500X, 1000X e 3000X. Para algumas amostras específicas foram necessárias magnificações superiores, de no máximo 10000X. As micrografias foram obtidas de maneira a representar a totalidade das amostras observadas, sendo as mais informativas aquelas com magnificações maiores que 3000X. As micrografias selecionadas de acordo com o grau de representabilidade e a quantidade de informações disponíveis são apresentadas a seguir, todas as micrografias estudadas são apresentadas no Anexo F.

A micrografia obtida para a mistura base em magnificação de 500X (Anexo F1.a), mostra o crescimento, em torno dos grãos de agregado, dos cristais denominados Tobermorita (C-S-H), que recebem este nome por existir um mineral na natureza com estrutura análoga (Maida, 1989). A formação tipicamente em forma de agulhas, espalhadas por toda superfície do material, é melhor evidenciada pela Figura 40 para a mistura cimento e areia em magnificação de 3000X.



Figura 40. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com magnificação de 3000X.

Os mesmos padrões estruturais são observados para a amostra obtida com adição de CMC-093. Notou-se uma cristalização mais abundante nesta amostra, Figuras 41 e Figuras (F2.a) e (F2.b) do anexo, do que para aquela sem adição do polímero (base), o que justifica sua melhora nos ensaios de resistência mecânica.



Figura 41. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com adição de CMC-093 em magnificação de 3000X.

Também foi observado o aparecimento de estruturas diferenciadas em pequena proporção, semelhantes a pequenas redes, em meio às formações aciculares, que podem estar relacionadas com o desempenho mecânico do material. Essas formações são muito mais evidentes nos materiais produzidos pela adição dos complexos de CMC-093-Fe, Figura 42, 43 e anexo F3. Assim a adição dos complexos de CMC-093-Fe promoveu a formação de estruturas cristalinas diferenciadas, dispersas pelo sólido, provenientes das reações de hidratação do cimento. A essas estruturas é atribuída a melhora no desempenho mecânico desta adição em relação às demais.



Figura 42. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com adição dos complexos CMC-093-Fe em magnificação de 3000X.

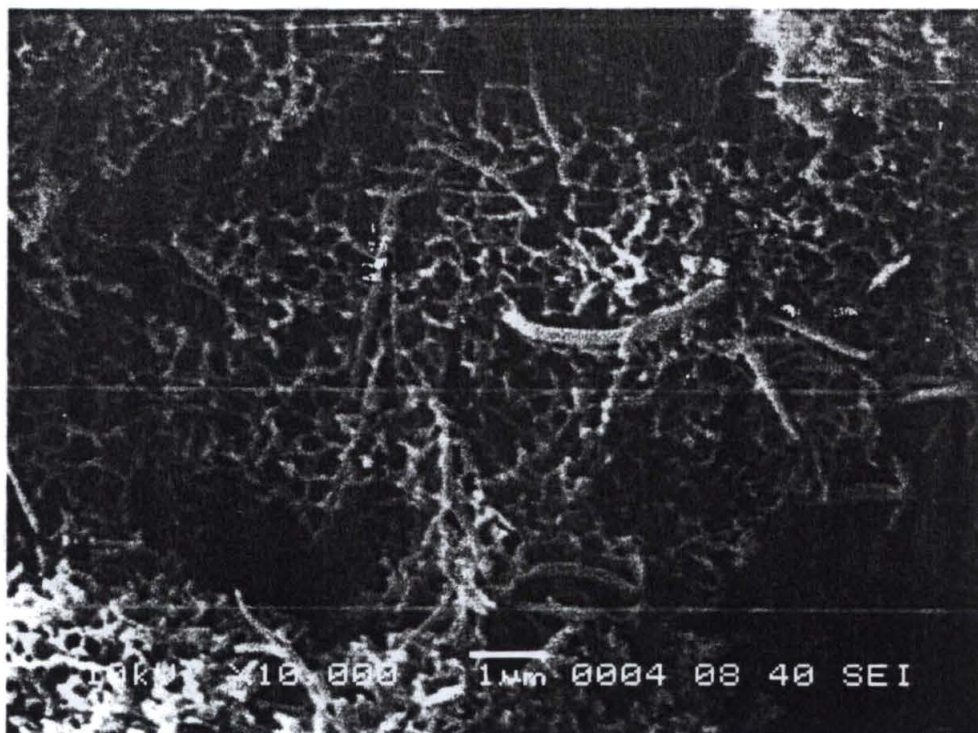


Figura 43. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com adição dos complexos CMC-093-Fe em magnificação de 10000X.

As adições dos complexos de CMC-093-Mn (Figura 44 e anexo F4) e CMC-092-Fe (Figura 45 e anexo F9), além dos íons Fe^{3+} (Figura 46 e anexo F7) e Mn^{2+} (Figura 47 e anexo F8), mostraram formações estruturais diferenciadas semelhantes às encontradas para a amostra anterior. Porém, essas estruturas mostraram-se menores e menos difundidas em meio aos poros do material, com relação à adição de CMC-093-Fe, em especial para as adições CMC-092-Fe e CMC-093-Mn, o que pode justificar a piora no desempenho mecânico dos produtos das referidas adições. No entanto a adição dos íons Fe^{3+} promoveu uma aumento significativo no tamanho dos cristais de Tobermorita, justificando sua pequena melhora nos ensaios de resistência mecânica.

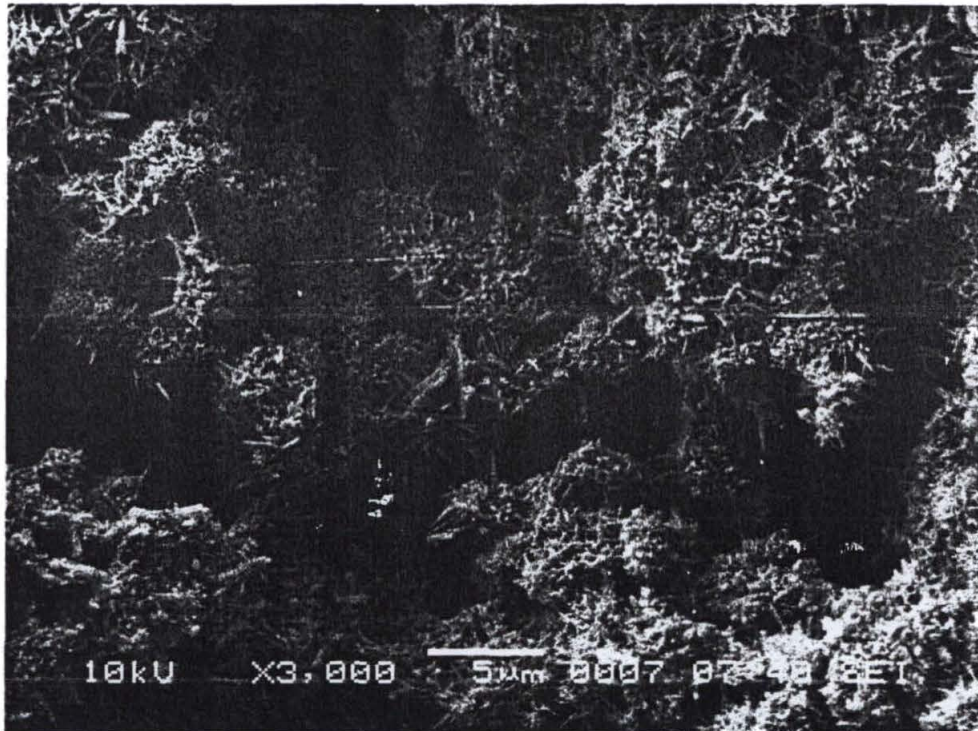


Figura 44. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com adição dos complexos CMC-093-Mn em magnificação de 3000X.



Figura 45. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com adição dos complexos CMC-092-Fe em magnificação de 3000X.



Figura 46. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com adição dos íons Fe^{3+} em magnificação de 3000X.

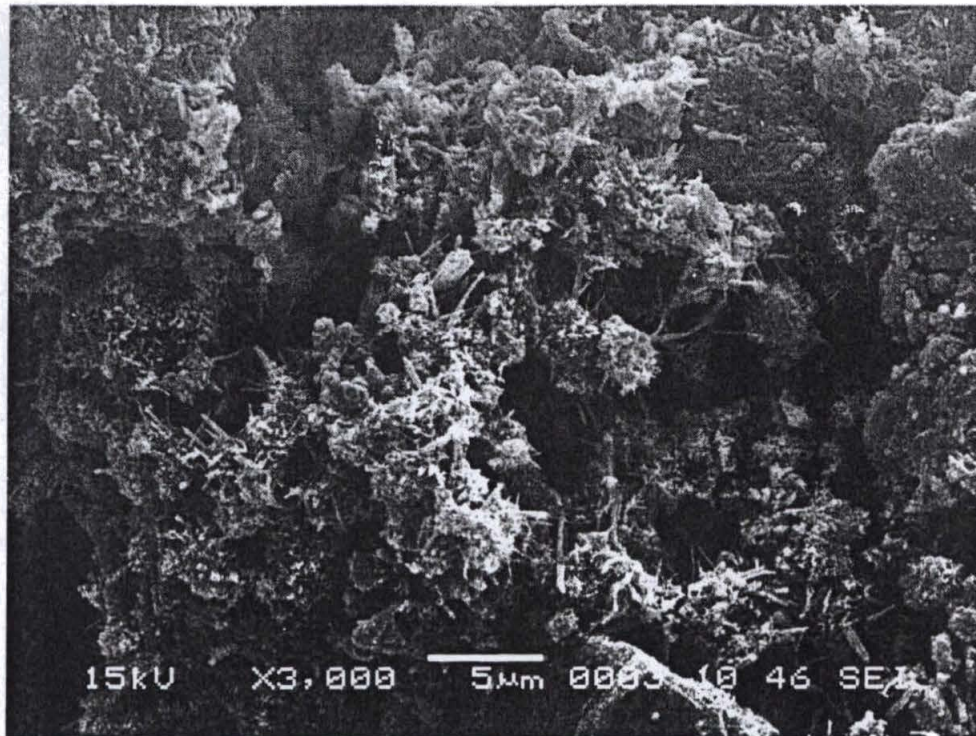


Figura 47. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com adição dos íons Mn^{2+} em magnificação de 3000X.

Estruturas cristalinas de formas aciculares, referentes aos produtos de hidratação do cimento Portland, foram encontradas em quantidades muito pequenas e em tamanhos reduzidos para adição dos complexos de CMC-093-Zn. A Figura 48 representa uma das poucas regiões da amostra que alguns cristais de tobermorita foram encontrados, o que se reflete no baixo desempenho mecânico do material.

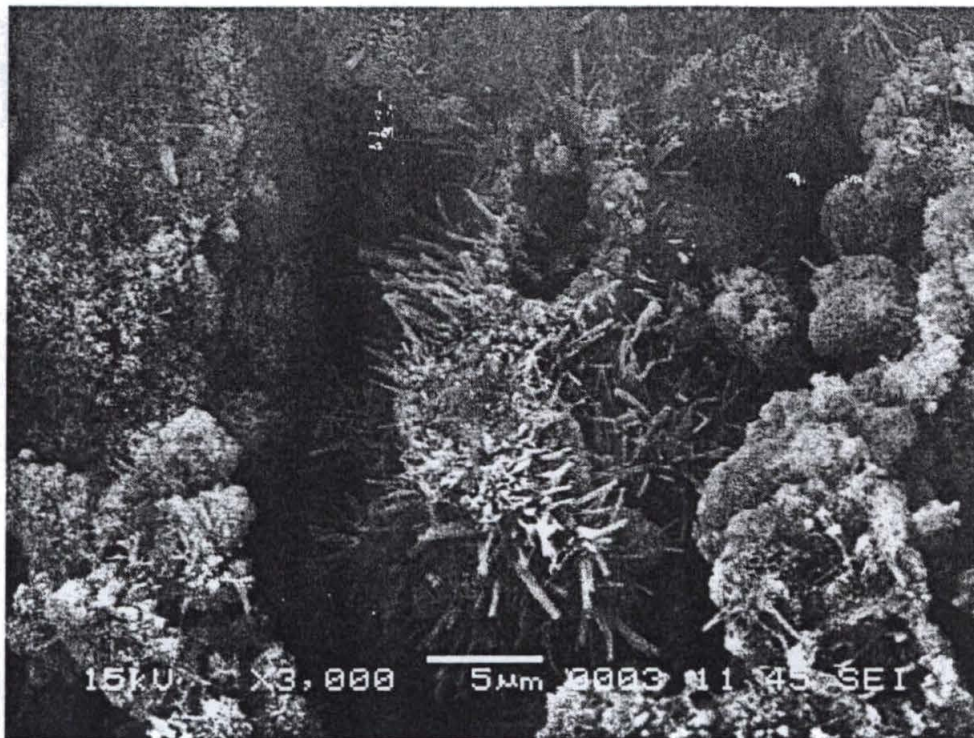


Figura 48. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com adição dos complexos CMC-093-Zn em magnificação de 3000X.

A adição dos íons metálicos Zn^{2+} à massa foi a única que promoveu um ganho de resistência mais significativo que para o aditivo CMC-093-Fe, apesar de trabalhos publicados descreverem comportamento oposto (Qian, 2003). As micrografias daquela adição (Anexo F6) não apresentaram formações estruturais semelhantes à obtida pelo derivado da CMC pela complexação com os íons ferro(III). Apresentaram uma morfologia mais compacta, com tamanhos de poros menores, o que provavelmente contribuem para o aumento da resistência do material, Figura 44. É relatado também que adição de íons zinco(II) à massa cimentícia leva a formação de *hidroxizincatos de cálcio*, $CaZn_2(OH)_6 \cdot H_2O$, que recobrem completamente os grãos de cimento (Yousuf, 1995). Foram, então, observadas estruturas com formações semelhantes a “conchas” calcárias, que podem ter a sua formação potencializada pela presença dos íons zinco(II) em solução, uma vez que o agregado utilizado é de origem calcárea (areia calcárea). Isso pode ter levado a um pronunciado crescimento dos cristais envolvendo os íons Zn^{II} .

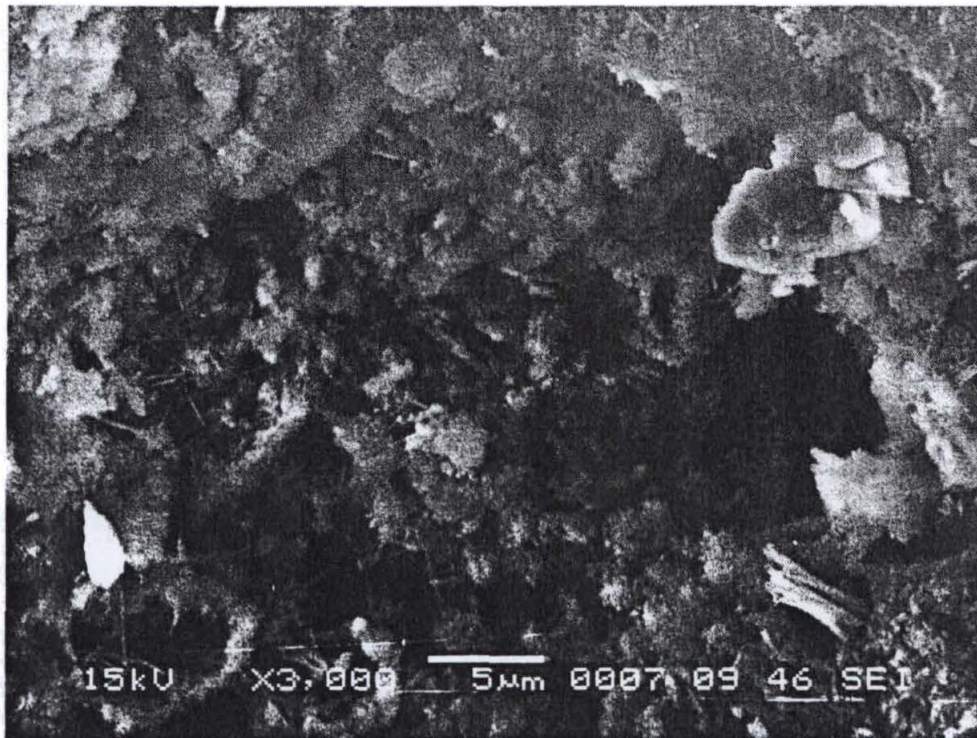


Figura 49. Micrografia para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com com adição íons Zn^{2+} em magnificação de 3000X.

6. CONCLUSÕES

Os estudos por titulação potenciométrica da carboximetilcelulose (CMC) juntamente com os íons metálicos Mn^{2+} e Zn^{2+} possibilitaram a sugestão de modelos para a formação de complexos metálicos por interações ácido-base desses ácidos de Lewis, e os sítios básicos da CMC. A titulação potenciométrica do sistema CMC- Fe^{III} não foi possível devido à formação de produtos insolúveis logo no início da tituação. O tratamento dos dados obtidos na titulação potenciométrica, através de programas computacionais, possibilitou o cálculo dos valores das constantes de equilíbrio para os sistemas CMC- Mn^{II} e CMC- Zn^{II} e de curvas de distribuição de espécies de acordo com a variação do pH. Os cálculos computacionais indicaram uma maior facilidade para formação de complexos entre o biopolímero e os íons manganês(II), de acordo com o modelo proposto.

Estudos espectroscópicos na região do ultravioleta-visível das soluções de três tipos diferentes de CMC (CMC-Sigma, CMC-Denver-092 e CMC-Denver-093) com os íons metálicos Fe^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , em concentrações de 0,001 mol/L, indicaram a ocorrência de formação de espécies diferenciadas em solução devido a desvios significativos nas bandas que compõem os espectros obtidos para os três tipos de solução CMC- Fe^{3+} , em relação às soluções de CMC e do íons metálico puras. Um comportamento semelhante foi observado para as soluções da CMC na presença dos íons Mn^{2+} , porém em menor intensidade. A interação entre a CMC e os íons Zn^{2+} não pôde ser estudada por esta técnica, devido à configuração eletrônica d^{10} do íon, o que não permite a observação de transições eletrônicas na região do visível.

A obtenção de espectros na região do infravermelho para amostras preparadas pela evaporação controlada das soluções dos três tipos de CMC na presença dos íons metálicos Fe^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , permitiu o estudo da interação dos grupamentos carboxila presentes na cadeia da CMC com os ácidos de Lewis. Esta interação foi evidenciada pelos desvios relativos das bandas atribuídas aos modos de vibração dos grupamentos ionizados na presença dos íons metálicos. Também foi possível inferir o modo de coordenação dos íons metálicos aos sítios básicos do biopolímero através dos espectros no infravermelho.

Como atividade futura sugere-se a obtenção de espectros no infravermelho de complexos de CMC e sais metálicos com outro tipo de ânion que não o nitrato, que teve sua banda de absorção no infravermelho sobreposta a dos grupos carboxilato, como por exemplo os íons cloreto. Amostras sólidas de CMC-Sigma também devem ser obtidas através de soluções menos concentradas, o que irá proporcionar filmes mais finos, possibilitando uma melhor moagem do material, gerando espectros melhor resolvidos.

Os complexos obtidos, de ambos os tipos de CMC fornecidos pela Denver-Cotia, foram adicionados ao cimento Portland de maneira a obter informações sobre a influência do aditivo no desempenho mecânico da argamassa. Foram realizados testes de resistência à compressão e à flexão no material endurecido com 1, 28 e 56 dias de cura no Laboratório de Argamassas da Votorantim Cimentos S.A. A adição dos complexos de CMC-093-Fe levou a um melhor desempenho mecânico de cerca de 10% de aumento na resistência à compressão e 4% na resistência à flexão, em relação ao material sem aditivos. Estudos dos materiais endurecidos por microscopia eletrônica de varredura indicaram que essa melhora no desempenho do material obtido pela adição dos complexos de CMC-093-Fe, pode ser atribuída à formação de estruturas diferenciadas em meio às formações originadas pelos produtos de hidratação do cimento.

Testes de resistência mecânica para a adição dos íons metálicos somente, para períodos de cura maiores que 56 dias, não puderam ser realizados devido a indisponibilidade momentânea do molde dos corpos de prova, sendo de grande importância suas realizações futuras.

Um estudo de caracterização mais avançado dos complexos formados poderá ser complementado, em atividades futuras, com a utilização da técnica de ressonância magnética nuclear, onde os sítios da CMC substituídos pelos íons metálicos poderão ser melhor identificados.

A influência dos complexos estudados como aditivos no cimento Portland poderão cobrir uma maior gama de propriedades de interesse comercial. Por exemplo, testes de corrosão além do desenvolvimento e manutenção de resistência do material em meios agressivos sujeitos à intempéries diversas. Como foram utilizados dois tipos de CMC com propriedades diferentes, como matéria prima dos complexos, é de grande importância um estudo que possa esclarecer qual das

características controladas da CMC (grau de substituição ou uniformidade de substituição), podem estar influenciando no desenvolvimento de materiais mais resistentes. Para tal objetivo seria necessária a utilização de amostras de CMC de mesmo grau de substituição mas uniformidades de substituição diferentes e vice-versa, o que iria requerer uma grande quantidade de ensaios experimentais, porém esclareceria qual a característica da CMC está relacionada à modificação das propriedades mecânicas do produto final.

