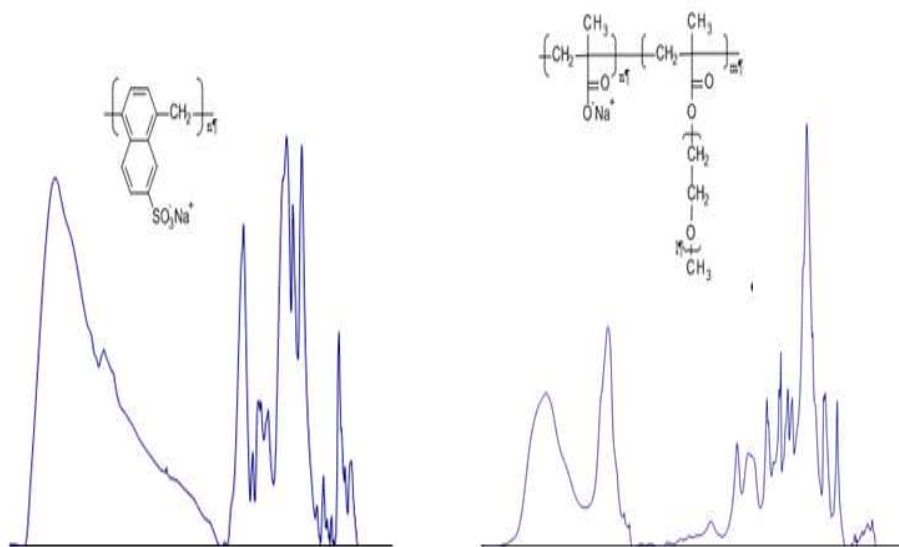




ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA



Estudo das propriedades dos adjuvantes na compatibilidade/robustez cimento/adjuvante

SÓNIA ALEXANDRA GUERREIRO BÁIA PESSOA COELHO
(Licenciada em Engenharia Química – Ramo Ambiente e Qualidade)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutor José Virgílio Prata

Doutor João Eduardo Pereira Custódio

Júri:

Presidente: Doutor José Virgílio Prata

Vogais:

Doutor João Eduardo Pereira Custódio

Doutora Susana Bravo Cordeiro Baptista C. da Fonseca

Doutora Alexandra Isabel Paulo Costa

Novembro de 2012

AGRADECIMENTOS

A realização do presente trabalho só se tornou possível graças ao apoio, empenho e dedicação de todas as pessoas que, do seu modo, ajudaram à sua concretização e que, sem demora, gostaria de agradecer.

Ao Doutor João Custódio (LNEC), um especial agradecimento por ter aceitado ser meu orientador, por todo o acompanhamento prestado, pelas sugestões e críticas e, também, pelo rigor técnico e científico que incutiu no trabalho. Obrigado pela experiência e orientação que me deu durante a execução deste trabalho.

Ao Professor Doutor José Virgílio Prata (ISEL), meu orientador, pela oportunidade e confiança concedida para a realização deste trabalho e, ainda, por me ter transmitido todos os ensinamentos e experiência na área da Química Orgânica, no que diz respeito aos polímeros. Obrigado pela sua disponibilidade para acompanhar, ler e comentar o presente trabalho.

Ao Eng.º Bettencourt Ribeiro (LNEC), uma pessoa de um grande profissionalismo, pela sugestão do tema e por todo o apoio prestado durante a realização deste trabalho.

À Professora Doutora Alexandra Costa (ISEL), pela disponibilidade, orientação e auxílio durante a execução dos ensaios no Laboratório de Química Orgânica, mais propriamente nos ensaios efetuados no FTIR. O meu sincero agradecimento por ter contribuído com o seu conhecimento para o rigor científico deste trabalho.

À Eng^a Patrícia Barata (ISEL), pela realização das análises por TG/DSC, cuja ajuda foi imprescindível na compreensão de aspetos determinantes da presente tese.

Ao Eng.º Manuel Vieira (LNEC), pela ajuda concedida na obtenção dos materiais necessários para a execução dos ensaios (superplastificantes e cimentos).

À Dr^a Hélia Fernandes (LNEC), pela sua ajuda, compreensão e pelo seu carácter humano, que me permitiu efetuar os ensaios no tempo requerido e pelo apoio e carinho incansáveis demonstrados diariamente. O meu muito obrigado.

Ao pessoal técnico do Laboratório de Química do Núcleo de Betões (NB), mais propriamente aos técnicos e colegas Margarida Miranda, António Carvalho e Constança Marta pelo companheirismo demonstrado, e à bolseira e amiga Daniela Duarte pela ajuda prestada na

realização da análise química dos cimentos e pelo apoio, amizade e companheirismo demonstrado durante estes anos. Ao pessoal técnico do Laboratório de Ensaios Físicos do NB, por me terem acolhido no seu ambiente de trabalho e pela ajuda prestada no trabalho experimental, em particular ao técnico Pedro Amaral e ao bolseiro Olivier Pinheiro. Obrigado, também, por me terem deixado utilizar o vosso laboratório de ensaios fora das horas de trabalho.

Às duas instituições que contribuíram para a minha formação académica e profissional na área da Engenharia Química: Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL) e o Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC). Ao ISEL agradeço pelo rigor empregue no seu ensino tanto em termos teóricos como práticos, tendo-me tornado numa profissional com capacidade para a resolução de problemas e para enfrentar o mercado de trabalho. Ao LNEC, especialmente ao NB, pela confiança depositada em min, por me ter dado a possibilidade de me formar e de por em prática e desenvolver os conhecimentos adquiridos durante anos de estudo. Obrigado por me ter proporcionado desenvolver a minha dissertação naquele espaço onde, diariamente, desenvolvo a minha atividade profissional.

A todos os meus amigos e familiares, pelo inigualável apoio, compreensão, motivação e força que me incutiram para que este trabalho se tornasse numa realidade, e que contribuíram para que eu me tornasse na pessoa que hoje sou. Os meus sinceros agradecimentos por estarem sempre a meu lado.

Um especial agradecimento à minha amiga e colega de trabalho e de Mestrado Joana Catarino, pelo enorme apoio, compreensão, carinho, companheirismo e força que me transmitiu mesmo quando o caminho se tornava difícil e repleto de obstáculos. Um agradecimento muito sincero a uma pessoa com um enorme personalidade e carácter, sensível e sempre disposta a ajudar-me nos ensaios realizados em conjunto. Um eterno Obrigado!

Em penúltimo, mas não menos importante, ao meu pai, Victor, pela compreensão, paciência para me acompanhar em todos os momentos e pela educação e apoio que me deu durante toda a minha vida e por ser, hoje em dia, o meu principal pilar. O meu muito obrigado a ele por ser a pessoa que sou hoje.

Por último, e tão importante como o meu pai, dedico este trabalho à minha querida mãe Dália que, apesar de já não se encontrar entre nós, esteve sempre presente em pensamento e ao meu lado durante os momentos mais difíceis, dando-me força para continuar em frente. À minha

mãe agradeço tudo aquilo que sou, à pessoa que me tornei e espero que ela, onde quer que esteja, possa ter orgulho na filha que tem.

RESUMO

A qualidade do betão pode ser controlada pelo comportamento da fluidez da pasta de cimento, o qual está relacionado com a dispersão das partículas de cimento. Um dos maiores avanços na tecnologia do betão tem sido o desenvolvimento de aditivos. Um destes tipos de aditivos, os Superplastificantes (SP), fornecem a possibilidade de se obter uma melhor dispersão das partículas de cimento, produzindo pastas com elevada fluidez. Com o desenvolvimento de betões de alta resistência e elevado desempenho, os superplastificantes tornaram-se indispensáveis. Os superplastificantes são adsorvidos nas partículas de cimento e esta adsorção depende da composição do clínquer do cimento e do tipo de SP utilizado. Com a difusão do emprego dos aditivos redutores de água, têm surgido vários problemas de compatibilidade cimento/adjuvante.

Esta investigação dedicada aos superplastificantes, fortes redutores de água, visou estudar quais as propriedades que poderiam influenciar a sua compatibilidade/robustez com o cimento. Também se procurou ganhar experiência com as técnicas analíticas de caracterização de adjuvantes. Assim, utilizou-se um tipo de cimento e dois tipos de superplastificantes (poli(étercarboxilatos) e poli(naftalenossulfonatos)) disponíveis no mercado português. Mantendo a mesma razão água/cimento (A/C), pretendeu-se determinar a natureza química, grau de funcionalização, teor e tipo de contra-íão, teor de sulfatos/sulfonatos do adjuvante e o comportamento dos superplastificantes nas pastas cimentícias, de forma a poder determinar indicadores de compatibilidade entre cimentos e superplastificantes.

Constatou-se que a natureza química, o grau de funcionalização e a quantidade consumida dos superplastificantes têm influência nas pastas. Os indicadores de compatibilidade por parte dos superplastificantes parecem estar relacionados com o comprimento da cadeia lateral de éter e com o rácio $\text{CO}_2\text{R}/\text{CO}_2^-$. A alteração do momento da adição do adjuvante tem influência na compatibilidade cimento/adjuvante, sendo benéfico para os poli(étercarboxilatos) e prejudicial para o poli(naftalenossulfonato).

Palavras-chave:

Compatibilidade cimento/superplastificante; poli(étercarboxilato); poli(naftalenossulfonato); adjuvantes; análise estrutural; quantidade consumida.

ABSTRACT

Concrete quality might be controlled by the flow behavior of cement paste, which is related to the dispersion of cement particles. One of the most important advances in concrete technology has been the development of chemical admixtures. One type of admixtures, Superplasticizers (SP), provides the possibility of a better dispersion of cement particles, thereby producing paste of higher fluidity. With the development of high strength, high performance concrete, SPs are becoming indispensable. SPs are adsorbed on the cement particles and this adsorption depends upon the clinker composition of cement and the type of SP used. Nowadays, the use of fluidity admixtures has become essential in the production of special concretes, but many incompatibility problems between cement and admixtures have been reported.

This research is concerned with superplasticizers, high-range water reducers, and the purpose was to study the properties that could influence their compatibility/robustness with cement. The aim of this research was, also, to aggregate the necessary, trustworthy and reliable methods for the determination of superplasticizers major characteristics. One type of cement and two types of superplasticizers poly(ethercarboxylate) and poly(naphthalenesulfonate) available in Portugal were used. Maintaining the same water/cement (W/C) ratio, the intention was to determine the chemical origin, functional groups, counter-ion and sulfate/sulfonate content of the admixture, as well as the superplasticizer behavior on cement pastes, to determine compatibility indicators between cements and superplasticizers.

It was found that the superplasticizer chemical origin, functional groups and adsorption have influence on pastes. The compatibility indicators seem to be related with the length of the ether side chain and the $\text{CO}_2\text{R}/\text{CO}_2^-$ ratio. The change of the addition moment of the superplasticizer to the cement has influence on cement/superplasticizer compatibility, being benefic for poly(ethercarboxylate) and harmless for poly(naphthalenesulfonate).