7. REFERÊNCIAS

- Baes, Charles. F; Mesmer, Robert E., **The hydrolisis of Cations**. New York: John Wiley, 1976.
- Braverman, Jeseoph B. S. **Braverman's introduction to the biochemistry of foods**. New York: Elsevier Scientific, 1976.
- Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Programa de Tecnologia da Indústria Química, Camaçari. **Manual Econômico da Indústria Química – MEIQ**. 5 ed., Camaçari, 1987.
- Conner A.Z., Eyler R.W. Analysis of Sodium Carboxymethyl Cellulose. **Journal of Analytical Chemistry**. 22 (1950), pp 1129 - 1132.
- Connors K.A. **Binding Constants – The Measurement of Molecular Complex Stability**. New York: Wiley Interscience, 1987.
- Emmerichs, N. *et al.* Interaction between alginates and manganese cations: identification of preferred cation sites. **International Journal of Biological Macromolecules** 34 (2004) pp. 73-79
- Fowler, D. W. Polymers in concrete: A vision for the 21st century. **Cement & Concrete Composites**, 21 (1999) pp. 449-452.
- Glass, J. (Ed). **Hidrophilic Polymers**, Washington D.C.: American Chemical Society, 1996.
- Greenwood N. N, Eamshaw,A. **Chemistry of the Elements**: Cambrige, Butterworth, 1984.
- Harris, Daniel C.; Bertolucci, Michael D. **Symmetry and Spectroscopy**. New York: Dover, 1989.
- Knill, C. J., Kennedy, J. F. Degradation of cellulose under alkaline conditions, **Carbohydrate Polymers**, 51 (2003) pp. 281-300.
- Lee J. D. **Concise Inorganic Chemistry**. 5th ed. New York :Chapman e Hall, 1996.
- Lombardi, S.C., Mercê, A.L.R. Properties of Complexes of Galactomannan of *Leucocena leucicephala* and Al(III), Cu(II) e Pb(II). **Bioresourse Technology**, 89 (2003) pp. 63-73.
- Maida, Emir C. **Uma alternativa de ensaio acelerado para previsão da resistência à compressão do cimento Portland utilizando energia de microondas**. São Paulo, 1989. 242 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica da USP, USP-SP.

Martell, A.; Motekaitis, R. **The Determination and Use of Stability Constants**, New York: VCH, 1992.

Martell, A.E., Smith, R.M., NIST **Critical Stability Constants of Metal Complexes**, version 6.0; NIST Database, 46, Gaithersburg, MD, USA, 2001.

Mercê, A.L.R. *et al.* Complexes of arabinogalactan of *Pereskia aculeata* and Co(II), Cu(II), Mn (II) and Ni(II). **Bioresource Technology**, 76 (2001) pp. 29-37.

Mercê, A.L.R. *et al.* Fe(III) - Galactomannan and Aqueous Complexes. **J. Braz. Chem. Soc.**, 12 (2001) pp.791-798.

Mercê, A. L. R.; Carrera, Luiz C. M. *et al.* Aqueous and Solid Complexes of iron (III) with Hyaluronic acid. Potentiometric titrations and Infrared Spectroscopy Studies. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 89 (2002) pp.212-218.

Mohamed, G.G., El-Gamel N.E.A. Synthesis, investigation and spectroscopic characterization of piroxicam ternary complexes of Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with glycine and DL-phenylalanine. **Spectrochimica Acta Part A** 60 (2004) pp. 3141–3154.

Olmo, I.F, *et al.* Influence of lead, zinc, iron(III) and chromium(III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement. **Cement and Concrete Res.** 31(2001) pp.1213 – 1219.

Ohama, Yoshiro. Recent Progress in Concrete-Polymer Composites. **Advanced Cement Based Materials**. 5 (1997) pp. 31-40.

Pearson, R. G., Hard and Soft Acids and Bases. **J. Am. Chem. Soc.** 85 (1963) pp.3533.

Petrucci, Eladio G. R.. **Concreto e Cimento Portland**. 12^a ed. São Paulo, Brasil: Globo, 1993.

Pigman, W. and Horton, D. **The Carbohydrates**, 2nd ed. New York: Academic Press, 1970.

Qian G. *et al.* Characterization of mercury- and zinc-doped alkali-activated slag matrix Part II: Zinc. **Journal of Hazardous Materials** B101 (2003) pp. 65-77.

Saake, B. *et al.* A new approach in the analysis of the substituent distribution of carboxymethyl celluloses. **Cellulose**, 8 (2001) pp. 59-67.

Sala, Oswaldo. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 1^a ed. São Paulo: Unesp, 1996.

Schwarzenbach, G.; Flaschka, H. **Complexometric Titrations**. London: Methuen & Co., 1969.

Shaw, J.D.N. Resins in Constrution. **J. Ciment and Comp.** 7 (1985) pp. 217-223.

Silverstein, Robert M. et al. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 1979.

Singh, N.K. *et al.* Effects of hydroxyethyl cellulose and oxalic acid on the properties of cement. **Concrete and Cement Res.** 33 (2003) pp. 1319-1329.

Skoog, Douglas A. **Analytical Chemistry**, 7th ed. New York: Saunders College, 1996.

SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE ARGAMASSAS, III, 1999, Vitória-UFES. **INFLUÊNCIA DO HEC E DO PVA NA PERDA DE ÁGUA POR SUÇÃO DAS ARGAMASSAS COLANTES, Anais**. Vitória v.3.

Tse-Lok, 1975

Trezza, M.A., Lavat, A.E. Analisis of the system $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ by FT-IR spectroscopy. **Cement and Concrete Research** 31 (2001) 869-872.

Whistler, Roy L. (Ed.); Bartdorf, Jack B. and Rossman, James M. **Industrial Gums**, 2nd ed. New York: Academic Press, 1973.

Yousuf M. *et. al.* The Interfatial Chemistry of Solidification/Stabilization of Metals Increment and Pozzolanic Material Systems. **Waste Management**, 15 (1995) pp. 137-148.

Yalpani, M.(ed) and Sanford, Paul A. **Industrial Polysaccharides: Genetic Engineering, Struture/Property Relations and Applications**. New York: Elsevier Science, 1987.

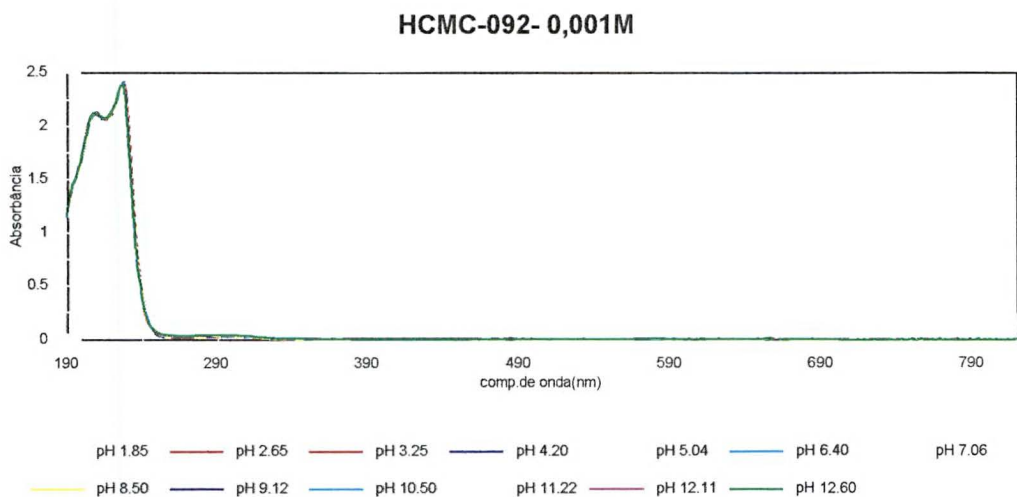
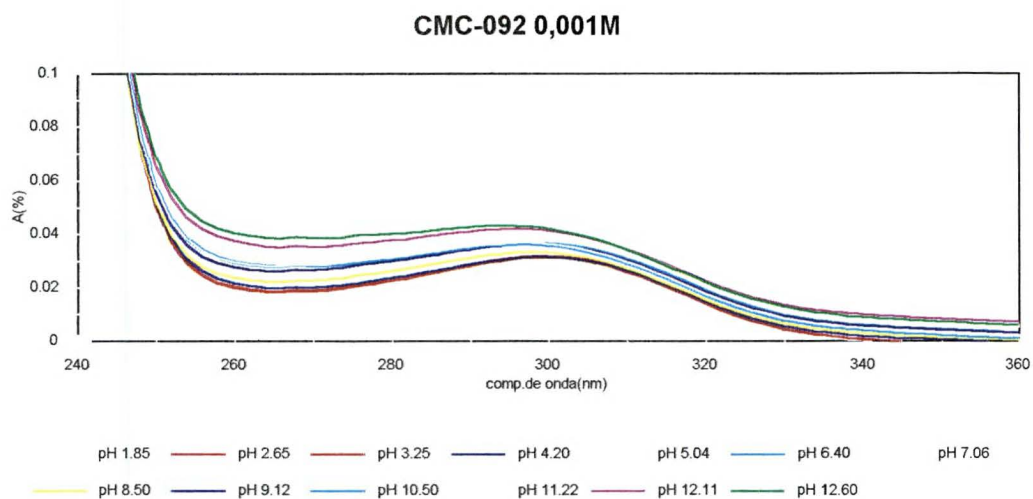
Zaleska, H. et.al. Formation of carboxymethyl cellulose – casein complexes by electrosynthesis. **Food Hidrocolloids**, 16 (2002) pp. 215-224.

Ziyi Lu, Xihui Zhou. The waterproofing characteristics of polymer sodium carboxymethyl- cellulose. **Cement and Concrete Research**, 30 (2000) pp. 227-231.

ANEXOS

Anexo A:

Espectros das Soluções de CMC-Denver-092 e CMC-Denver-093.

**Figura A.1.** Espectros da Solução de CMC-Denver-092 para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 820 nm.**Figura A.2.** Espectros da Solução de CMC-Denver-092 para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 240 a 360 nm.

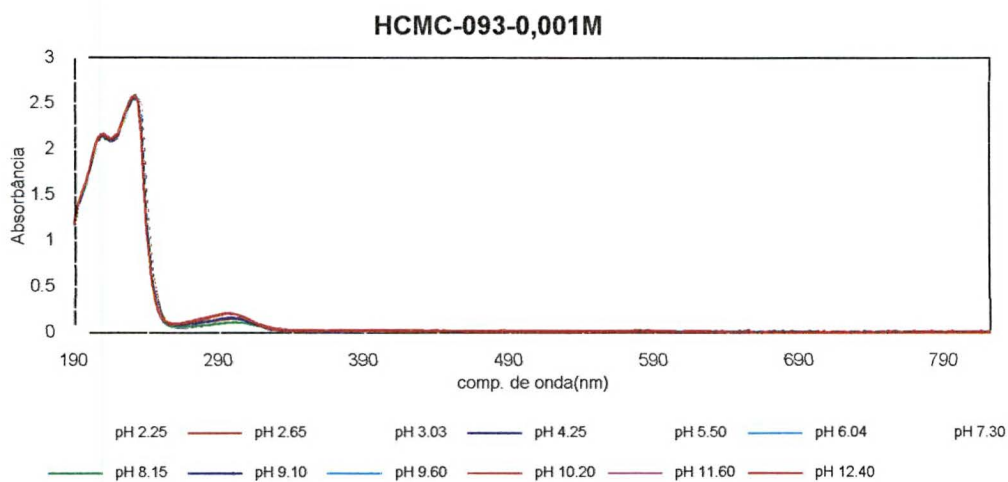


Figura A.3. Espectros da Solução de CMC-Denver-093 para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 820 nm.

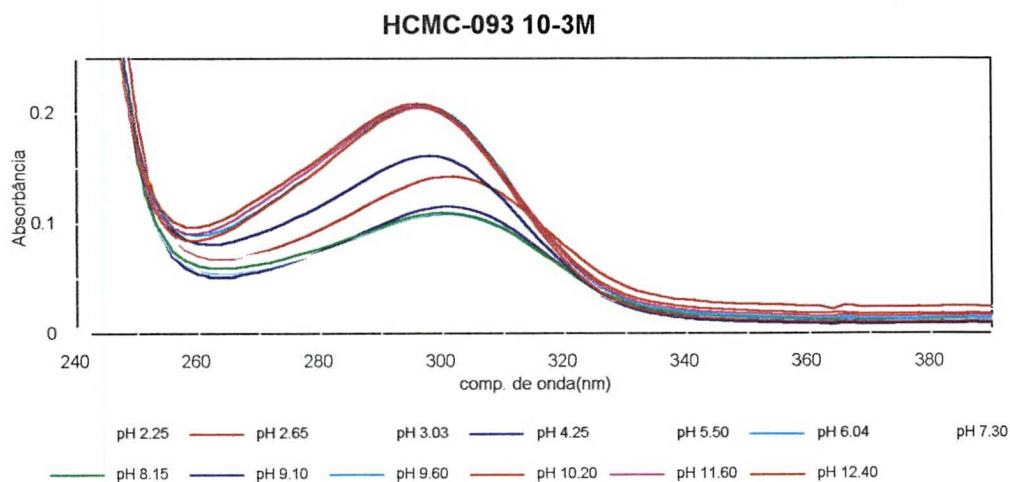


Figura A.4. Espectros da Solução de CMC-Denver-093 para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 240 a 360 nm.

Anexo B:

Espectros das soluções de CMC-Denver-092-Fe e CMC-Denver-093-Fe

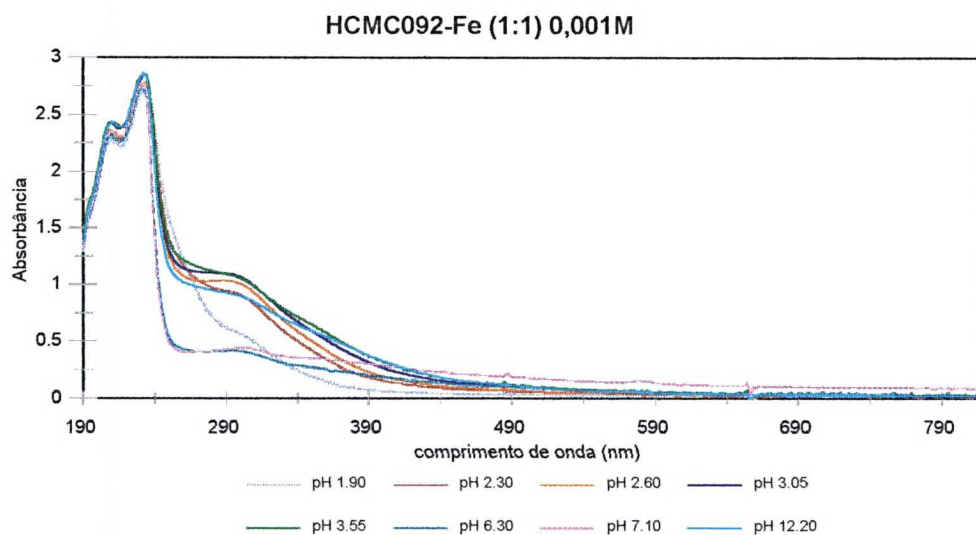


Figura B.1. Espectros da Solução CMC-Denver-092-Fe^{III} na proporção 1:1 metal ligante para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 820 nm.

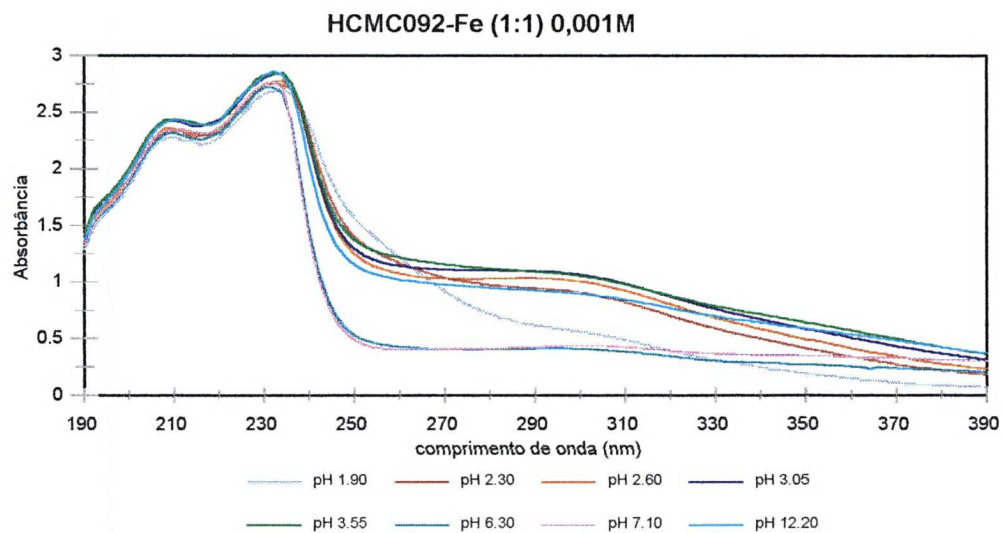


Figura B.2. Espectros da Solução CMC-Denver-092-Fe^{III} na proporção 1:1 metal ligante para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 390nm.

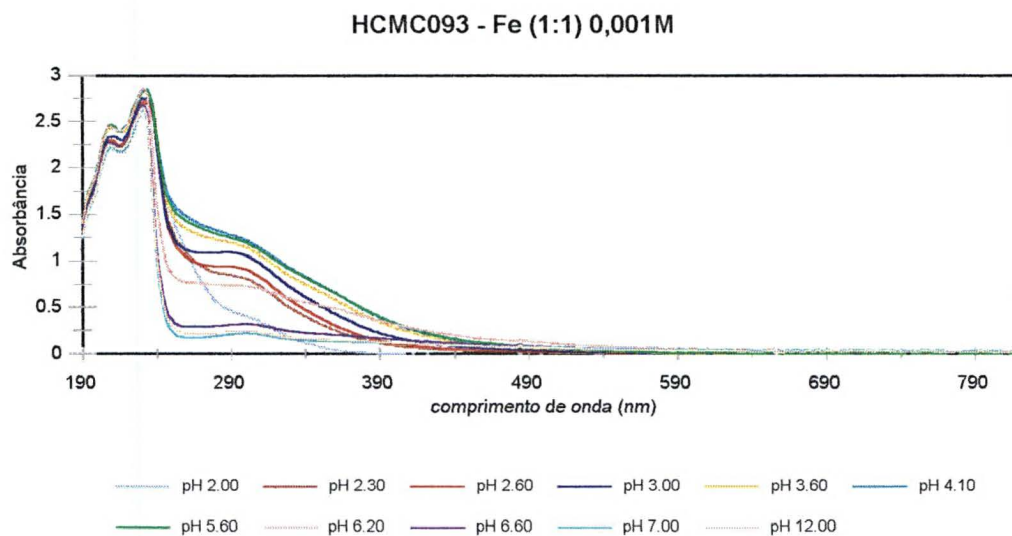


Figura B.3. Espectros da Solução CMC-Denver-093-Fe^{III} na proporção 1:1 metal ligante para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 820 nm.

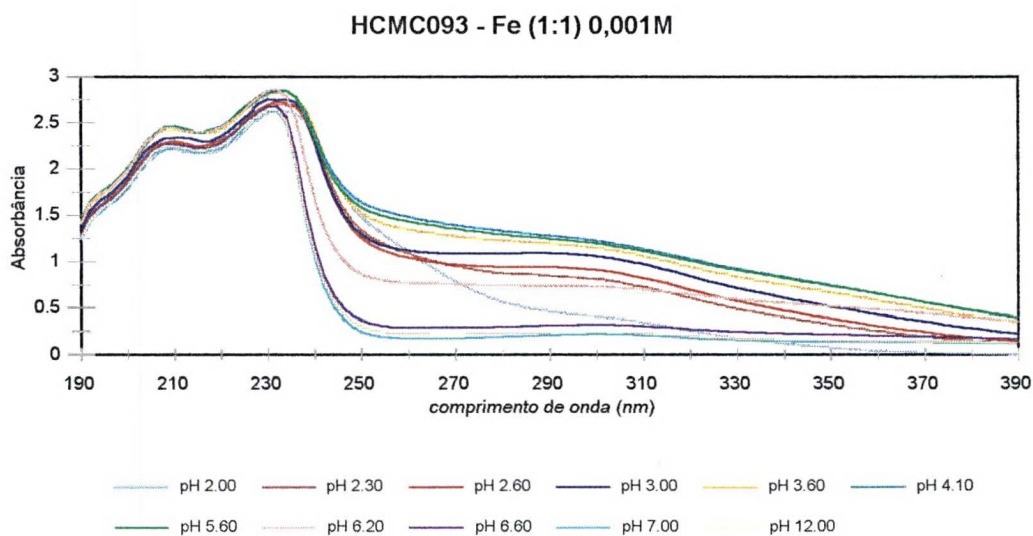


Figura B.4. Espectros da Solução CMC-Denver-093-Fe^{III} na proporção 1:1 metal ligante para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 390 nm.

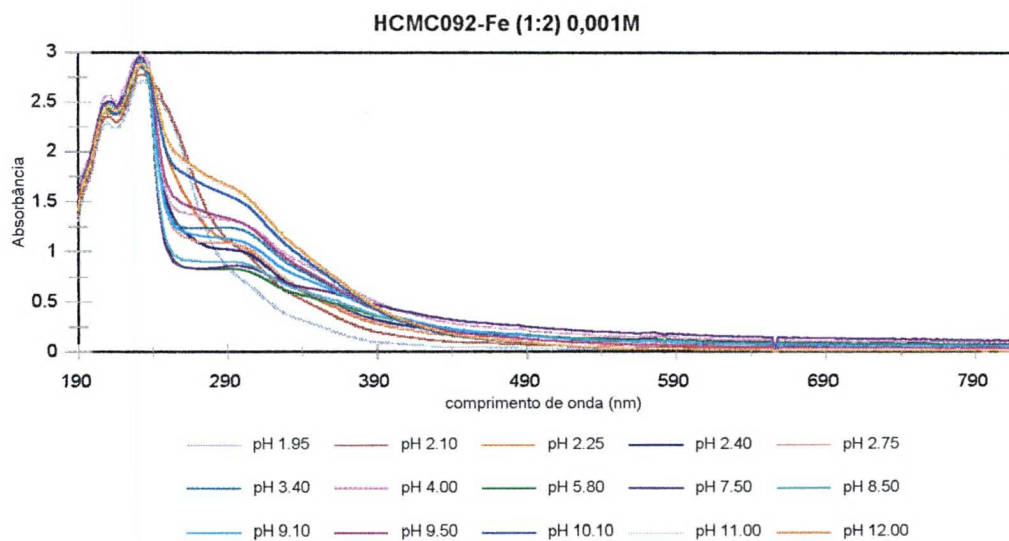


Figura B.5. Espectros da Solução CMC-Denver-092-Fe^{III} na proporção 1:2 metal ligante para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 820 nm.

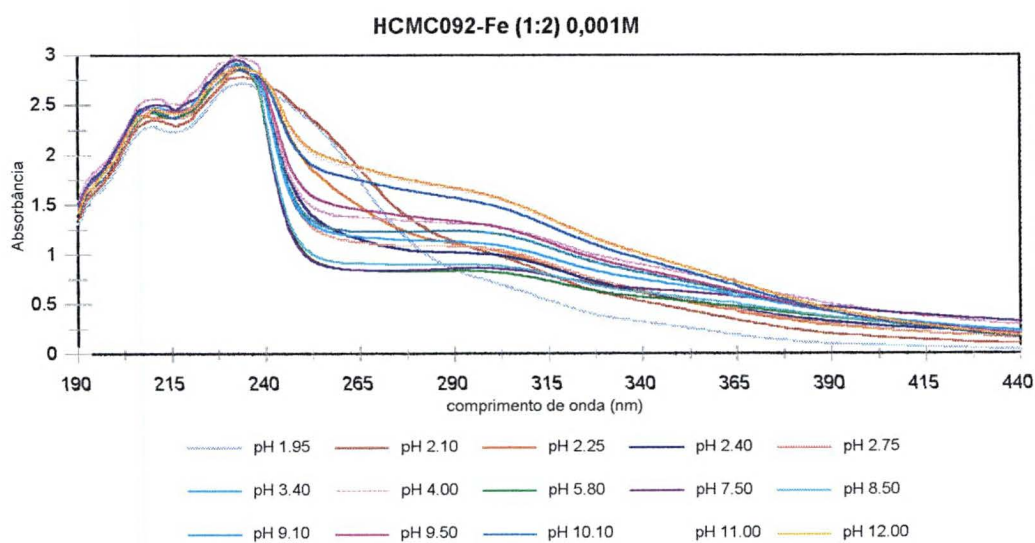


Figura B.6. Espectros da Solução CMC-Denver-092-Fe^{III} na proporção 1:2 metal ligante para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 440 nm.

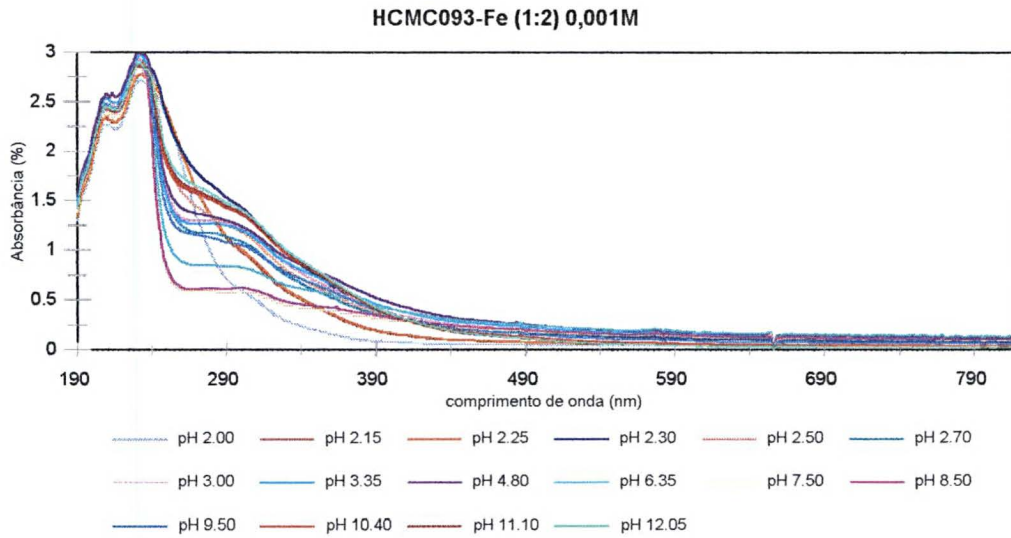


Figura B.7. Espectros da Solução CMC-Denver-093-Fe^{III} na proporção 1:2 metal ligante para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 820 nm.

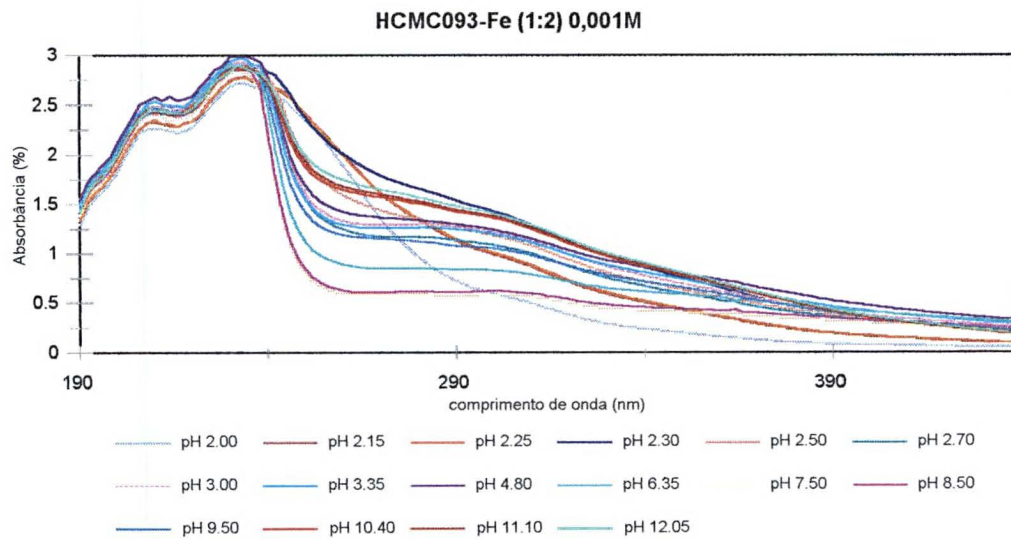
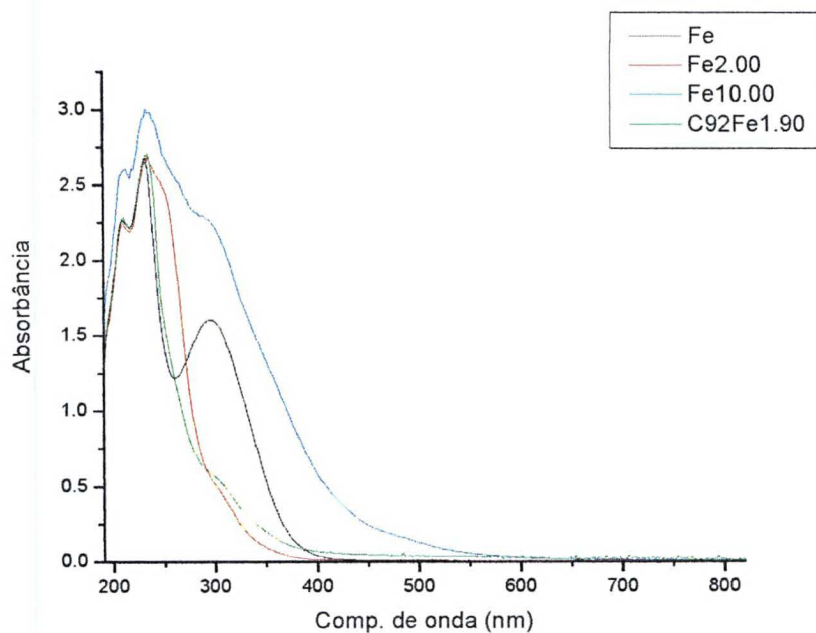
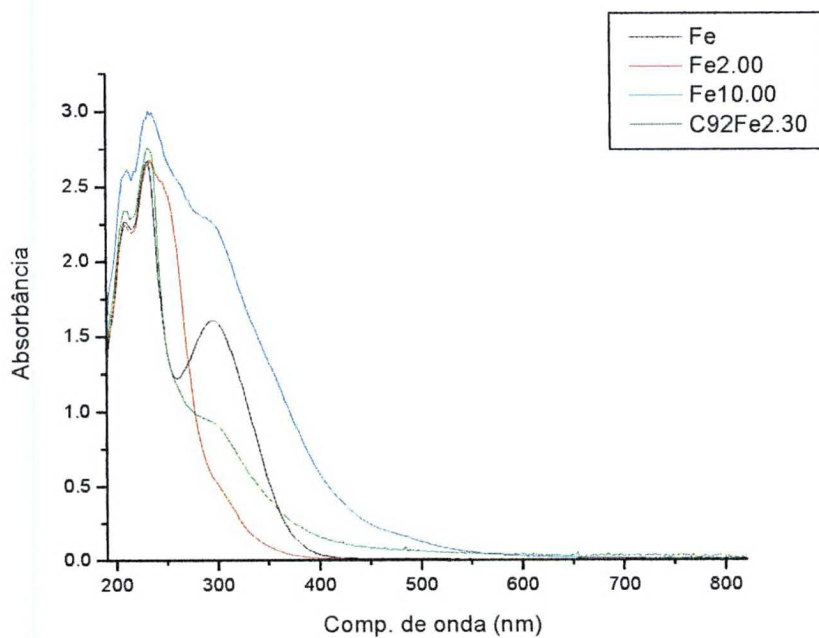


Figura B.8. Espectros da Solução CMC-Denver-093-Fe^{III} na proporção 1:2 metal ligante para a faixa de pH entre 2 e 12 e varredura de 190 a 440 nm.

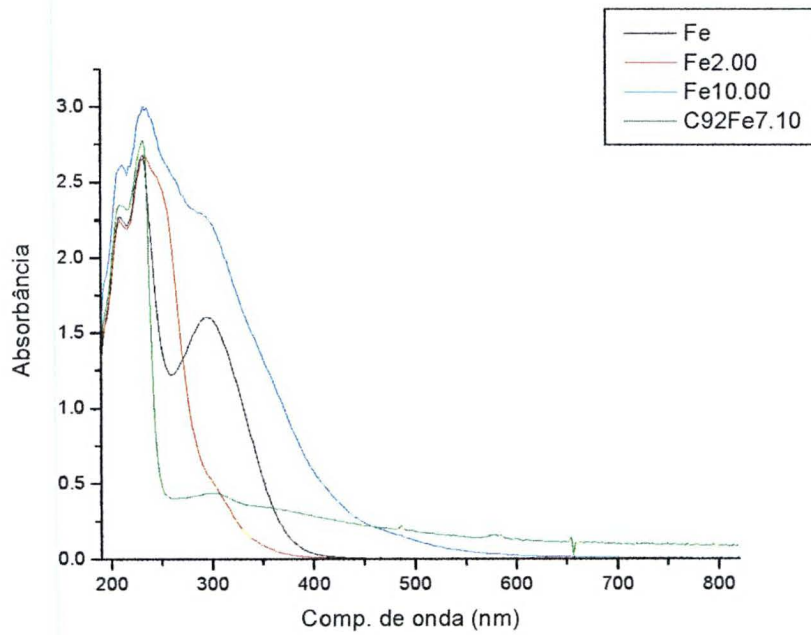
Anexo C. Comportamento espectroscópico, em função do pH, das soluções de CMC-092 e CMC-093, fornecidas pela Denver, na presença dos íons ferro(III) nas proporções 1:1 e 2:1 a 0,001 mol/L.



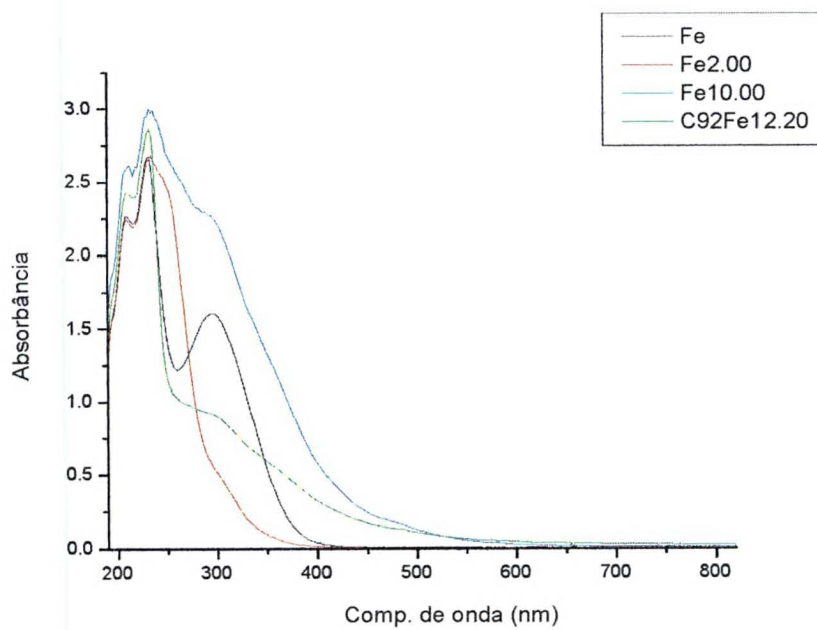
(C.1.a)



(C.1.b)

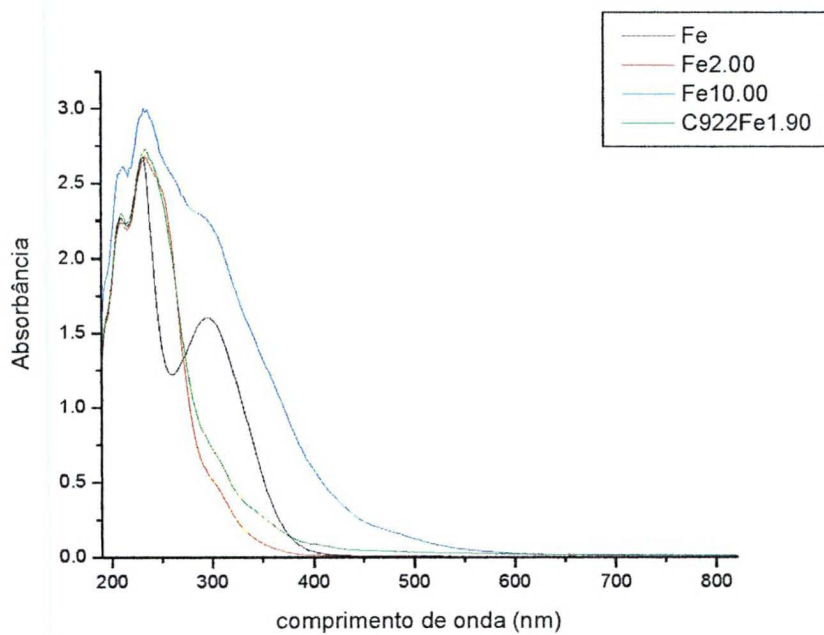


(C.1.c)

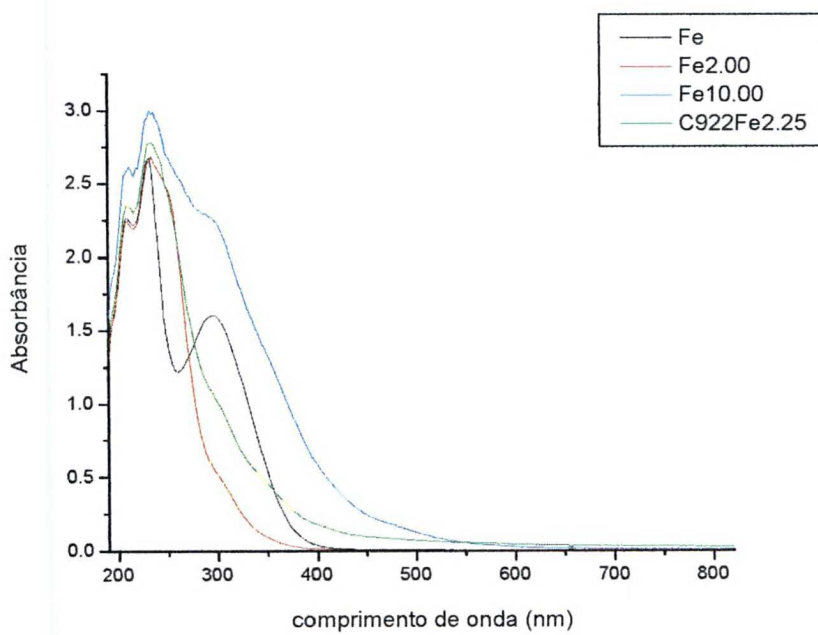


(C.1.d)

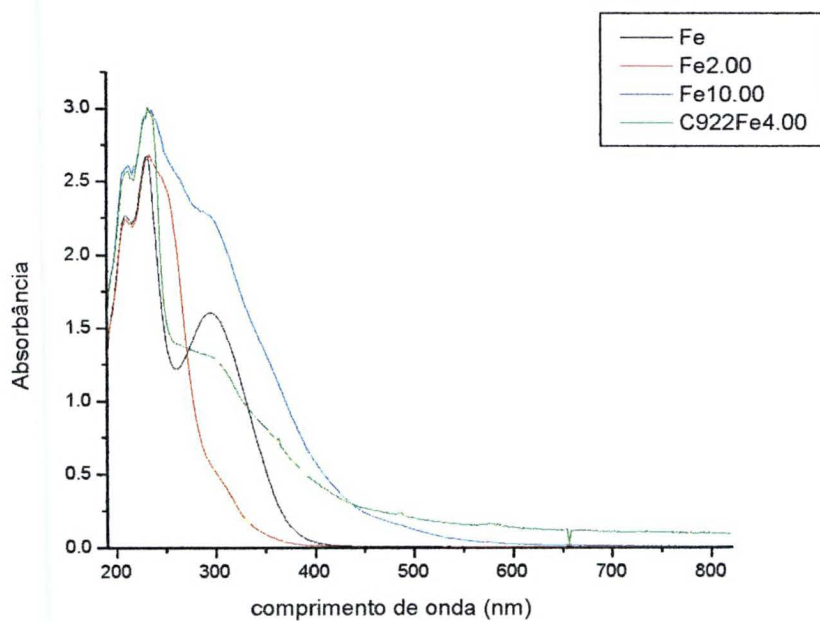
Figura C.1. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-092-Fe, nas faixas de pH menor que 2,0 (C.1.a); entre 2,0 e 2,4 (C.1.b); 3,0 e 7,5 (C.1.c) e maior que 12,0 (C.1.d), na proporção 1:1 ligante-metal.