Keywords:

Cement/superplasticizer compatibility; poly(ethercarboxylate); poly(naphthalenesulfonate); admixtures; structural analysis; adsorption.

ÍNDICE GERAL

1. Introdução.....	1
1.1. Considerações Iniciais	1
1.2. Objetivos da Tese	2
1.3. Metodologia e Organização da Tese	3
1.4. Contribuição Original	4
2. Estado da Arte	5
2.1. Introdução.....	5
2.2. Adjuvantes	5
2.2.1 <i>Superplastificantes</i>	8
2.2.1.1 <i>Classificação dos Superplastificantes</i>	10
2.2.1.2 <i>Síntese dos Superplastificantes</i>	14
2.2.1.3 <i>Mecanismo de Atuação</i>	18
2.3. Cimento Portland.....	19
2.4. Interações e Compatibilidade Cimento/Superplastificante.....	21
2.4.1 <i>Calor de hidratação</i>	23
2.5. Reologia das Pastas Cimentícias	26
2.5.1 <i>Escoamento</i>	28
2.5.2 <i>Espalhamento em pastas</i>	29
2.6. Métodos de Caracterização de Superplastificantes	30
2.6.1 <i>Caracterização Geral</i>	30
2.6.2 <i>Densidade de Carga Aniônica</i>	31
2.6.3 <i>Espetroscopia de IV</i>	34
2.6.3.1 <i>Bandas de Absorção Características do IV dos SP</i>	36
2.6.4 <i>Termogravimetria / Calorimetria Diferencial de Varrimento (TG/DSC)</i>	39
2.6.5 <i>Massa Molar Média de Polímeros</i>	40
2.6.6 <i>Cromatografia Iônica de Alto Desempenho (HPIC)</i>	41

2.6.7 <i>Carbono Orgânico Total (TOC)</i>	43
3. Parte Experimental	47
3.1. Introdução	47
3.2. Reagentes, Materiais, Equipamentos e Métodos	47
3.2.1 <i>Reagentes</i>	47
3.2.2. <i>Materiais</i>	47
3.2.2.1. <i>Superplastificantes</i>	47
3.2.2.2. <i>Cimentos</i>	48
3.2.3. <i>Equipamentos</i>	49
3.2.3.1. <i>Equipamentos de caracterização estrutural e físico-química</i>	49
3.2.3.2. <i>Equipamentos de preparação de pastas</i>	51
3.2.4 <i>Outros materiais</i>	52
3.2.4.1. <i>Síntese do sal sódico do ácido benzoico</i>	52
3.2.4.2. <i>Síntese do sal sódico do ácido 3-(3,4-dimetoxifenil)propiónico</i>	53
3.2.4.3. <i>Síntese do sal sódico do ácido p-toluenossulfónico</i>	54
3.2.4.4. <i>Síntese do éster 3-(3,4-dimetoxifenil)propionato de metilo</i>	54
3.2.5 <i>Métodos</i>	55
3.2.5.1. <i>Métodos de caracterização estrutural e físico-química de SP</i>	55
3.2.5.1.1. <i>Teor de sulfatos por gravimetria</i>	56
3.2.5.1.2. <i>Teor de sulfatos/sulfonatos por HPIC</i>	57
3.2.5.1.3. <i>Espetroscopia de IV</i>	57
3.2.5.1.4. <i>Termogravimetria / Calorimetria Diferencial de Varrimento (TG/DSC)</i>	59
3.2.5.1.5. <i>Carbono Orgânico Total (TOC)</i>	59
3.2.5.2. <i>Métodos de caracterização físico-química dos cimentos</i>	61
3.2.5.3. <i>Ensaio em Pastas</i>	61
3.2.5.3.1. <i>Amassadura</i>	61
3.2.5.3.2. <i>Escoamento</i>	62

3.2.5.3.3. <i>Espalhamento</i>	63
3.2.5.3.4. <i>Exsudação</i>	63
3.2.5.3.5. <i>Momento da Adição do Superplastificante</i>	64
3.2.5.3.6. <i>Extração das Águas dos Poros</i>	65
3.2.5.3.7. <i>Determinação da Quantidade de SP Consumida</i>	65
4. Apresentação e Análise dos Resultados	67
4.1. Introdução.....	67
4.2. Caracterização Química dos Materiais	67
4.2.1. <i>Superplastificantes</i>	67
4.2.2. <i>Cimentos</i>	69
4.3. Teor e Tipo de Contra-íões nos Superplastificantes	70
4.4. Teor de Sulfatos/Sulfonatos nos Superplastificantes.....	73
4.5. Determinação da Natureza Química e Grau de Funcionalização dos SP.....	76
4.5.1. <i>Caracterização Estrutural por Espectroscopia de IV</i>	77
4.5.1.1. <i>Quantificação dos grupos CO_2R, CO_2^- e SO_3^-</i>	85
4.5.2. <i>Termogravimetria / Calorimetria Diferencial de Varrimento (TG/DSC)</i>	94
4.6. Caracterização Química da Fase Aquosa das Pastas	98
4.6.1. <i>Determinação da Dosagem de Saturação</i>	98
4.6.2. <i>Caracterização das Fases Aquosas das Pastas</i>	102
4.7. Determinação da Quantidade Consumida de Superplastificante.....	105
4.7.1. <i>Carbono Orgânico Total (TOC)</i>	106
4.8. Compatibilidade Cimento/ Superplastificante.....	108
4.8.1. <i>Momento da Adição do Superplastificante</i>	112
5. Conclusões e Desenvolvimentos Futuros.....	121
5.1. Considerações Finais	121
5.2. Conclusões Gerais	121
5.3. Propostas de Desenvolvimentos Futuros.....	125