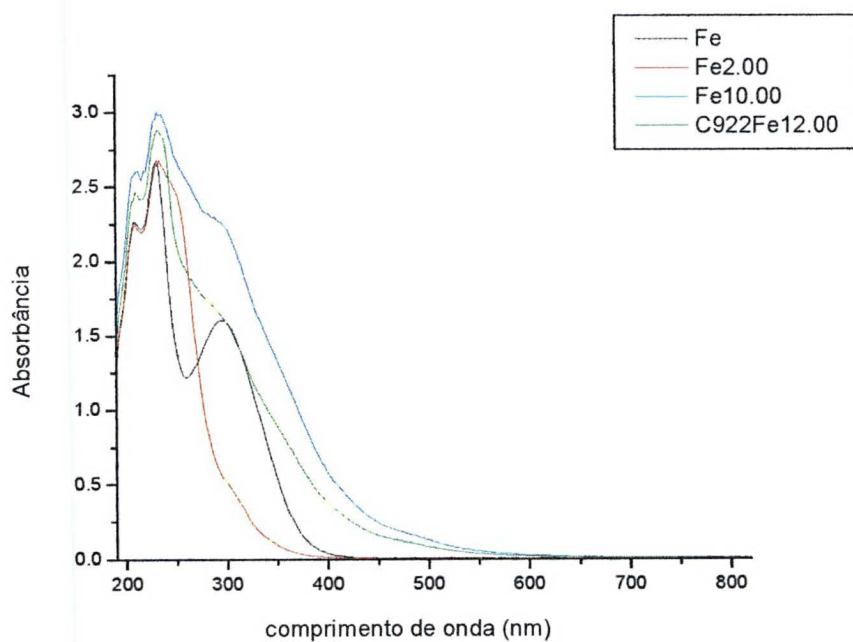
(C.2.a)



(C.2.b)

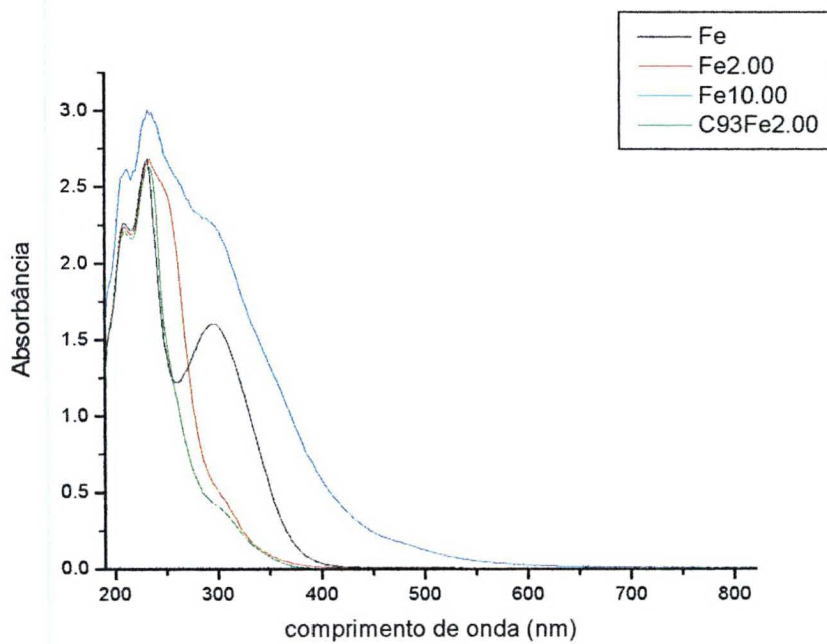


(C.2.c)

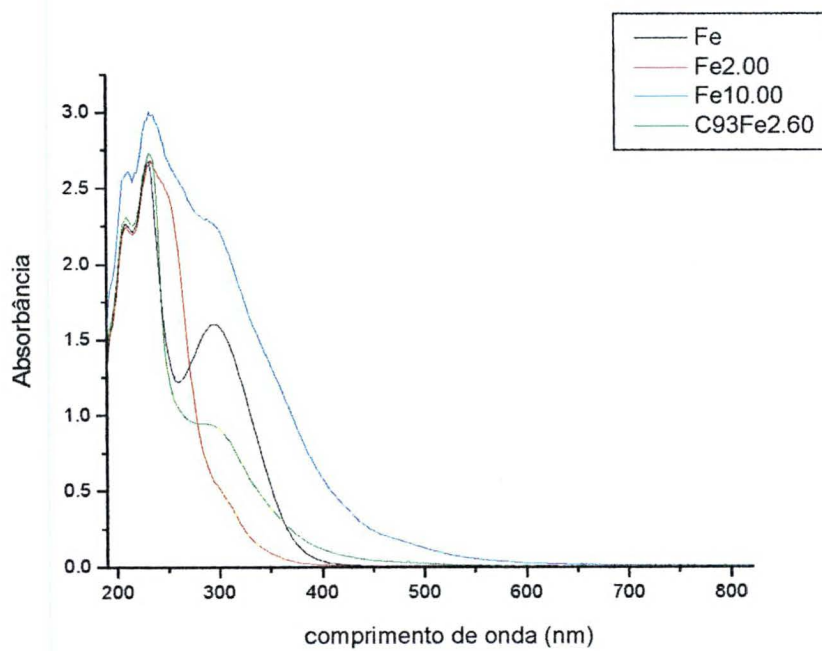


(C.2.d)

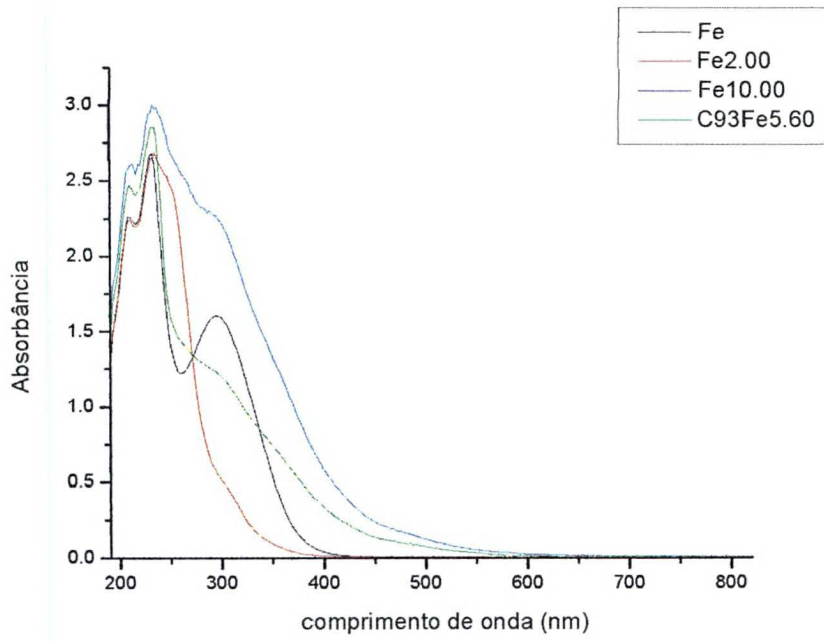
Figura C.2. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-092-Fe, nas faixas de pH menor que 2,0 (C.2.a); entre 2,0 e 2,4 (C.2.b); 3,0 e 7,5 (C.2.c) e maior que 12,0 (C.2.d), na proporção 2:1 ligante-metal.



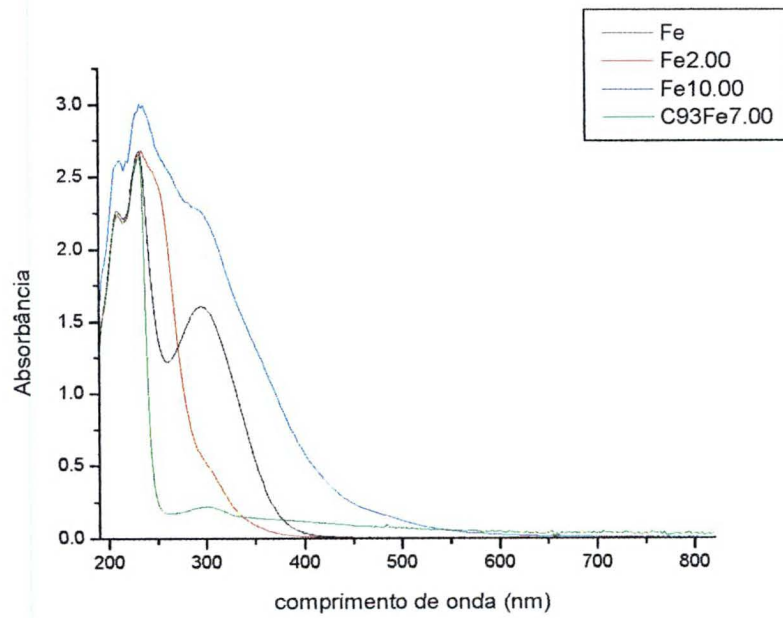
(C.3.a)



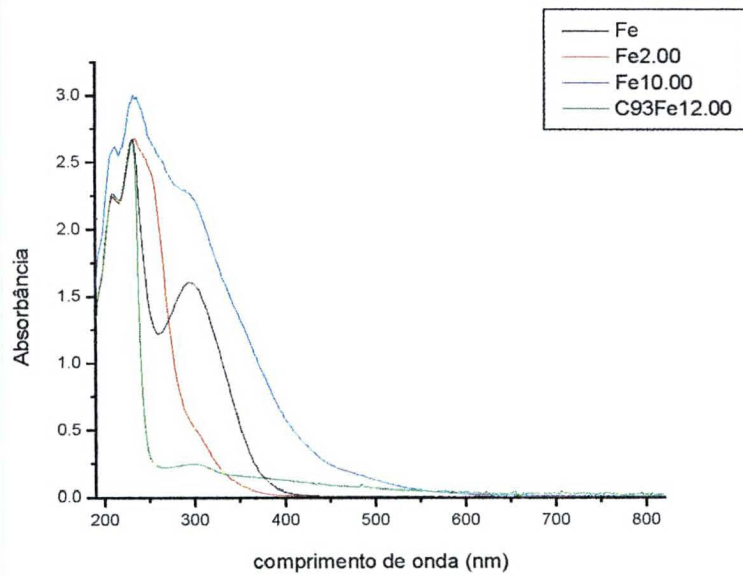
(C.3.b)



(C.3.c)

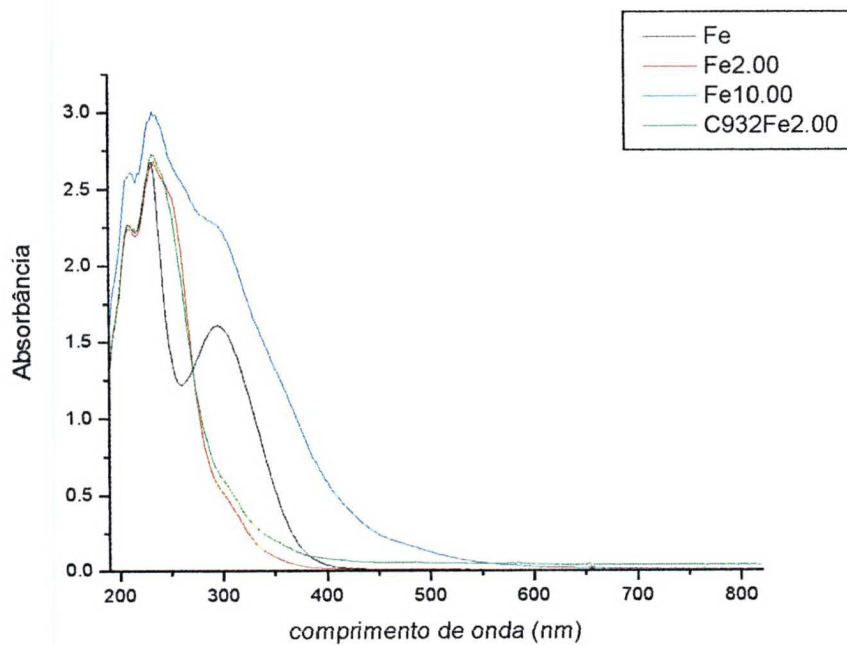


(C.3.d)

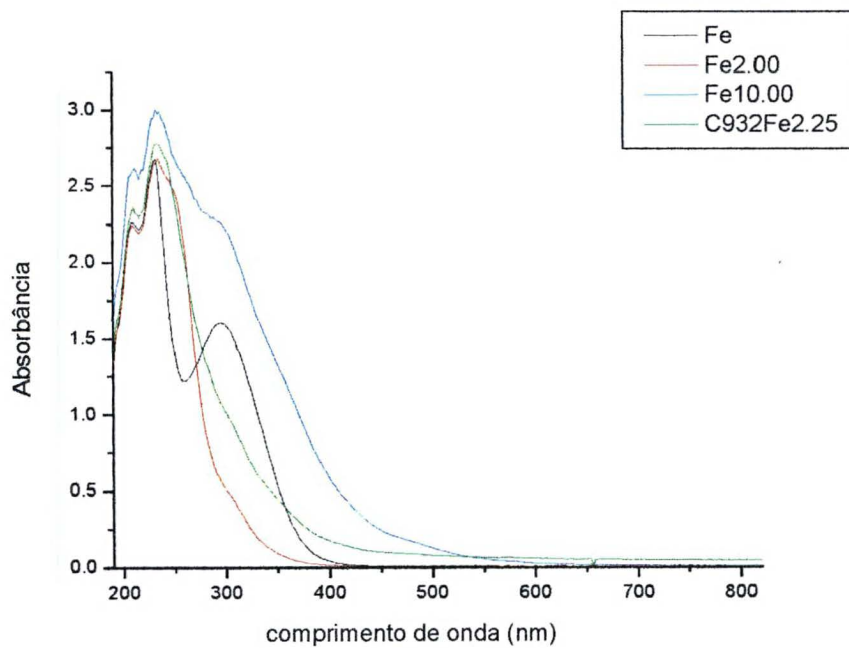


(C.3.e)

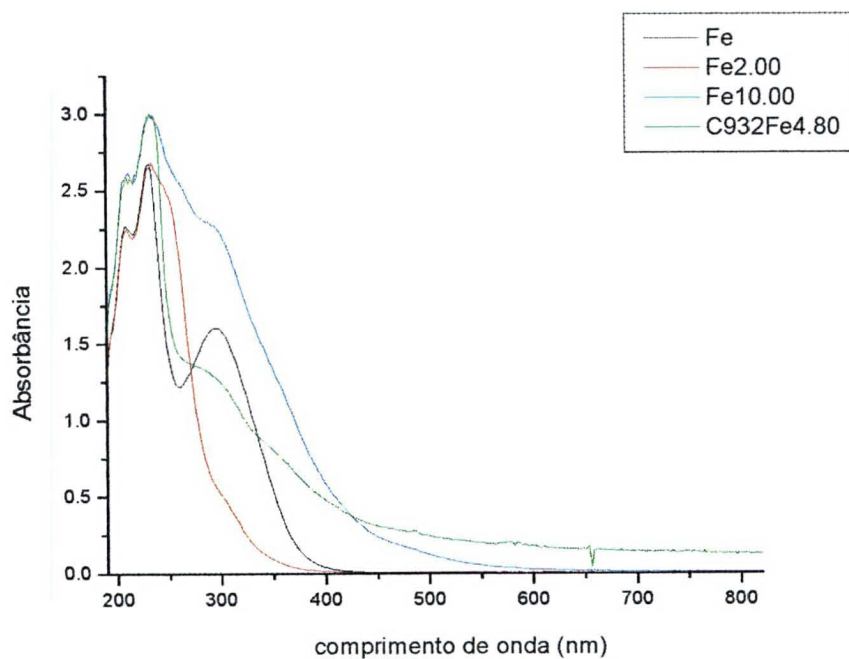
Figura C.3. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-093-Fe, nas faixas de pH menor que 2,0 (C.3.a); entre 2,0 e 2,4 (C.3.b); 3,0 e 6,0 (C.3.c); 6,0 a 8,0 (C.3.d) e maior que 12,0 (C.3.e), na proporção 1:1 ligante-metal.



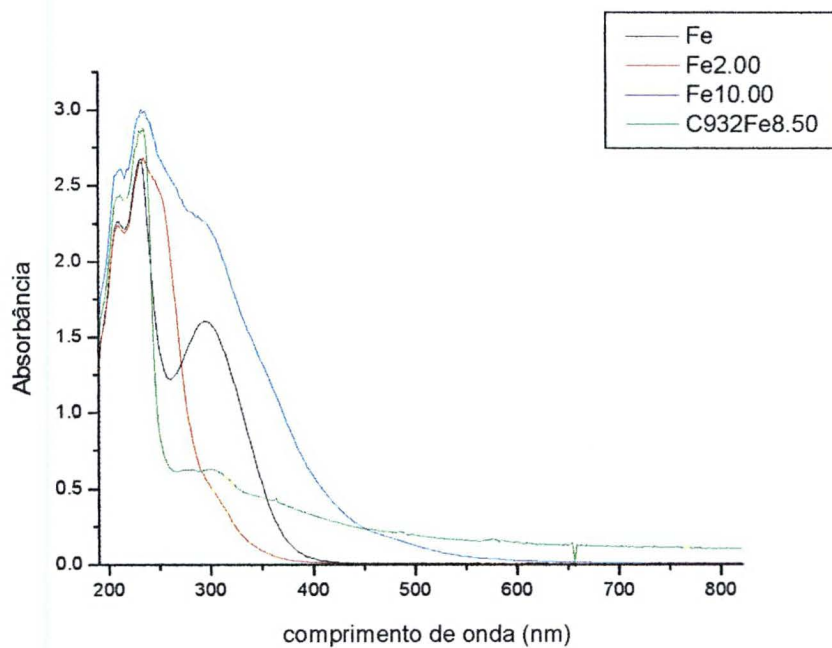
(C.4.a)



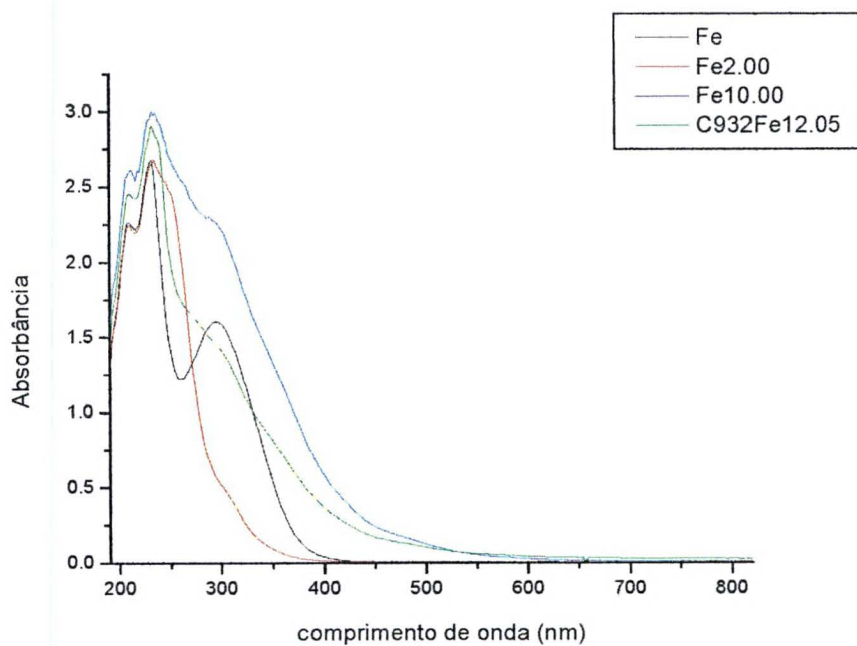
(C.4.b)



(C.4.c)



(C.4.d)



(C.4.e)

Figura C.4. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-093-Fe, nas faixas de pH menor que 2,0 (C.4.a); entre 2,0 e 2,4 (C.4.b); 3,0 e 6,0 (C.4.c); 6,0 a 8,0 (C.4.d) e maior que 12,0 (C.4.e), na proporção 2:1 ligante-metal.

Anexo D:

Espectros das soluções de CMC-Denver-092-Mn e CMC-Denver-093-Mn

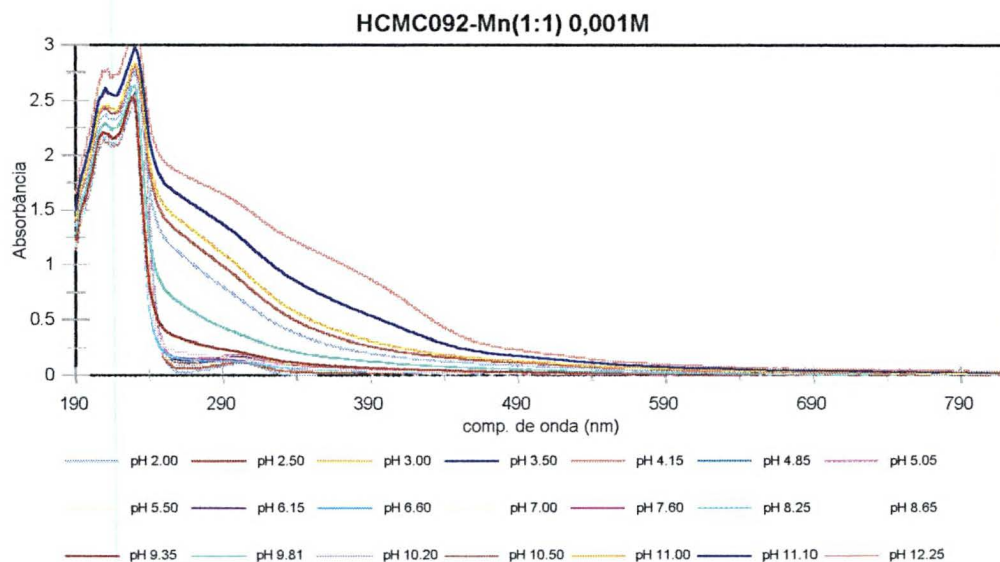


Figura D.1. Espectros das Soluções CMC-092-Mn^{II} nas proporções 1:1 ligante-metal para a região de pH entre 2,0 e 12,0 e varredura de 190 e 820 nm.