Referências Bibliográficas	127
Anexo A – Caracterização química dos cimentos CEM 2C e CEM 1S.....	137
Anexo B – Análise cromatográfica do teor de sulfatos e sulfonatos (SO_4^{2-} e SO_3^-) nas soluções aquosas dos SP e nas fases aquosas das pastas. Teor de sulfatos (SO_4^{2-}) por gravimetria	141
Anexo C – Resultados das curvas de calibração do grupo éster (C=O), grupo carboxilato (CO_2^-) e grupo sulfonato (SO_3^-) obtidos por IV	149
Anexo D – Ensaio de escoamento para a determinação da dosagem de saturação para o cimento CEM 1C.....	155
Anexo E – Ensaio de escoamento para a determinação da dosagem de saturação para os cimentos CEM 2C e CEM 1S com os superplastificantes em estudo.....	163
Anexo F – Ensaio de escoamento, espalhamento e exsudação dos 6 superplastificantes com os cimentos CEM 1C, CEM 2C e CEM 1S. Ensaio do momento da adição do superplastificante.....	171

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Adjuvantes líquidos, da esquerda para a direita: acelerador de presa, retardador de presa, redutor de água, agente espumífero, inibidor de corrosão, introdutor de ar.	8
Figura 2 – Utilização de superplastificantes: (a) elevada fluidez com razão A/C constante leva ao auto-compactamento do betão; (b) razão A/C reduzida torna o betão mais durável (aplicação: betão de elevada resistência).	10
Figura 3 – Esquema da distribuição de uma substância tensioativa pelo sistema ar-água.	11
Figura 4 – Representação simplificada de uma unidade constituinte de um lenhossulfonato.	12
Figura 5 – Unidade de repetição de um PNS (esquerda) e de um PMS (direita).	13
Figura 6 – Estrutura molecular de um PC.	14
Figura 7 – Representação de um PNS e o efeito de repulsão na dispersão das partículas de cimento.	18
Figura 8 – Representação de um PC e o seu efeito de impedimento estéreo na dispersão das partículas de cimento.	19
Figura 9 – Ilustração da natureza heterogénea de um grão de cimento: à esquerda sob a forma esquemática (Vikan, 2005) e à direita através de uma imagem obtida por micrografia ótica do clínquer do cimento Portland (não hidratado), com uma ampliação de 100 vezes.	21
Figura 10 – Representação esquemática da interação entre um cimento (sistema mineral multi-fásico) e superplastificantes fortes redutores de água (de baixa massa molar (LMW) e de elevada massa molar (HMW)).	22
Figura 11 – Efeito da desfloculação dos grãos de cimento.	23
Figura 12 – Fluido de Bingham.	27
Figura 13 – Molde tronco cónico do ensaio de espalhamento.	29
Figura 14 – Princípio da neutralização de carga durante a titulação de um PC com um polieletrólito catiónico (cloreto de poli(dialil-dimetilamónio)).	32
Figura 15 – Esquema dos dois tipos de coordenação entre os iões Ca^{2+} e os iões -COO^- : ligação monodentada (esquerda) e ligação bidentada (direita).	33
Figura 16 – Efeito do tipo de coordenação nos complexos Ca^{2+} - carboxilato na sua carga elétrica.	33
Figura 17 – Esquema ilustrativo da complexação monodentada do Ca^{2+} por duas cadeias curtas (esquerda) e complexação bidentada do Ca^{2+} por duas cadeias longas (direita).	34
Figura 18 – Exemplo da estrutura do PC estudado por Plank.	35
Figura 19 – Espectros de IV de vários superplastificantes: Lenhossulfonatos (LS), poli(naftalenossulfonatos) (PNS), poli(melaminossulfonatos) (PMS) e poli(éterescarboxílicos) (PEC); condições: $\approx 1\%$ de SP sólido disperso em KBr.	36
Figura 20 – Curvas termogravimétricas 1 e 2 (derivadas correspondentes) do PNS-N e β -NS.	40
Figura 21 – Cromatograma do perfil de eluição de uma coluna IonPac AS4 para aniões inorgânicos.	42