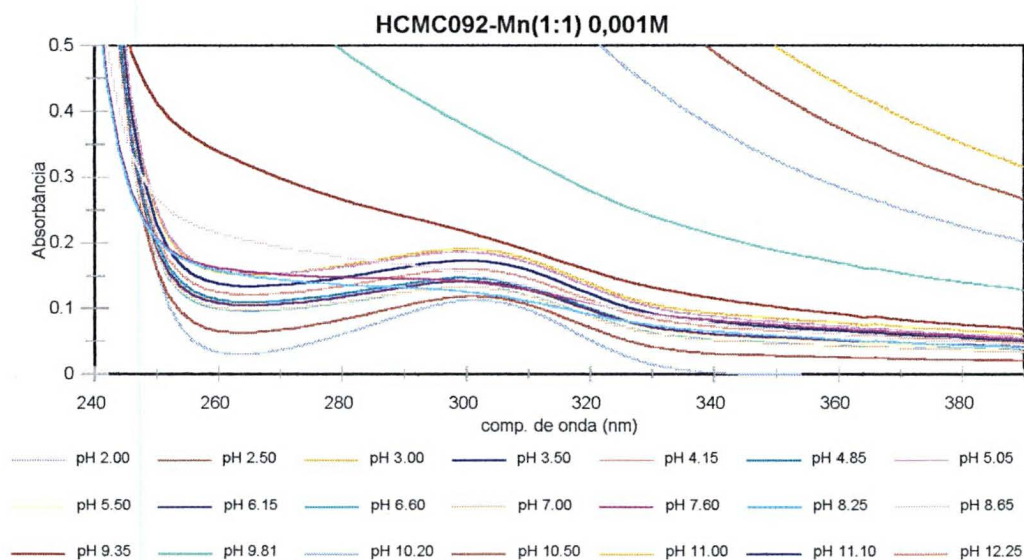


Figura D.2. Espectros das Soluções CMC-092-Mn^{II} nas proporções 1:1 ligante-metal para a região de pH entre 2,0 e 12,0 e varredura de 240 e 390 nm.

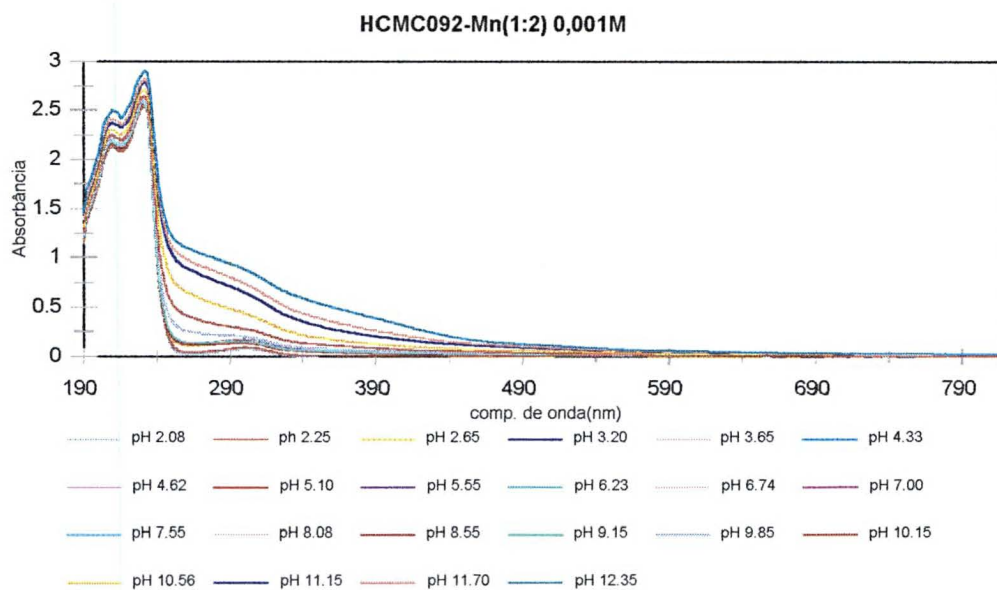


Figura D.3. Espectros das Soluções CMC-092-Mn^{II} nas proporções 2:1 ligante-metal para a região de pH entre 2,0 e 12,0 e varredura de 190 e 820 nm.

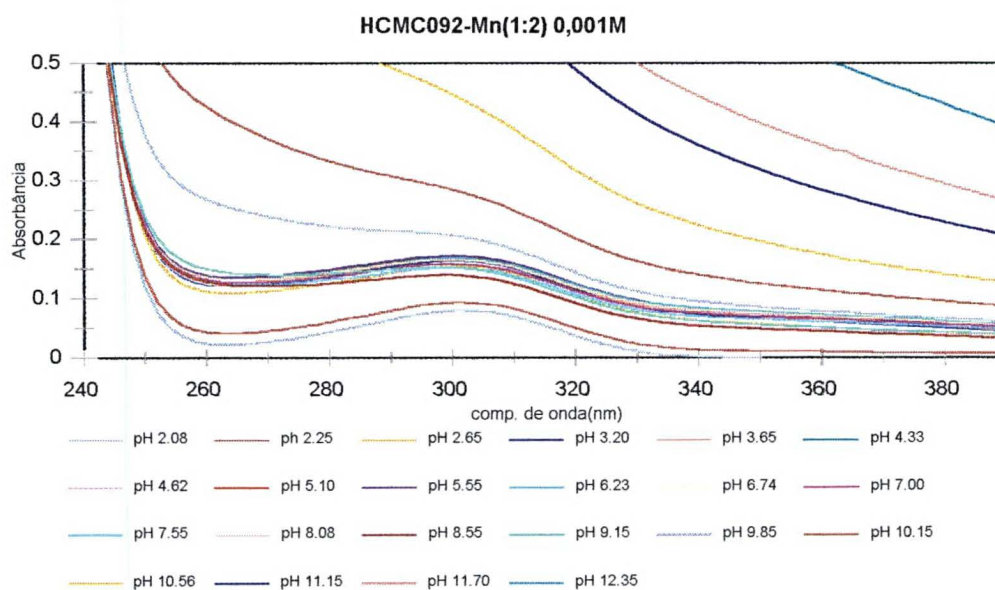


Figura D.4. Espectros das Soluções CMC-092-Mn^{II} nas proporções 2:1 ligante-metal para a região de pH entre 2,0 e 12,0 e varredura de 240 e 390 nm.

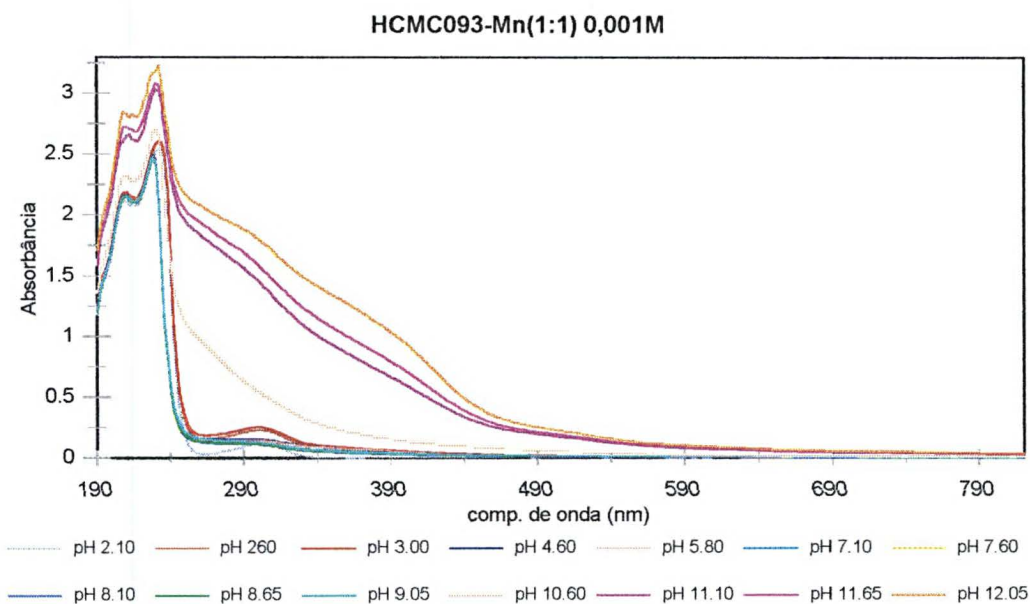


Figura D.5. Espectros das Soluções CMC-093-Mn^{II} nas proporções 1:1 ligante-metal para a região de pH entre 2,0 e 12,0 e varredura de 190 e 820 nm.

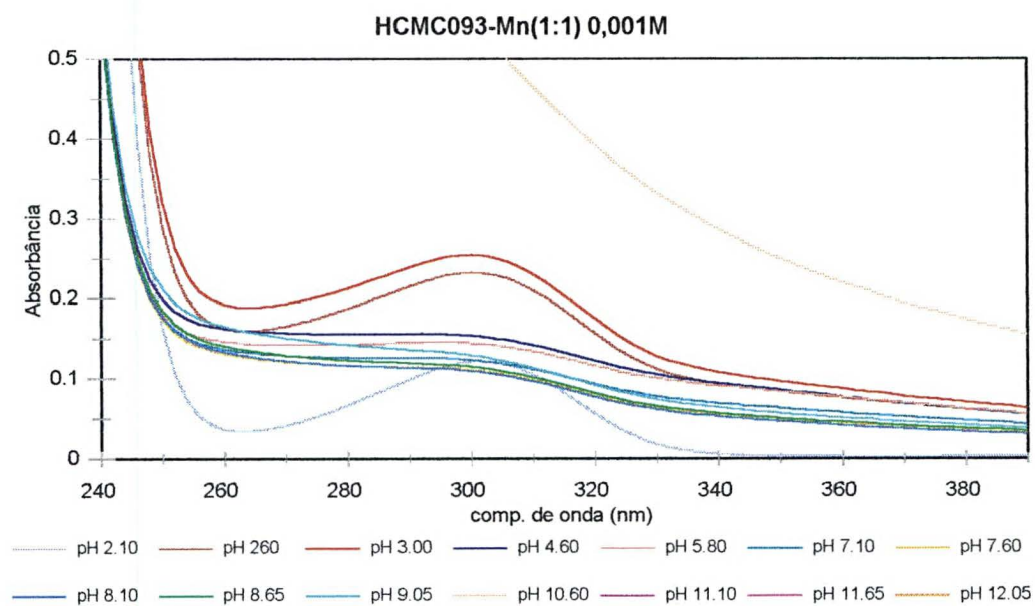


Figura D.6. Espectros das Soluções CMC-093-Mn^{II} nas proporções 1:1 ligante-metal para a região de pH entre 2,0 e 12,0 e varredura de 240 e 390 nm.

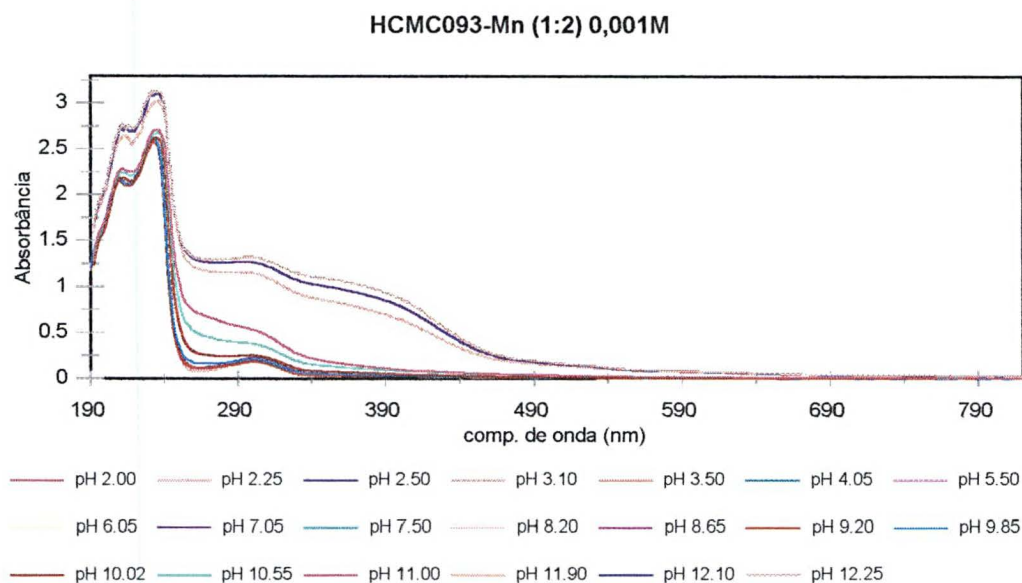


Figura D.7. Espectros das Soluções CMC-093-Mn^{II} nas proporções 2:1 ligante-metal para a região de pH entre 2,0 e 12,0 e varredura de 190 e 820 nm.

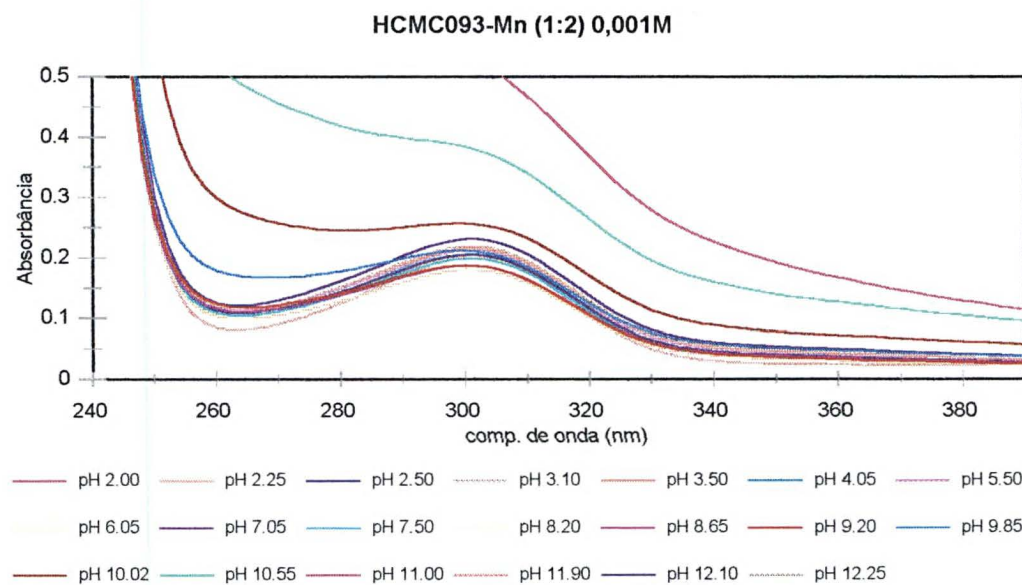
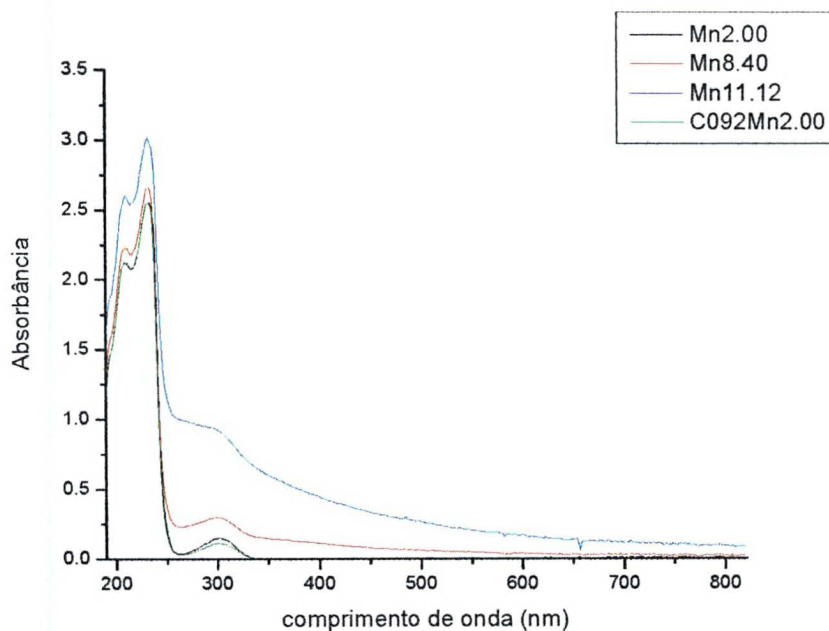


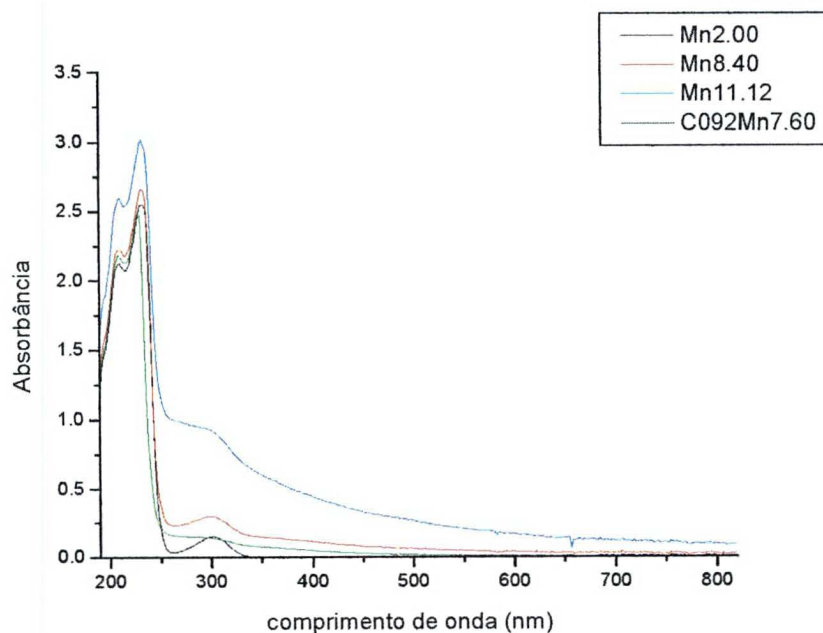
Figura D.8. Espectros das Soluções CMC-093-Mn^{II} nas proporções 2:1 ligante-metal para a região de pH entre 2,0 e 12,0 e varredura de 240 e 390 nm.

Anexo E:

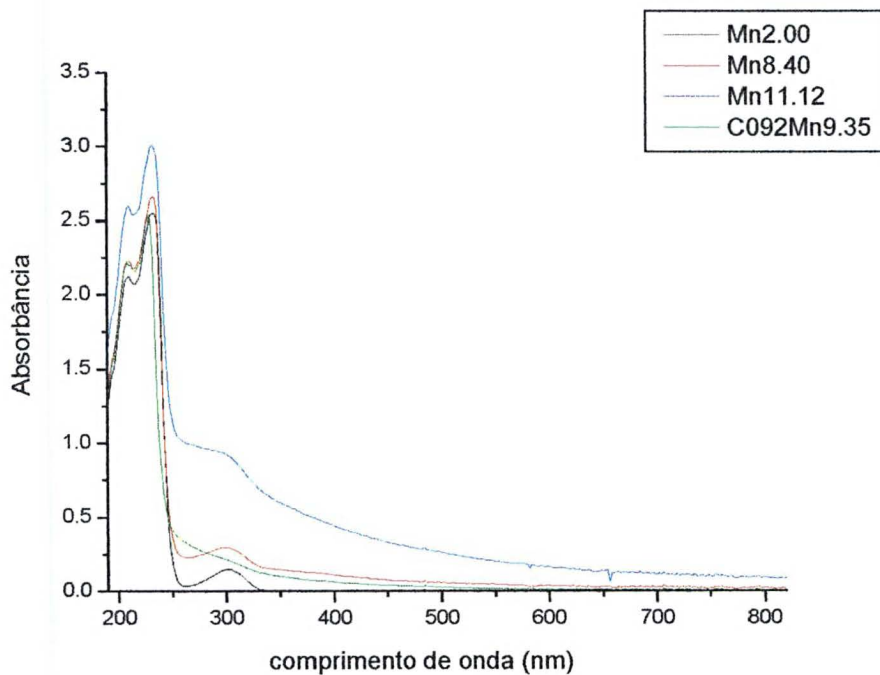
Comportamento espectroscópico, em função do pH, das soluções de CMC-092 e CMC-093, fornecidas pela Denver com os íons manganês (II) nas proporções 1:1 e 2:1 a 0,001 mol/L.