Figura 22 – Princípio de troca iónica utilizando uma resina catiónica (E – contra-íões; A – analito; N – fase estacionária).	42
Figura 23 – Distribuição dos superplastificantes.	45
Figura 24 – a) Titulador automático; b) Fotómetro de chama.	49
Figura 25 – Cromatógrafo iónico (à esquerda) e injeção da amostra líquida (à direita).	50
Figura 26 – Espetrofotómetro de IV (a) e prensa (b).	50
Figura 27 – Aparelho de TG/DSC.	51
Figura 28 – Analisador de Sólidos TOC.	51
Figura 29 – Misturadora utilizada no fabrico das pastas.	52
Figura 30 – Etapas de síntese do sal sódico do ácido benzoico: a) evaporação do etanol no rota vapor; b) secagem do produto obtido.	53
Figura 31 – Síntese do 3-(3,4-dimetoxifenil) propionato de metilo e equipamento utilizado.	55
Figura 32 – Aparelho de pH (à esquerda) e condutivímetro (à direita).	56
Figura 33 – Precipitação do BaSO ₄ e filtração do precipitado.	57
Figura 34 – Fabrico da pastilha para IV: a) mistura do SP com o KBr; b) compressão da mistura.	58
Figura 35 – Compostos utilizados nas curvas de calibração: a) ácido benzoico;	59
Figura 36 – Secagem das amostras de SP e aspeto após secagem.	60
Figura 37 – Ensaio de escoamento.	62
Figura 38 – Espalhamento das pastas com o mini-cone de Kantro, medição e espera entre ensaios.	63
Figura 39 – Ensaio de exsudação e aspeto final do provete.	64
Figura 40 – Procedimento de filtração das pastas.	65
Figura 41 – a), b) e c) Teores de íões sódio, potássio e cálcio nas soluções aquosas dos superplastificantes;	71
Figura 42 – a), b) e c) Teores de íões sódio, potássio e cálcio no resíduo seco dos SP; d) Teor de íão cálcio com escala ampliada.	72
Figura 43 – Teor de sulfatos/sulfonatos, SO ₄ ²⁻ /SO ₃ ⁻ nas soluções aquosas dos superplastificantes por HPIC.	73
Figura 44 – Teor de sulfatos, SO ₄ ²⁻ , nas soluções aquosas dos superplastificantes pelo método gravimétrico.	73
Figura 45 – Cromatogramas com o tempo de retenção na: a) solução aquosa da amostra SP B _B ; b) solução aquosa do ácido <i>p</i> -toluenossulfónico.	75
Figura 46 – Cromatogramas com o tempo de retenção na solução aquosa da amostra SP B _B aos 90 minutos.	76
Figura 47 – Aspeto dos SP após a secagem a 105°C e desagregação.	77
Figura 48 – Estrutura das unidades estruturais de repetição assumida para os dois tipos de polímeros analisados.	78

Figura 49 – Espetro da amostra SP A _B seca a 105°C (KBr).....	78
Figura 50 – Espetro da amostra SP C _B seca a 105°C (NaCl).	79
Figura 51 – Espetro da amostra SP D _G seca a 120°C (KBr).	80
Figura 52 – Espetro da amostra SP E _G seca a 120°C (KBr).....	81
Figura 53 – Espetro da amostra SP F _S seca a 105°C (NaCl).....	82
Figura 54 – Espetro da amostra SP B _B seca a 105°C (KBr).....	83
Figura 55 – Espetros do 3-(3,4-dimetoxifenil) propionato de metilo nas várias concentrações em KBr.	86
Figura 56 – Curva de calibração do grupo funcional CO ₂ R.	86
Figura 57 – Espetro do 3-(3,4-dimetoxifenil) propanoato de sódio nas várias concentrações em KBr.	88
Figura 58 – Curva de calibração do grupo funcional CO ₂ ⁻	88
Figura 59 – Espetro do <i>p</i> -toluenossulfonato de sódio nas várias concentrações em KBr.....	89
Figura 60 – Curva de calibração do grupo funcional SO ₃ ⁻	90
Figura 61 – Unidade estrutural de repetição aproximada para o SP B _B	91
Figura 62 – Estrutura tipo das unidades de repetição dos SP A _B , SP D _G , SP E _G e SP F _S	93
Figura 63 – Estrutura tipo da unidade de repetição do SP C _B	93
Figura 64 – Análise por TG/DSC da amostra SP A _B seca a 105°C e 120°C.....	95
Figura 65 – Análise por TG/DSC da amostra SP C _B seca a 105°C e 120°C.....	95
Figura 66 – Análise por TG/DSC da amostra SP D _G seca a 105°C e 120°C.....	96
Figura 67 – Análise por TG/DSC da amostra SP E _G seca a 105°C e 120°C.....	96
Figura 68 – Análise por TG/DSC da amostra SP F _S seca a 105°C e 120°C.....	97
Figura 69 – Análise por TG/DSC da amostra SP B _B seca a 105°C e 120°C.....	97
Figura 70 – Influência da dosagem de adjuvante no escoamento das pastas fabricadas com cimento CEM 1C.....	99
Figura 71 – Determinação da dosagem de saturação de acordo com método de Larrard.....	101
Figura 72 – Determinação do volume da água dos poros, pH e condutividade nas 6 combinações.	104
Figura 73 – Determinação do TOC no resíduo seco dos SP a 600°C.	106
Figura 74 – Determinação da quantidade consumida, expressa em % adsorção, nas fases aquosas das pastas com cura de 2 e 30 min a 1000°C.....	108
Figura 75 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação das 6 combinações.....	112
Figura 76 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação das 6 combinações com o cimento CEM 2C (a, c, e) e com o cimento CEM 1S (b, d, f).	113
Figura 77 – Ensaio do momento da adição com as combinações CEM 2C/ SP A _B e CEM 1S/ SP B _B	115