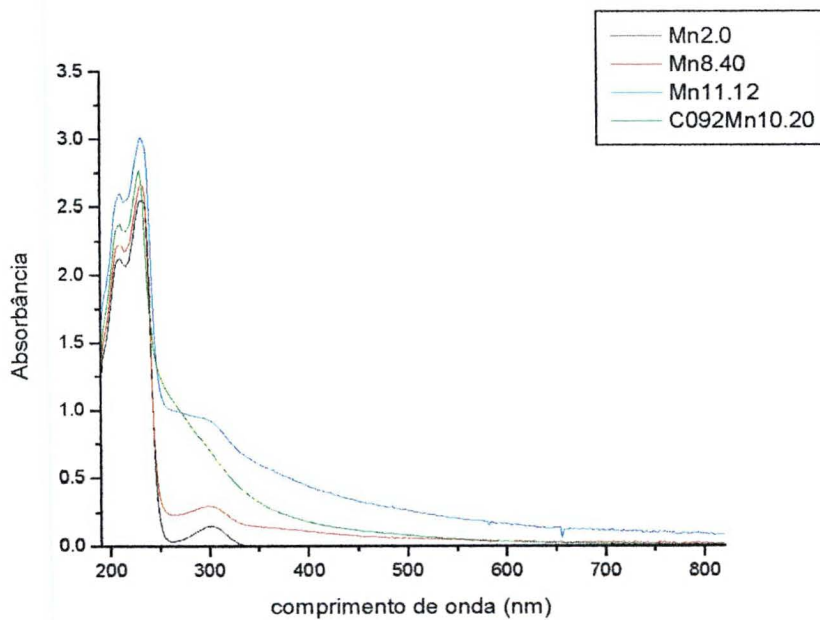
(E.1.a)



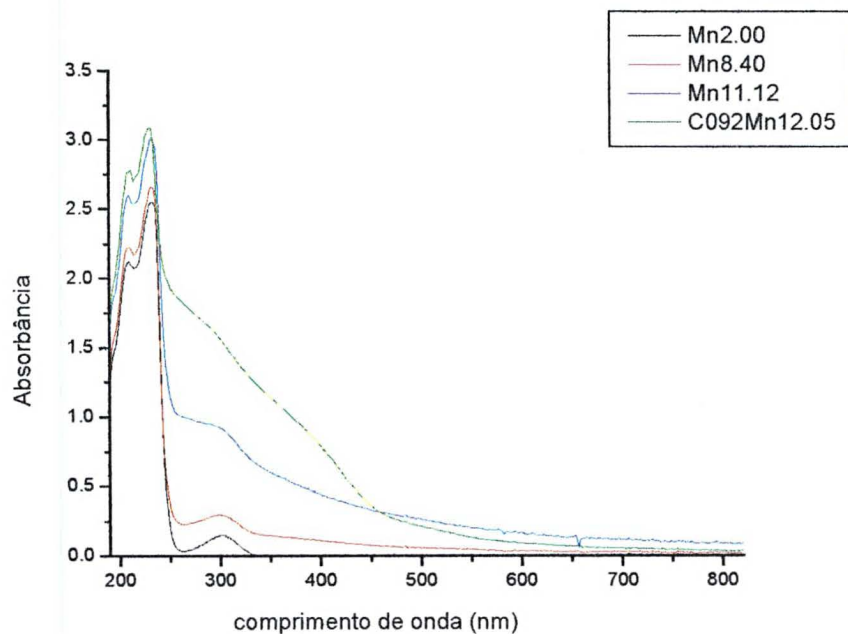
(E.1.b)



(E.1.c)

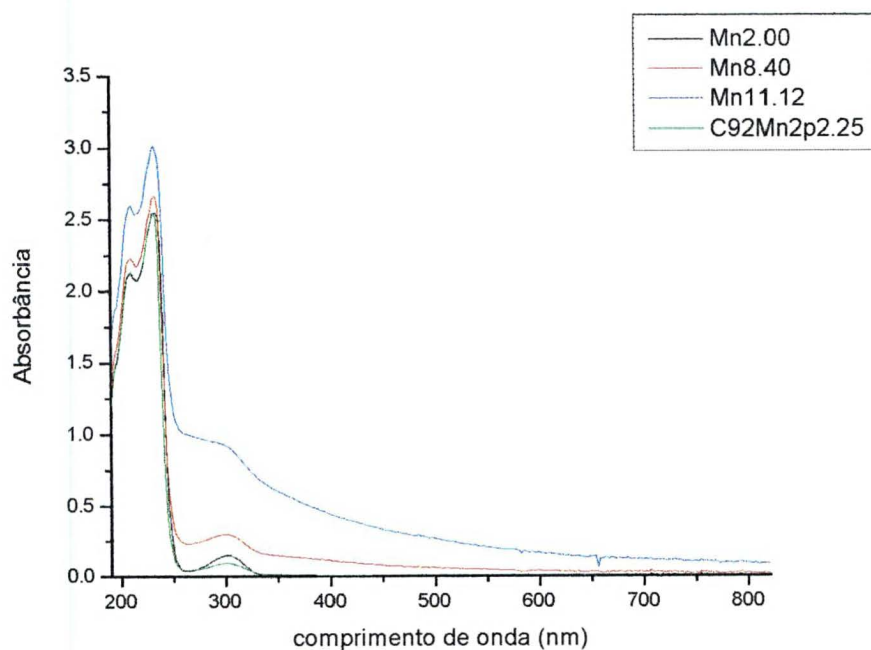


(E.1.d)

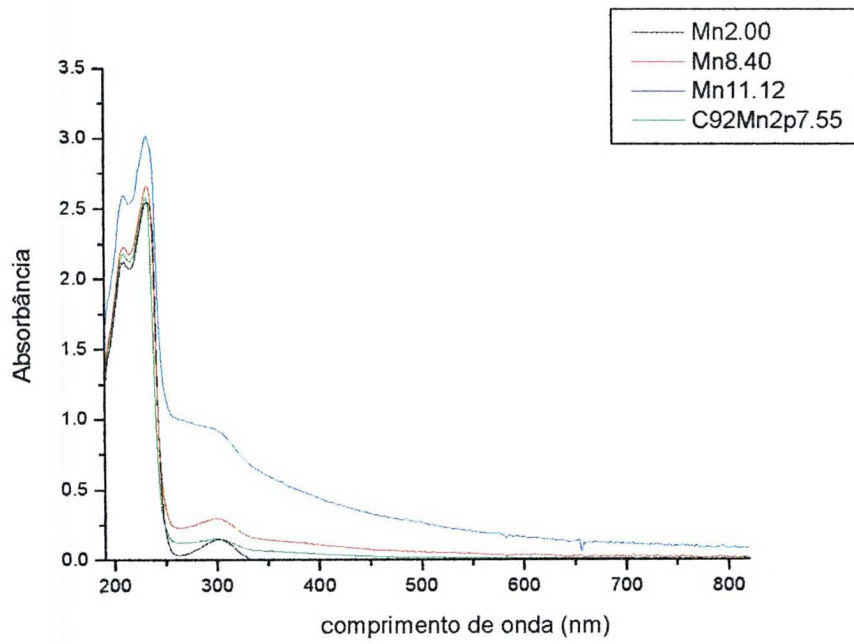


(E.1.e)

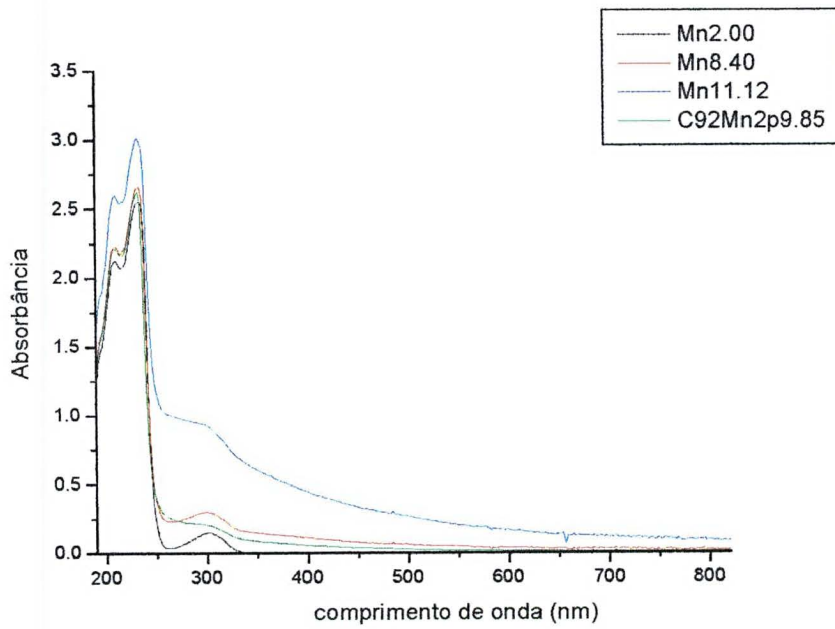
Figura E.1. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-092-Mn, nas faixas de pH menor que 2,0 (E.1.a); entre 2,0 e 7,6 (E.1.b); 8,0 e 9,3 (E.1.c); 9,5 e 10,5 (E.1.d) e maior que 12,0 (E.1.e), na proporção 1:1 ligante-metal.



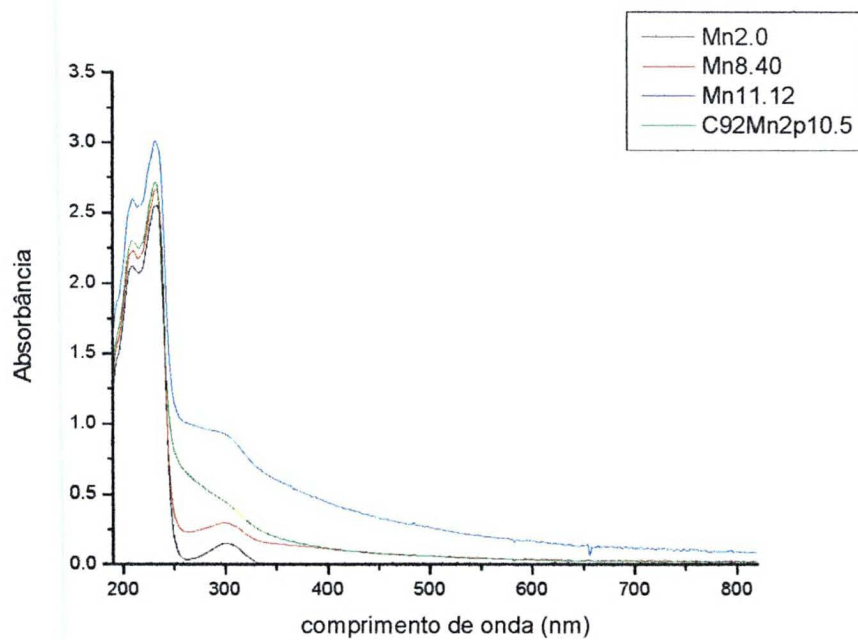
(E.2.a)



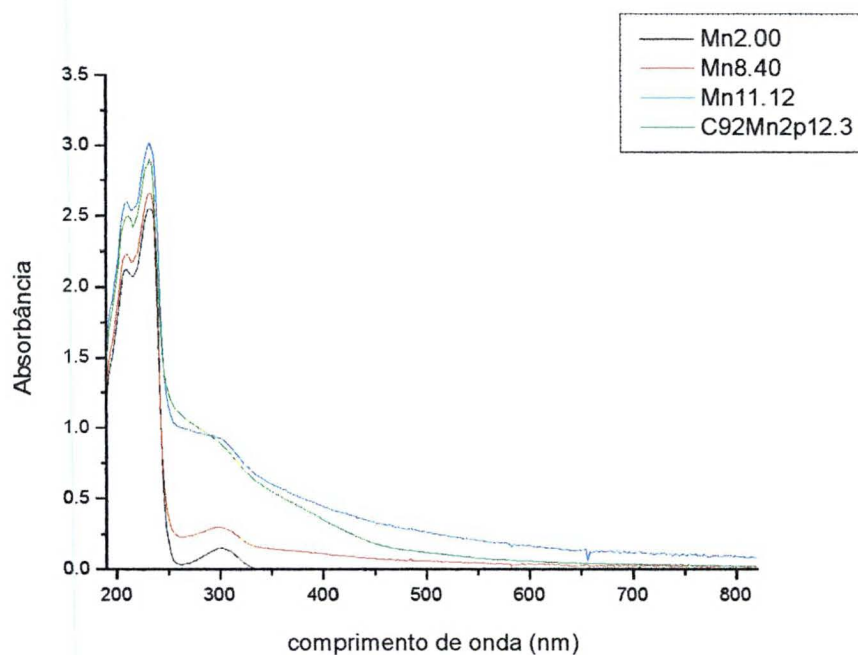
(E.2.b)



(E.2.c)

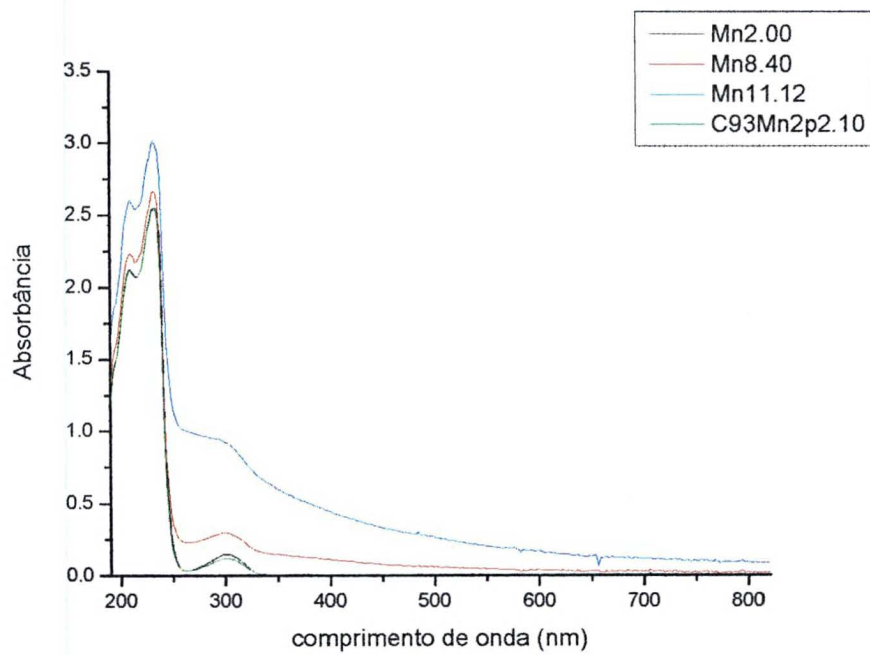


(E.2.d)

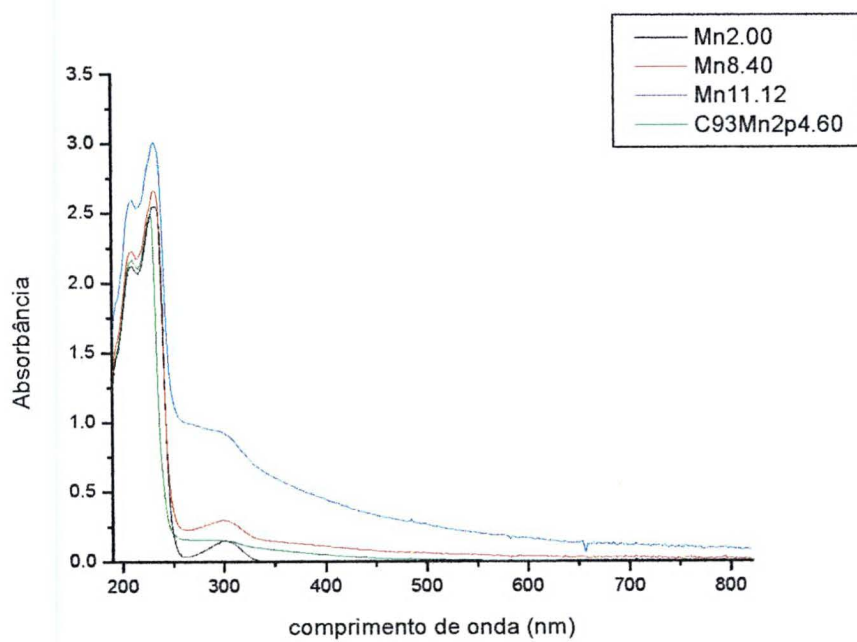


(E.2.e)

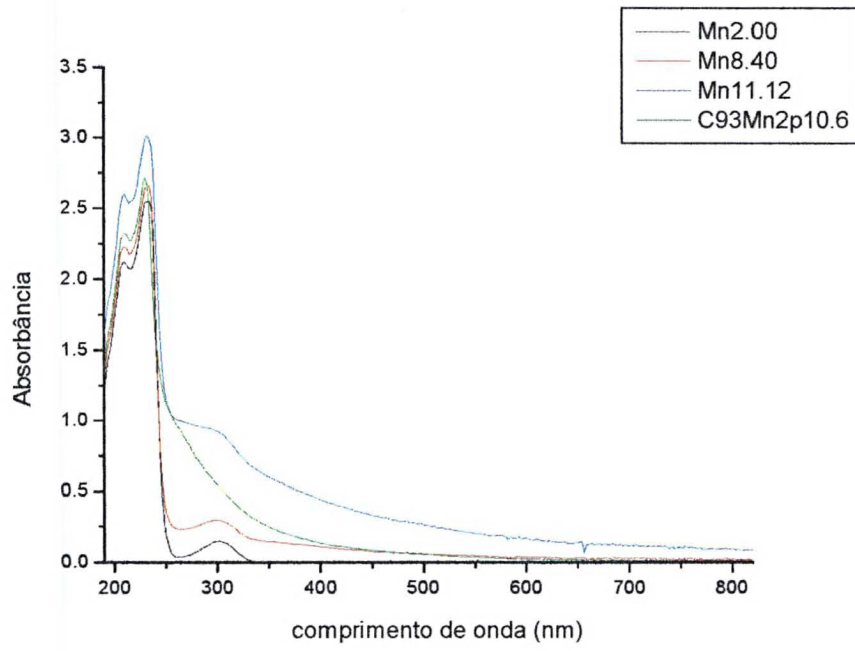
Figura E.2. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-092-Mn, nas faixas de pH próximo a 2,0 (E.2.a); entre 3,0 e 7,6 (E.2.b); 8,0 e 9,8 (E.2.c); 9,5 e 10,5 (E.2.d) e maior que 12,0 (E.2.e), na proporção 2:1 ligante-metal.



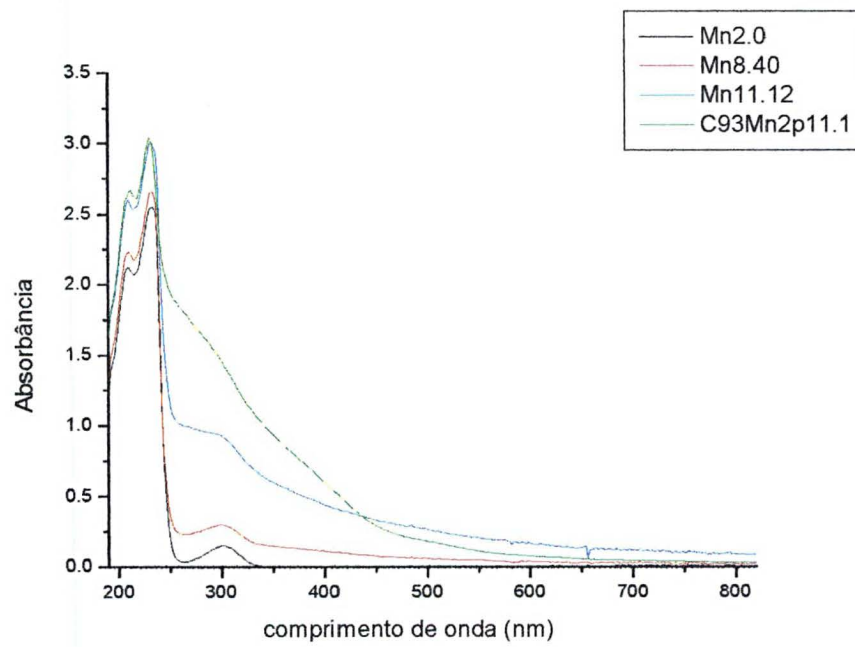
(E.3.a)



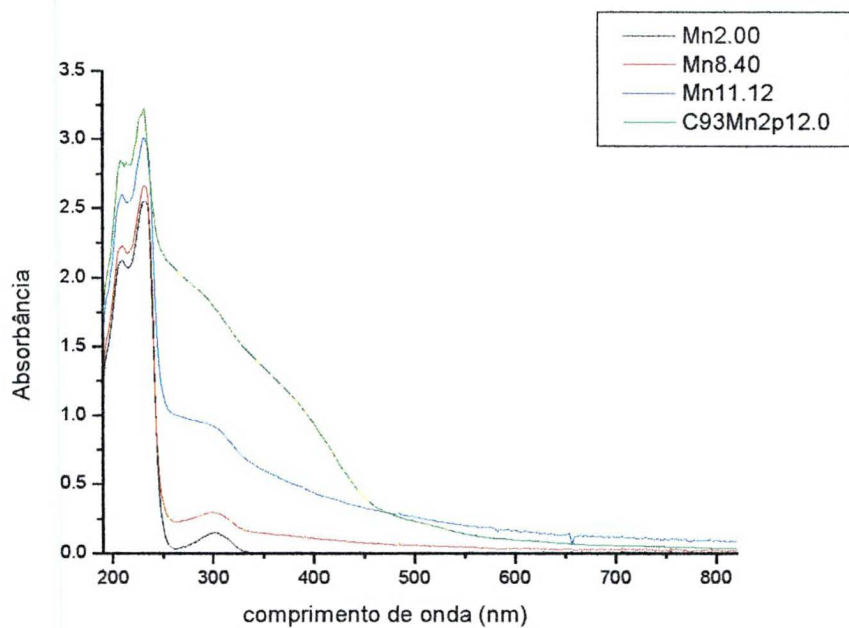
(E.3.b)



(E.3.c)

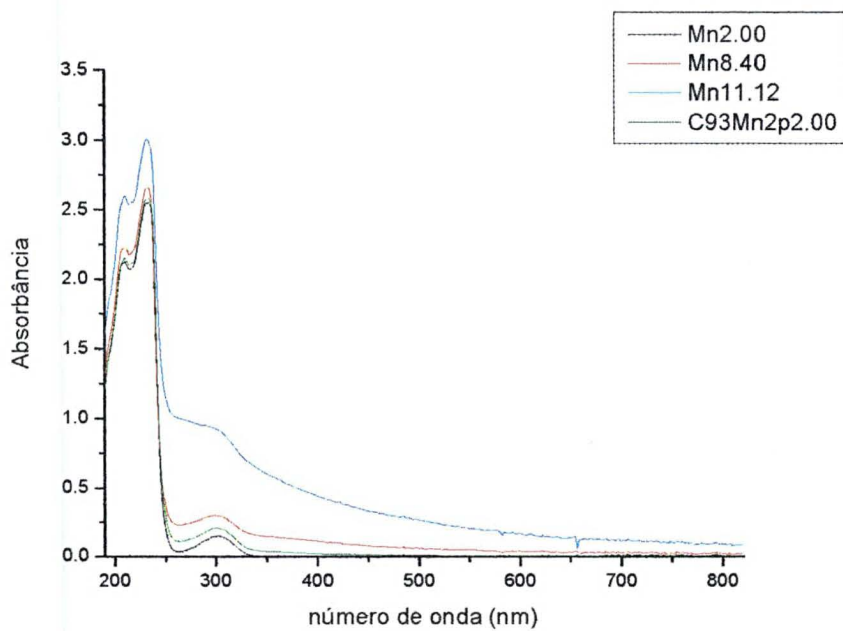


(E.3.d)