Figura 78 – Ensaio do momento da adição com as combinações CEM 2C/ SP B _B e CEM 1S/ SP A _B	116
Figura 79 – Resultado do espalhamento com o “método alternativo” da combinação CEM 1S/ SP B _B	117
Figura 80 – Ensaio do momento da adição com as combinações CEM 1C/ SP B _B e CEM 1C/ SP A _B	118
Figura 81 – Resultado do espalhamento aos 10 (a), 30 (b) e 60 min (c) com o “método alternativo” da combinação CEM 1C/ SP B _B	119
Figura 82 – Resultados do momento da adição com os 3 cimentos e os dois SP: SP B _B e SP A _B	120
Figura 83 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra SP A _B (diluição 1:250).	142
Figura 84 – Cromatograma do grupo SO ₃ ⁻ da amostra SP B _B (diluição 0,1:1000).	142
Figura 85 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra SP C _B (1:100).	142
Figura 86 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra SP D _G (diluição 1:500).	143
Figura 87 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra SP E _G (diluição 1:100).	143
Figura 88 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra SP F _S (diluição 1:100).	143
Figura 89 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C (2 min).....	144
Figura 90 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C (30 min).....	144
Figura 91 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP A _B	144
Figura 92 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP A _B	145
Figura 93 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP B _B	145
Figura 94 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP B _B	145
Figura 95 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP C _B	146
Figura 96 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP C _B	146
Figura 97 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP D _G	146
Figura 98 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP D _G	147
Figura 99 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP E _G	147
Figura 100 – Cromatograma do anião SO ₄ ²⁻ da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP E _G	147

Figura 101 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP F_S	148
Figura 102 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP F_S	148
Figura 103 – Espectro de IV do poli(metilmetacrilato).	151
Figura 104 – Escoamento da pasta de cimento CEM 2C em função da quantidade de solução aquosa de SP adicionada ao cimento.....	165
Figura 105 – Escoamento da pasta de cimento CEM 1S em função da quantidade de solução aquosa de SP adicionada ao cimento.....	168

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 – Frequências de absorção para os sulfonatos (covalentes), sulfatos (orgânicos), ácidos sulfônicos aromáticos e sais sulfonados.....	38
Quadro 2 – Tipo de adjuvante, utilização e dosagem recomendada.	48
Quadro 3 – Caracterização química das soluções aquosas dos superplastificantes.	68
Quadro 4 – Caracterização química do cimento em estudo CEM 1C.....	69
Quadro 5 – Composição potencial Bogue do cimento em estudo CEM 1C.	70
Quadro 6 – Propriedades físicas do cimento em estudo CEM 1C.	70
Quadro 7 – Teor de Na^+ , K^+ e Ca^{2+} nas soluções aquosas dos SP.	70
Quadro 8 – Teor de Na^+ , K^+ e Ca^{2+} nos SP, corrigidos à base seca.	72
Quadro 9 – Teor de $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^-$ nas soluções aquosas dos SP.....	73
Quadro 10 – Teor de SO_3^- no SP, corrigido à base seca.	75
Quadro 11 – Identificação e atribuição dos grupos funcionais/ligações envolvidas do SP A _B	79
Quadro 12 – Identificação e atribuição dos grupos funcionais/ligações envolvidas do SP C _B	80
Quadro 13 – Identificação e atribuição dos grupos funcionais/ligações envolvidas do SP D _G	81
Quadro 14 – Identificação e atribuição dos grupos funcionais/ligações envolvidas do SP E _G .82	
Quadro 15 – Identificação e atribuição dos grupos funcionais/ligações envolvidas do SP F _S . 83	
Quadro 16 – Identificação e atribuição dos grupos funcionais/ligações envolvidas do SP B _B	84
Quadro 17 – Quantificação do grupo CO_2R nas amostras de PEC.....	87
Quadro 18 – Quantificação do grupo CO_2^- nas amostras de PEC.....	89
Quadro 19 – Quantificação do grupo SO_3^- na amostra de PNS.	90
Quadro 20 – Proporção de $\text{CO}_2\text{R}/\text{CO}_2^-$ nos vários PEC.....	92
Quadro 21 – Proporção molar, teor de contra-íon e de carbono de cada unidade de repetição dos SP, conforme Figuras 64 e 65.....	94
Quadro 22 – Dosagem de saturação determinada pelo ensaio de escoamento.	101
Quadro 23 – Dosagens recomendadas para os SP de acordo com as fichas de produto.....	102

Quadro 24 – Condições utilizadas no fabrico das pastas.	103
Quadro 25 – Análise química das fases aquosas das pastas das 6 combinações.	103
Quadro 26 – Determinação do TOC no resíduo seco dos SP.....	106
Quadro 27 – Determinação do TOC na fase aquosa extraída das pastas com cura de 2 e 30 minutos.....	107
Quadro 28 – Determinação da quantidade consumida na fase aquosa extraída das pastas com cura de 2 e 30 minutos.....	107
Quadro 29 – Ensaio de escoamento para as combinações cimento/ SP ensaiadas.....	109
Quadro 30 – Ensaio de espalhamento para as combinações cimento/ SP ensaiadas.....	110
Quadro 31 – Ensaio de exsudação para as combinações cimento/ SP ensaiadas.	111
Quadro 32 – Caracterização química do cimento CEM 2C.....	138
Quadro 33 – Composição potencial Bogue do cimento CEM 2C.....	138
Quadro 34 – Propriedades físicas do cimento CEM 2C.....	138
Quadro 35 – Caracterização química do cimento CEM 1S.	139
Quadro 36 – Composição potencial Bogue do cimento CEM 1S.....	139
Quadro 37 – Propriedades físicas do cimento CEM 1S.....	139
Quadro 38 – Teor de sulfatos nos SP pelo método gravimétrico.....	148
Quadro 39 – Resultados da curva de calibração do grupo éster.....	150
Quadro 40 – Resultados obtidos de grupo éster nos polímeros PEC.....	150
Quadro 41 – Resultados da curva de calibração do grupo CO_2^-	151
Quadro 42 – Resultados obtidos de grupo CO_2^- nos polímeros PEC.....	152
Quadro 43 – Resultados da curva de calibração do grupo SO_3^-	152
Quadro 44 – Resultados obtidos de grupo SO_3^- no polímero PNS.	153
Quadro 45 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1C/SP A _B	156
Quadro 46 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1C/SP B _B	156
Quadro 47 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1C/SP C _B	157
Quadro 48 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1C/SP D _G	157
Quadro 49 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1C/SP E _G	158