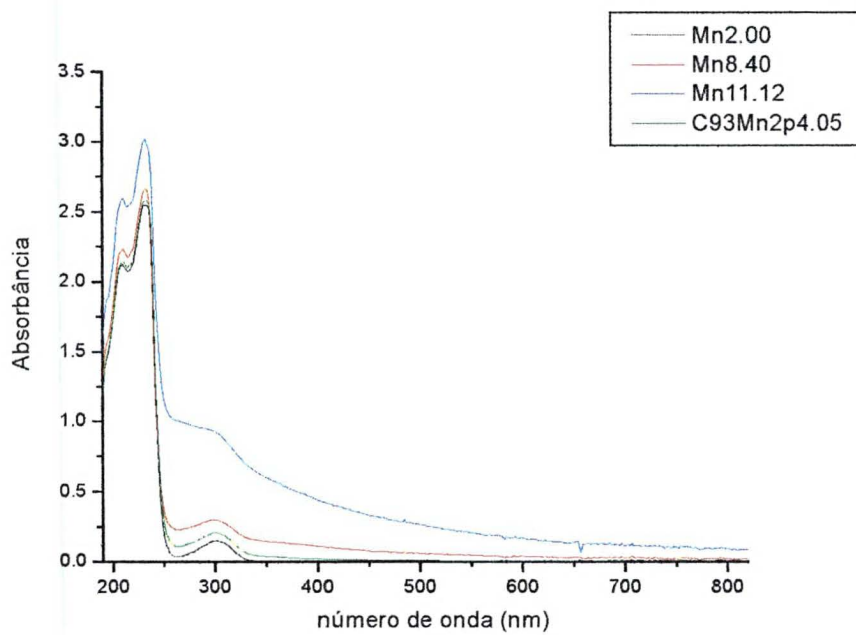


(E.3.e)

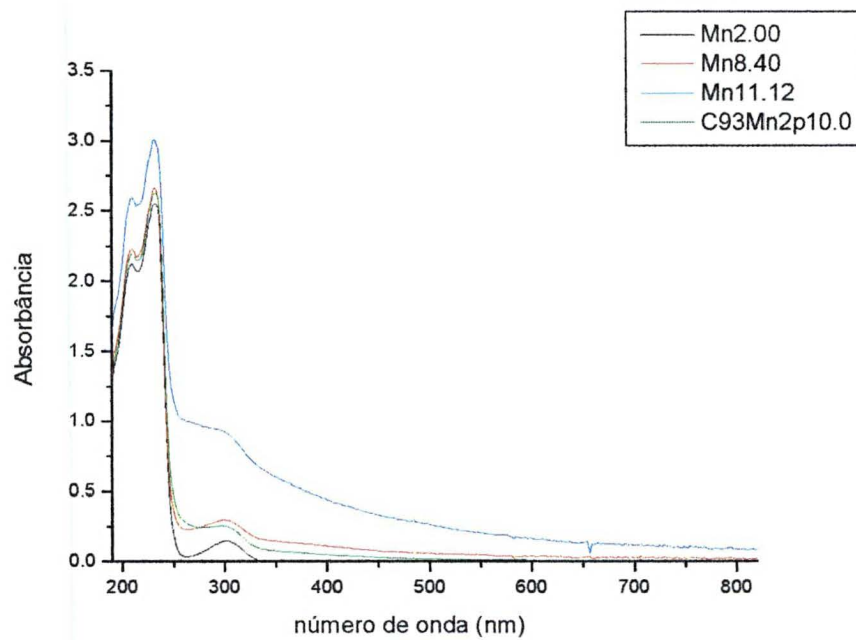
Figura E.3 Comportamento espectroscópico da solução de CMC-093-Mn, nas faixas de pH menor que 2,0 (E.3.a); entre 2,0 e 7,6 (E.3.b); 8,0 e 9,3 (E.3.c); 9,5 e 10,5 (E.3.d) e maior que 12,0 (E.3.e), na proporção 1:1 ligante-metal.



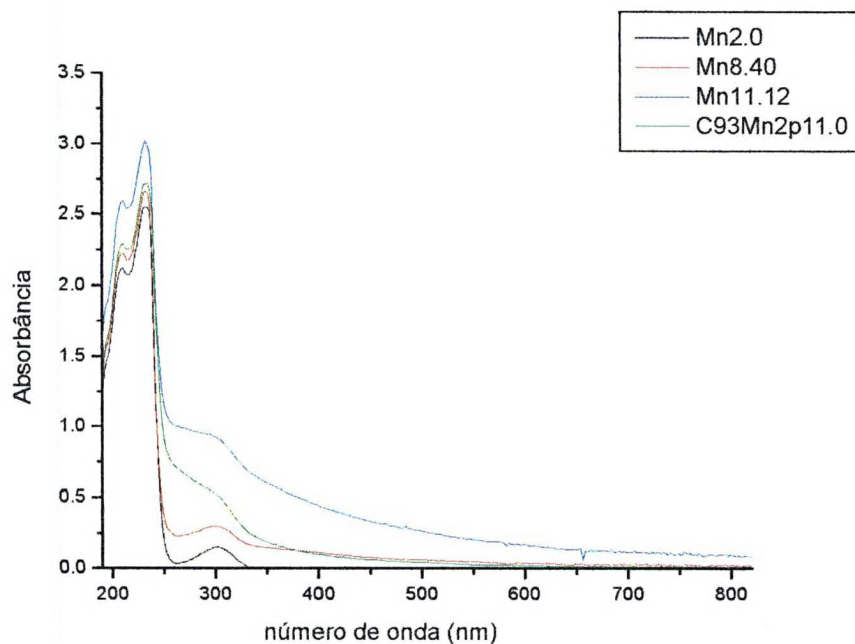
(E.4.a)



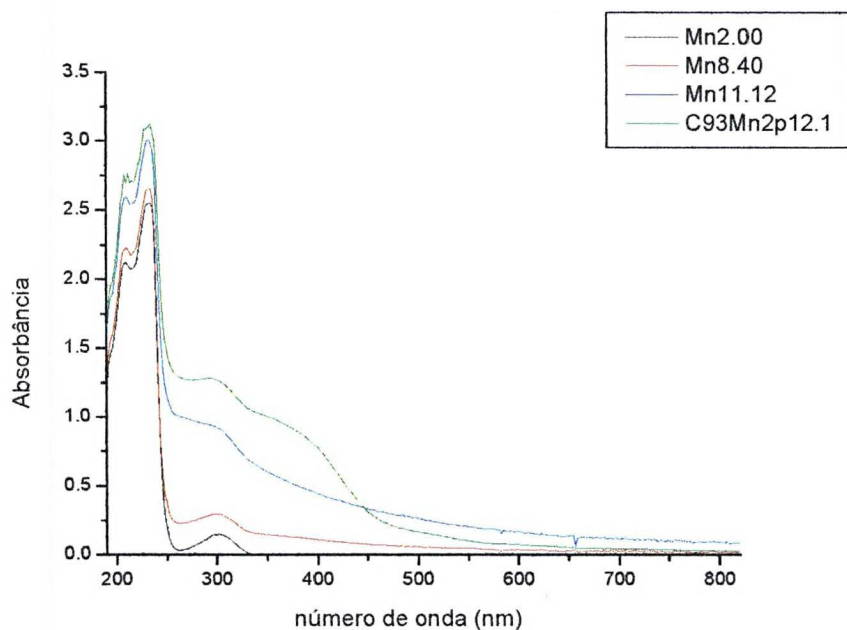
(E.4.b)



(E.4.c)



(E.4.d)

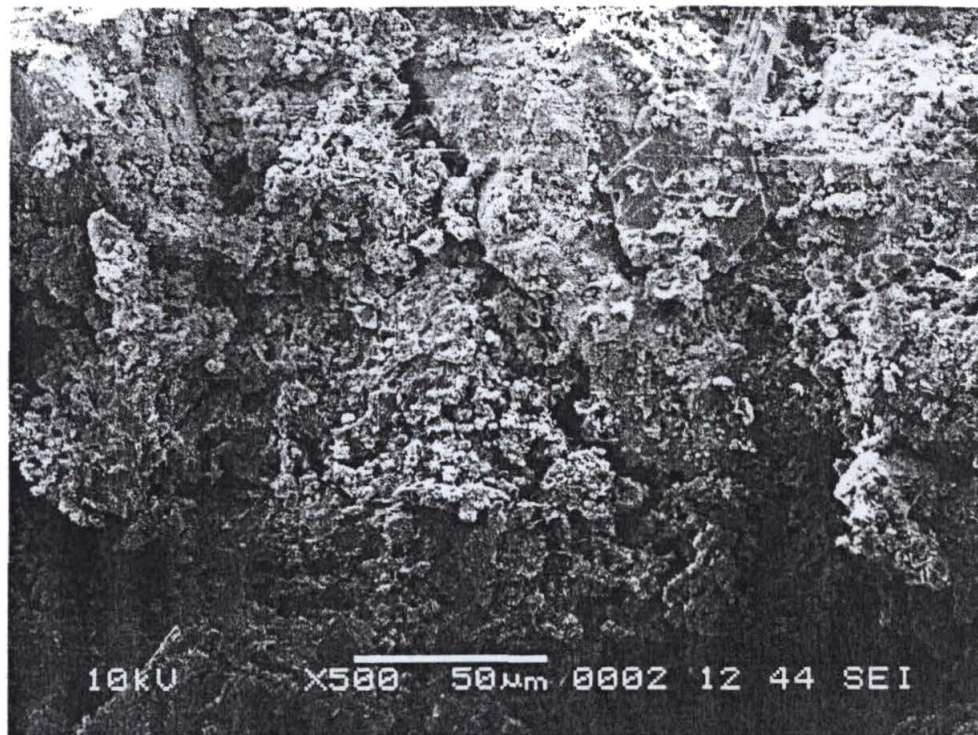


(E.4.e)

Figura E.4. Comportamento espectroscópico da solução de CMC-093-Mn, nas faixas de pH próximo a 2,0 (E.4.a); entre 2,0 e 3,5 (E.4.b); 5,0 e 10,0 (E.4.c); 10,0 a 11,0 (E.4.d) e maior que 12,0 (E.4.e), na proporção 2:1 ligante-metal.

ANEXO F:

Anexo F1. Micrografias obtidas para o material endurecido da mistura de areia e cimento (Base) com ampliações de 500X(F1.a), 1000X(F1.b) e 3000X(F1.c).



(F1.a)



(F1.b)



(F1.c)

Anexo F2. Micrografias obtidas para o material endurecido (Base) com adição de CMC-093, em magnificações de 1000X(F2.a) e 3000X(F2.b).

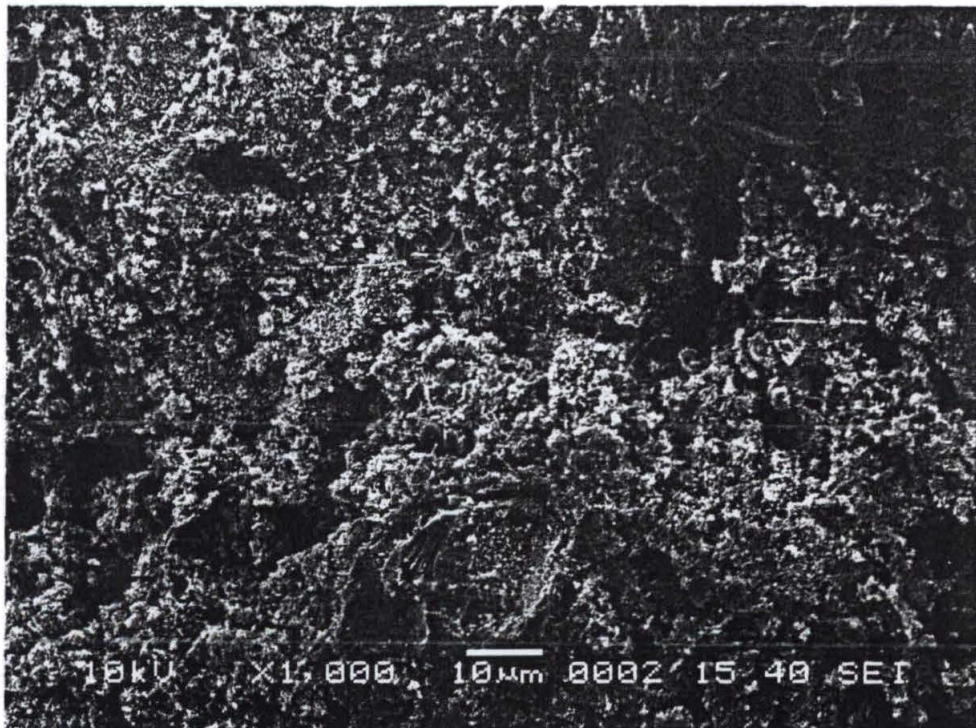


(F2.a)



(F2.b)

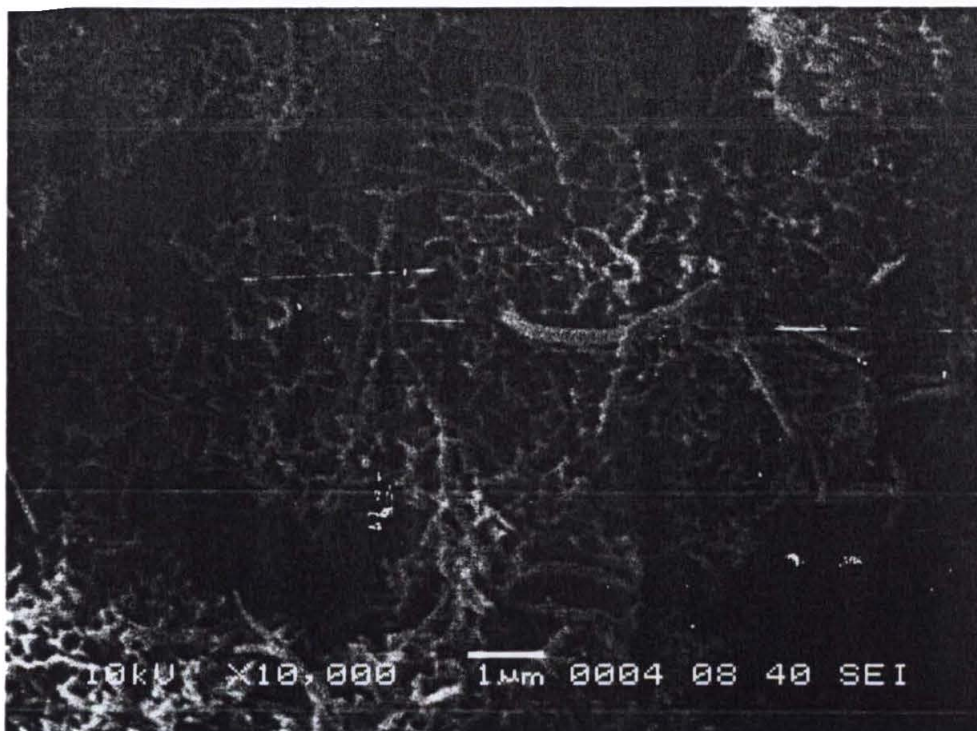
Anexo F3. Micrografias obtidas para o material endurecido (Base) com adição dos complexos CMC-093-Fe^{III}, em magnificações de 1000X(F3.a), 3000X(F3.b) e 10000X(F3.c)



(F3.a)

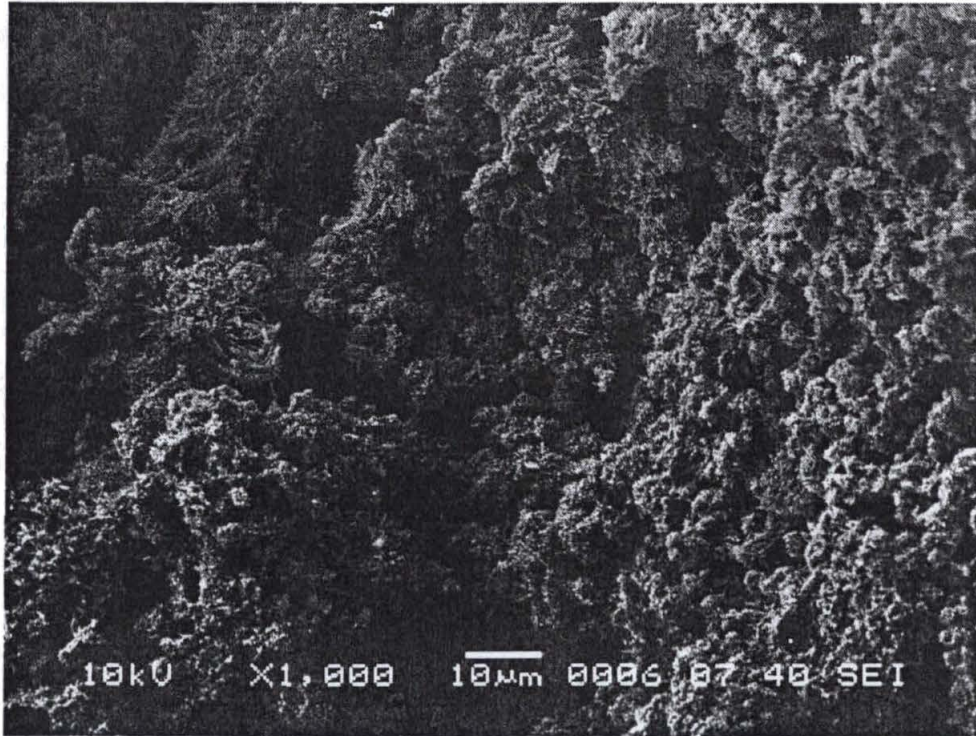


(F3.b)



(F3.c)

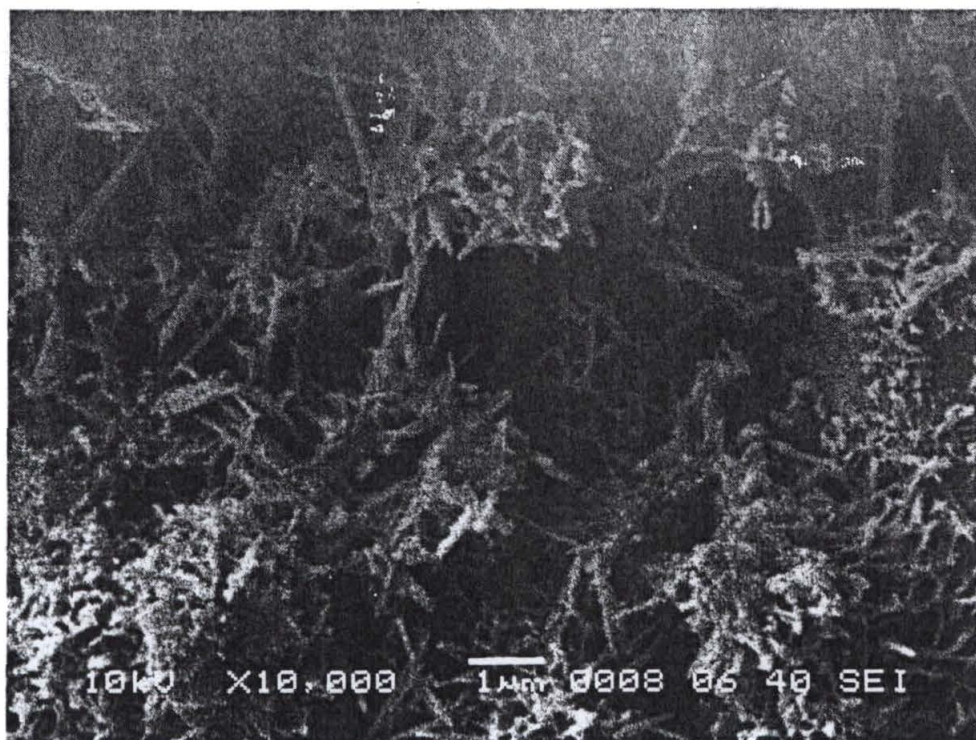
Anexo F4. Micrografias obtidas para o material endurecido (Base) com adição dos complexos CMC-093-Mn^{II}, em ampliações de 1000X(F4.a), 3000X(F4.b) e 10000X(F4.c)



(F4.a)

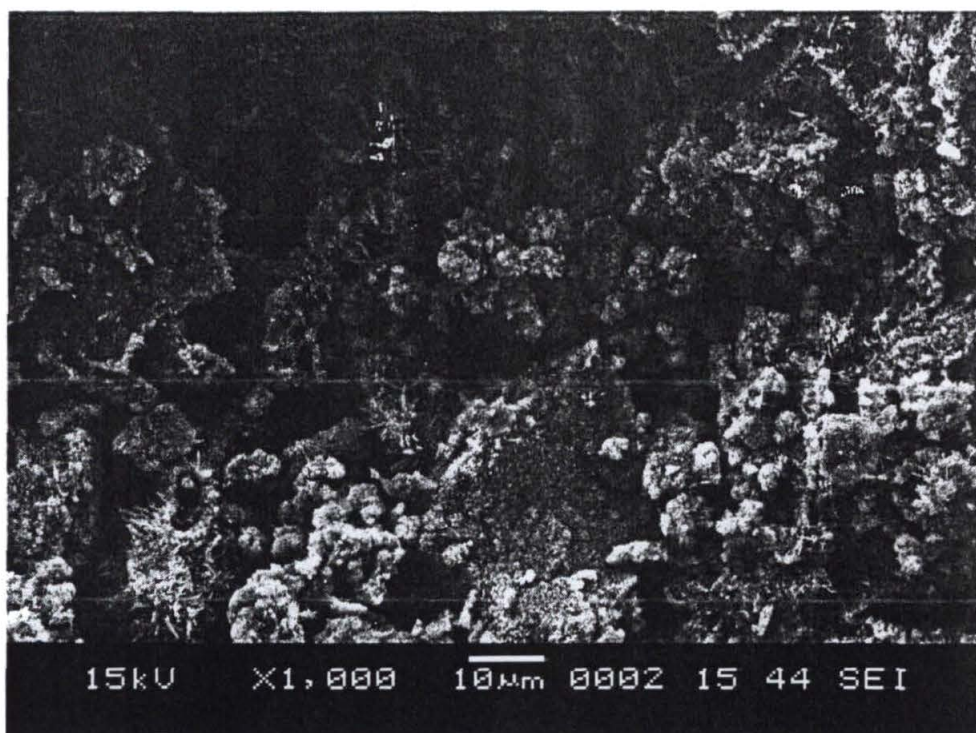


(F4.b)

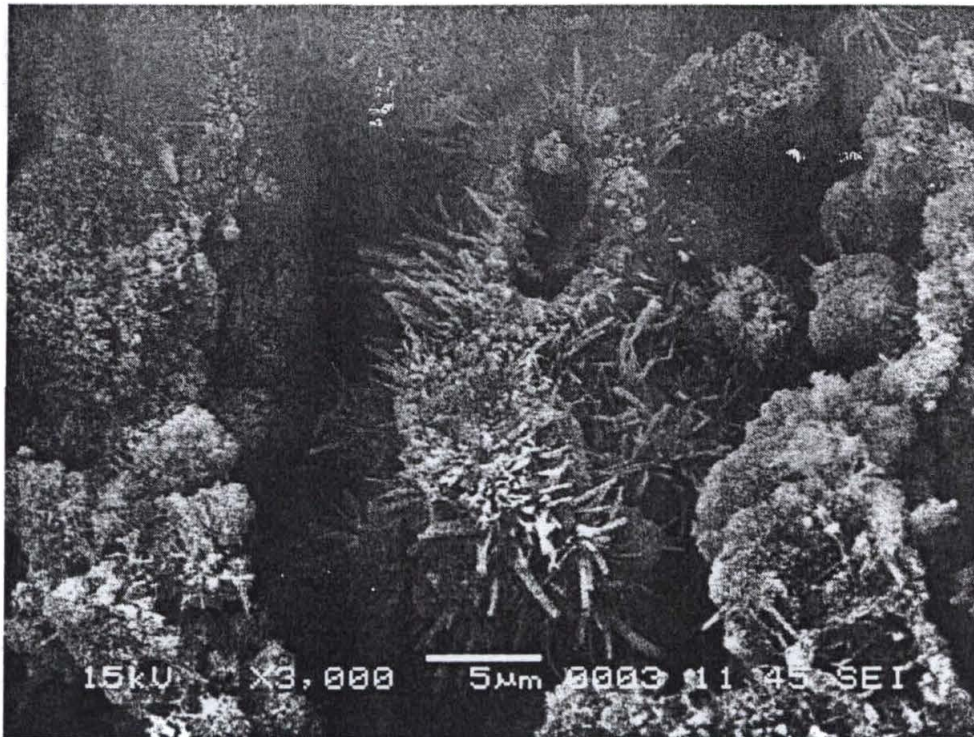


(F4.c)

Anexo F5. Micrografias obtidas para o material endurecido (Base) com adição dos complexos CMC-093-Zn^{II}, em magnificações de 1000X(F5.a) e 3000X(F5.b).

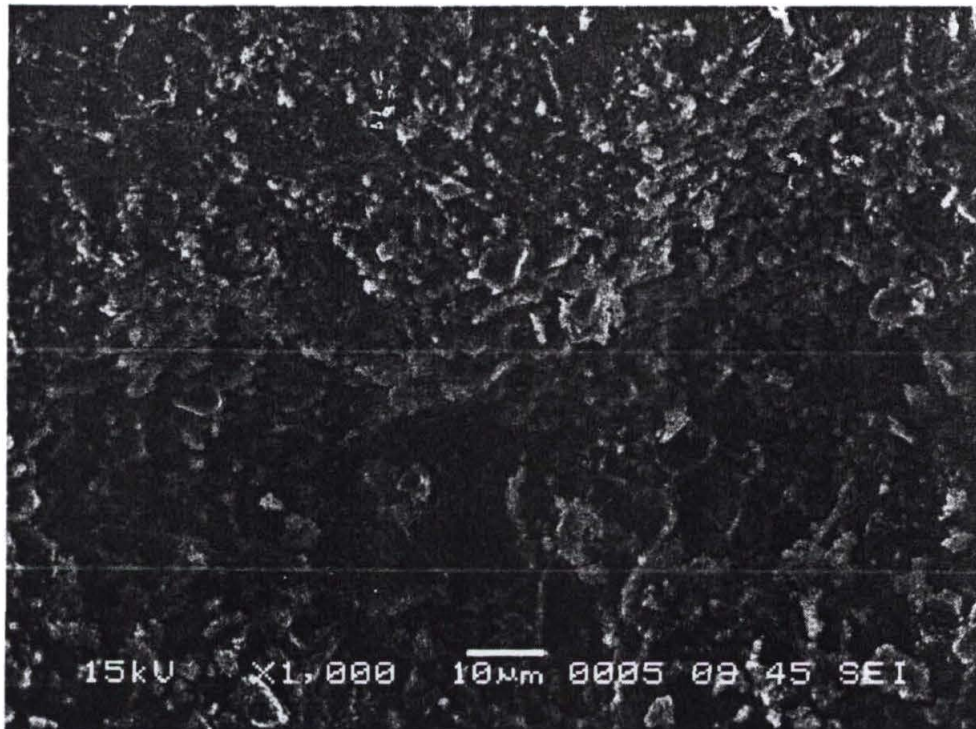


(F5.a)

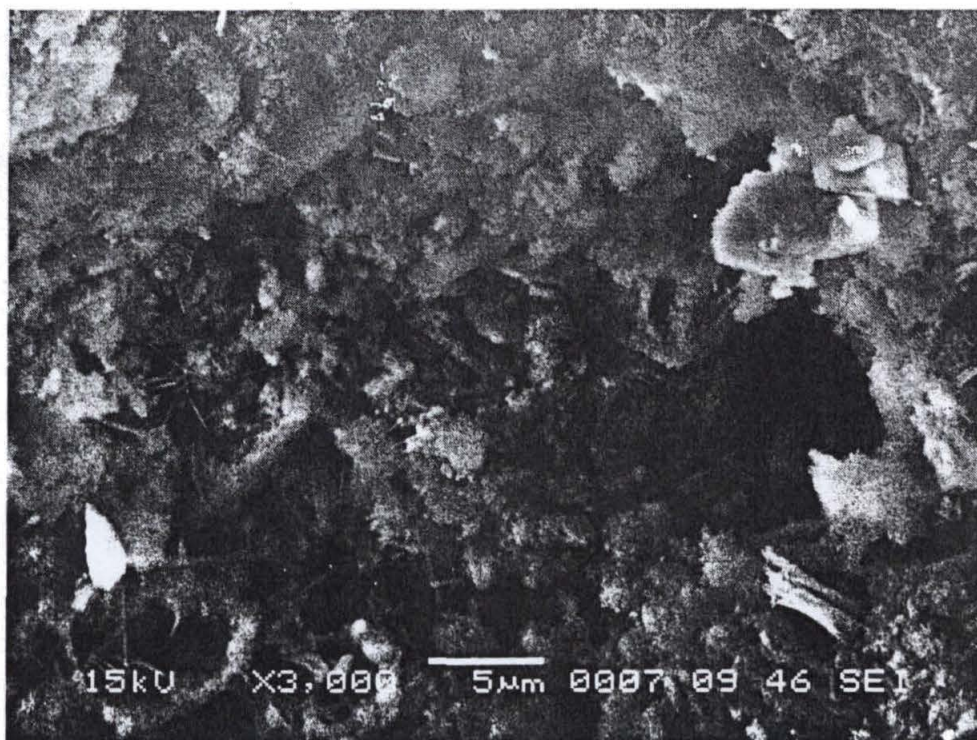


(F5.b)

Anexo F6. Micrografias obtidas para o material endurecido (Base) com adição dos íons metálicos Zn^{2+} , em ampliações de 1000X(F6.a) e 3000X(F6.b).

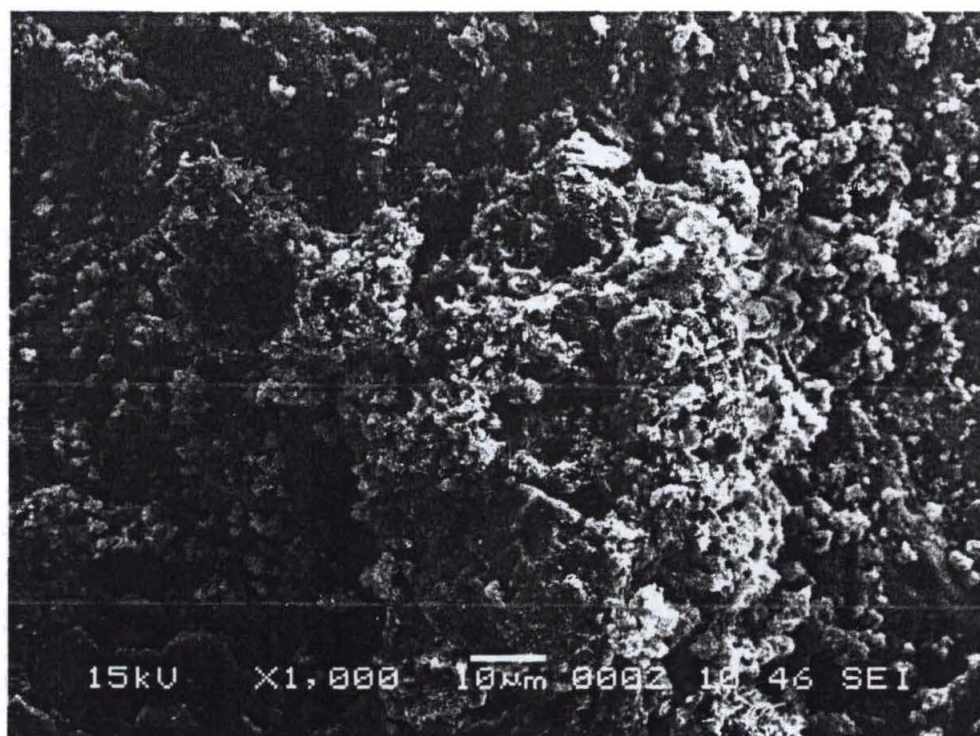


(F6.a)

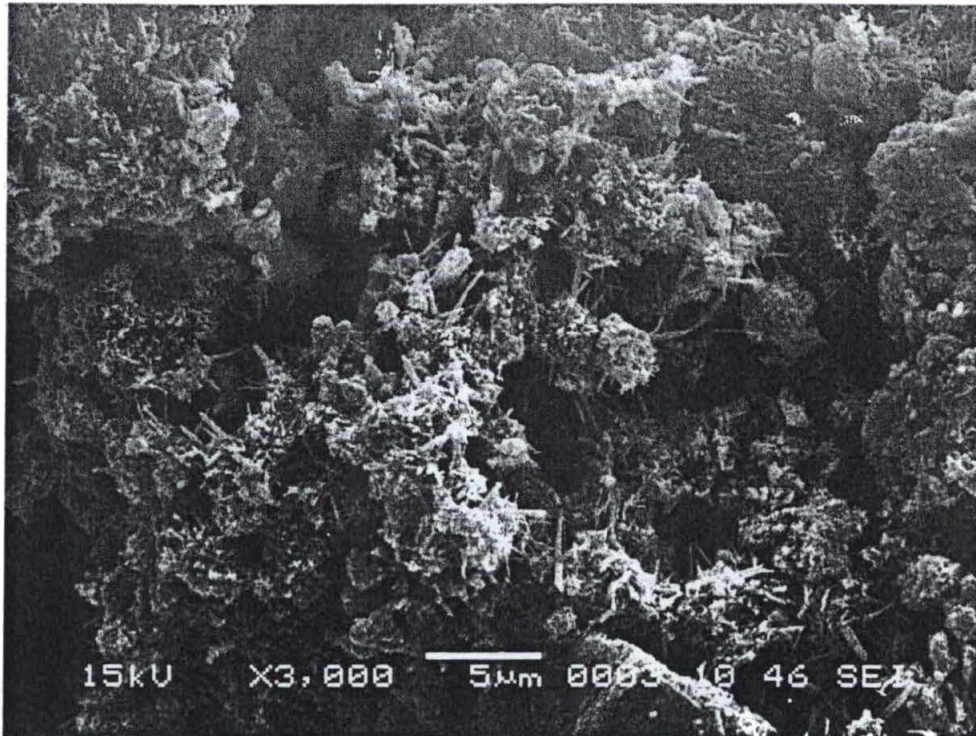


(F6.b)

Anexo F7. Micrografias obtidas para o material endurecido (Base) com adição dos íons metálicos Mn^{2+} , em ampliações de 1000X(F7.a) e 3000X(F7.b).

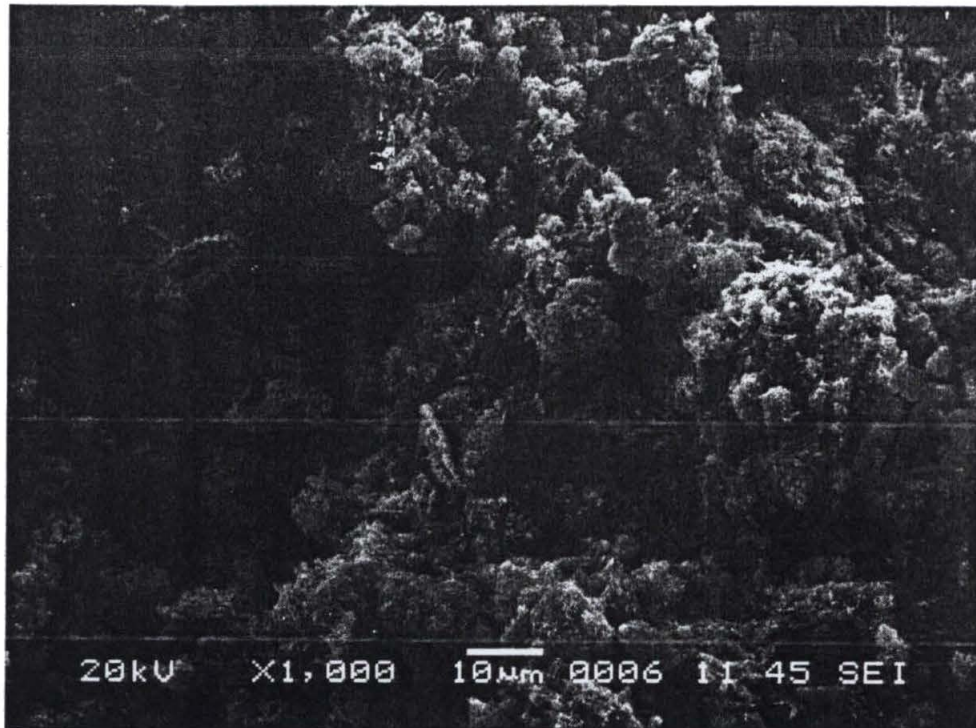


(F7.a)



(F7.b)

Anexo F8. Micrografias obtidas para o material endurecido (Base) com adição dos íons metálicos Fe^{3+} , em ampliações de 1000X(F8.a) e 3000X(F8.b).

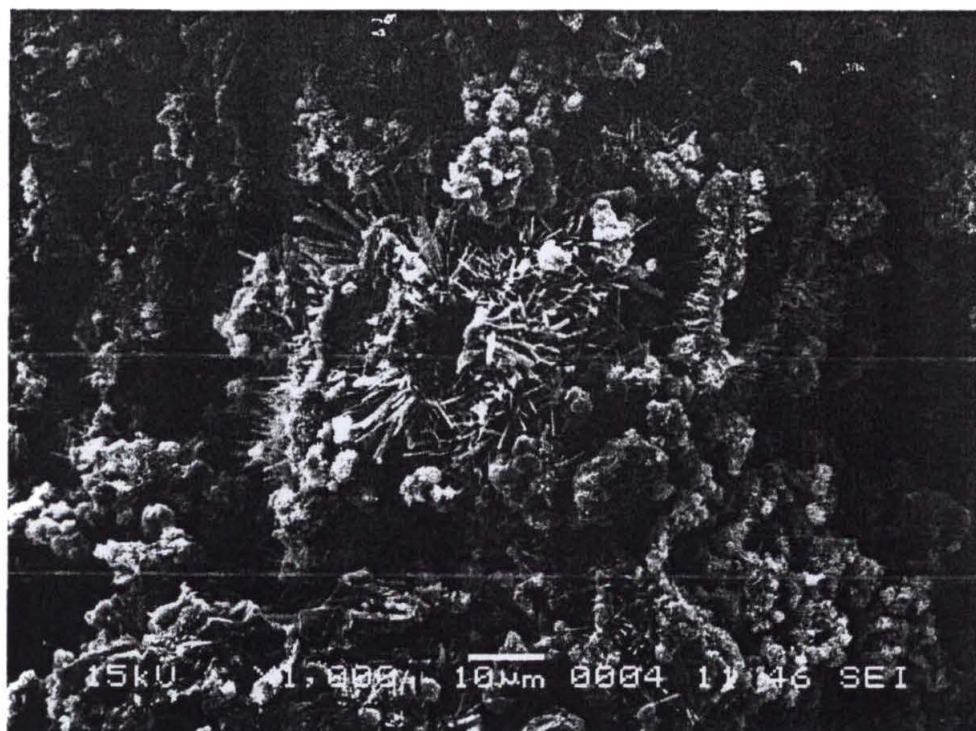


(F8.a)



(F8.b).

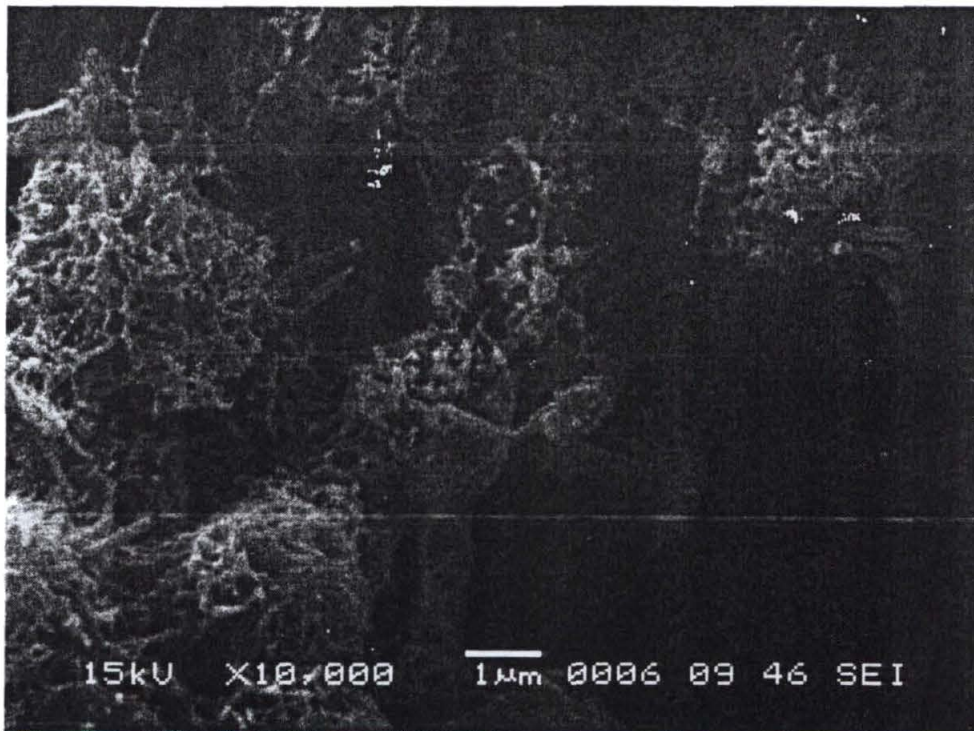
Anexo F9. Micrografias obtidas para o material endurecido (Base) com adição dos complexos CMC-092-Fe^{III}, em magnificações de 1000X(F9.a), 3000X(F9.b) e 10000X(F9.c)



(F9.a)



(F9.b)



(F9.c)