Quadro 50 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1C/SP F _S	158
Quadro 51 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1C/SP A _B	159
Quadro 52 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1C/SP B _B	159
Quadro 53 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1C/SP C _B	159
Quadro 54 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1C/SP D _G	160
Quadro 55 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1C/SP E _G	160
Quadro 56 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1C/SP F _S	161
Quadro 57 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 2C/SP C _B	164
Quadro 58 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 2C/SP E _G	164
Quadro 59 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 2C/SP F _S	165
Quadro 60 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 2C/SP C _B	166
Quadro 61 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 2C/SP E _G	166
Quadro 62 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 2C/SP F _S	167
Quadro 63 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1S/SP C _B	167
Quadro 64 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1S/SP E _G	168
Quadro 65 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1S/SP F _S	168
Quadro 66 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1S/SP C _B	169
Quadro 67 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1S/SP E _G	169
Quadro 68 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1S/SP F _S	169
Quadro 69 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1C/SP A _B	172

Quadro 70 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1C/SP B _B	172
Quadro 71 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1C/SP C _B	172
Quadro 72 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1C/SP D _G	172
Quadro 73 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1C/SP E _G	173
Quadro 74 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1C/SP F _S	173
Quadro 75 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 2C/SP C _B	173
Quadro 76 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 2C/SP E _G	173
Quadro 77 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 2C/SP F _S	173
Quadro 78 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1S/SP C _B	174
Quadro 79 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1S/SP E _G	174
Quadro 80 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1S/SP F _S	174
Quadro 81 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo “método fabricante” para CEM 2C/SP A _B	174
Quadro 82 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo método alternativo para CEM 2C/SP A _B	174
Quadro 83 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo “método fabricante” para CEM 1S/SP B _B	175
Quadro 84 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo método alternativo para CEM 1S/SP B _B	175
Quadro 85 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo “método fabricante” para CEM 2C/SP B _B	175
Quadro 86 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo método alternativo para CEM 2C/SP B _B	175

Quadro 87 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo “método fabricante” para CEM 1S/SP A _B	176
Quadro 88 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo método alternativo para CEM 1S/SP A _B	176
Quadro 89 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo “método fabricante” para CEM 1C/SP A _B	176
Quadro 90 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo método alternativo para CEM 1C/SP A _B	176
Quadro 91 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo “método fabricante” para CEM 1C/SP B _B	177
Quadro 92 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo método alternativo para CEM 1C/SP B _B	177

LISTA DE ABREVIATURAS

AA	Espetroscopia de Absorção Atômica
A/C	Razão Água/ Cimento
AES-ICP	Atomic Emission Spectroscopy – Inductively Coupled Plasma (Espetroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acolplado Induzido)
BAC	Betão AutoCompactável
c.c.f.	cromatografia em camada fina
CI	Carbono Inorgânico
C ₃ A	Aluminato Tricálcico (“Celite”)
C ₄ AF	Aluminoferato Tetracálcico (“Ferrite”)
C ₂ S	Silicato Bicálcico (“Belite”)
C ₃ S	Silicato Tricálcico (“Alite”)
GPC	Gel Permeation Chromatography (Cromatografia de Permeação em Gel)
IV	Espetroscopia de Infravermelho
HPIC	High Performance Ionic Chromatography (Cromatografia de Troca Iônica de Alto Desempenho)
LS	Lenhossulfonato
\bar{M}_n	Massa molar média expressa em número
\bar{M}_w	Massa molar expressa em massa (ou peso)
NDIR	Non Disperse InfraRed Spectroscopy (Espetroscopia de Infravermelho Não Dispersivo)
PC	Policarboxilatos

PEC	Poli(étercarboxilatos) / (carboxílicos)
PMMA	Poli(metilmetacrilato)
PMS	Poli(melaminossulfonatos)
PNS	Poli(naftalenossulfonatos)
SP	Superplastificante
TG/DSC	Thermogravimetry / Differential Scanning Calorimetry (Termogravimetria / Calorimetria Diferencial de Varrimento)
Tg	Temperatura de transição vítrea
TOC	Total Organic Carbon (Carbono Orgânico Total)

1. Introdução

1.1. Considerações Iniciais

Os superplastificantes são polímeros utilizados na indústria da construção com o objetivo de modificar a fluidez e as propriedades mecânicas do betão, trazendo vantagens em termos de durabilidade e compatibilidade e, deste modo, tirar o máximo partido da sua utilização em obra.

O desenvolvimento da tecnologia do Betão AutoCompactável (BAC) deve-se, em grande parte, à interação dos adjuvantes, nomeadamente dos superplastificantes, com o cimento, constituinte fundamental do ligante nos betões. No entanto, os adjuvantes têm uma ampla gama de aplicações, quer no betão simples, armado e pré-esforçado, quer no betão fabricado *in situ*, no betão pronto e no betão fabricado em centrais de produção de elementos pré-fabricados. Qualquer alteração da composição do cimento ou do adjuvante afetará a interação entre estes materiais e consequentemente produzirá uma variação da consistência dos betões (Custódio *et al.*, 2012).

Assim, a introdução de adjuvantes torna-se essencial em qualquer betão produzido hoje em dia, no entanto ainda existe grande falta de conhecimento acerca dos fatores que influenciam a compatibilidade cimento-adjuvante (Rixom, 1999; Dodson, 1990). Esta falta resulta em grande parte pela dificuldade em quantificar, de um modo fundamental, os parâmetros dos materiais, em particular os dos adjuvantes. Assim, será difícil a avaliação das causas de variações que possam ocorrer na trabalhabilidade devido à falha de compatibilidade cimento-adjuvante. Resulta então que o desenvolvimento de procedimentos de avaliação da compatibilidade cimento-adjuvante e do conhecimento dos parâmetros que afetam a interação destes materiais é importante para garantir a regularidade na produção dos betões.

As interações cimento/superplastificante podem ser estudadas com a utilização de várias técnicas analíticas (por exemplo, escoamento, espalhamento, análise da fase aquosa das pastas de cimento, *etc.*). Tem sido verificado em obra vários tipos de incompatibilidade entre o cimento e os adjuvantes utilizados no betão, o que tem conduzido a custos acrescidos.

Assim, é importante perceber as características dos cimentos e dos adjuvantes que contribuem para essa incompatibilidade. Neste estudo abordam-se as características inerentes aos

superplastificantes, mantendo constantes alguns fatores inerentes ao cimento, tais como o lote, a data de colheita, a origem, o tipo e a classe de resistência.

O estudo das características dos superplastificantes comerciais e da interação destes com o cimento irá contribuir para o desenvolvimento futuro de indicadores de compatibilidade.

1.2. Objetivos da Tese

O presente trabalho tem como objetivo determinar as propriedades dos dois tipos de superplastificantes mais utilizados no mercado nacional e também efetuar a construção de modelos de unidades de repetição, de modo a conhecer os aspectos que mais contribuem para a compatibilidade cimento/superplastificante. Neste estudo foi utilizado apenas um tipo de cimento de modo a minimizar as variáveis analisadas.

Assim, efetuou-se a análise química aos diversos superplastificantes e ao cimento e realizaram-se pastas com as diferentes misturas de modo a determinar quais os parâmetros associados aos superplastificantes que podem alterar de forma significativa as propriedades reológicas das pastas.

Deste modo, a presente tese procura responder às seguintes questões:

- ✓ Quais as características dos superplastificantes mais influentes na interação cimento-superplastificante?
- ✓ Quais os métodos de ensaio que permitem determinar as propriedades dos superplastificantes?
- ✓ Quais as principais diferenças encontradas, em termos de caracterização estrutural e de comportamento nas pastas cimentícias, entre os dois tipos de superplastificantes: poli(étercarboxilatos) e poli(naftalenossulfonatos)?
- ✓ Existem diferenças de comportamento e no número e tipo de unidades de repetição dos poli(étercarboxilatos) estudados?

É de extrema importância o estudo efetuado, uma vez que o conhecimento das referidas características pode fornecer um melhor entendimento sobre o modo de ação dos superplastificantes, de modo a solucionar e prevenir problemas em obra, por forma a reduzir os custos associados à sua inadequada utilização.

1.3. Metodologia e Organização da Tese

A metodologia planeada para a realização deste estudo de investigação, que teve como epíteto a redação da presente tese, iniciou-se com a recolha de informação relevante tendo como base uma pesquisa bibliográfica realizada através de diversas fontes. O objetivo consistiu em adquirir um conhecimento geral e específico sobre o tema em estudo, recolher as normas e identificar os equipamentos necessários à análise instrumental e adquirir sensibilidade quanto aos resultados obtidos durante os ensaios efetuados.

O documento apresentado compreende 5 capítulos, os quais se encontram distribuídos do modo descrito em seguida.

No presente capítulo apresentam-se os motivos que levaram à realização do estudo de investigação desenvolvido, os principais objetivos, descrevendo-se a estrutura global do documento.

O capítulo 2 consiste num levantamento do *estado da arte*, procurando fontes bibliográficas nacionais e internacionais sobre os temas considerados relevantes para a investigação. Neste capítulo são descritos os tipos existentes de superplastificantes, a sua síntese, dando-se ênfase aos métodos analíticos e instrumentais utilizados para a caracterização destes polímeros. Também são abordados aspetos relacionados com a reologia das pastas cimentícias e a interação cimento/adjuvante.

No capítulo 3 são descritos os motivos que levaram à escolha dos materiais selecionados para a realização do trabalho experimental, sendo apresentados os métodos escolhidos para a análise dos superplastificantes, cimento e pastas. Efetua-se a descrição do procedimento seguido para a amassadura das pastas, sendo apresentados e ilustrados os ensaios adotados para a caracterização das principais propriedades, fazendo referência aos objetivos de cada um deles, normas, equipamentos e reagentes utilizados e a sequência pela qual foram realizados.

No capítulo 4 constam os resultados experimentais obtidos através de ensaios laboratoriais baseados em técnicas de análise química e física, com o objetivo de obter indicadores acerca das propriedades dos adjuvantes na compatibilidade cimento/adjuvante que podem influenciar a trabalhabilidade das pastas. Também se efetua uma compilação dos métodos utilizados para a determinação das características dos superplastificantes.

No último capítulo apresentam-se as principais conclusões obtidas a partir do trabalho realizado, assim como as suas contribuições para o desenvolvimento da área da construção civil no âmbito da aplicação de superplastificantes em betão e nomeadamente no que diz respeito às propriedades do superplastificante na compatibilidade/ robustez cimento-adjuvante.

Esta tese culmina com a apresentação das referências bibliográficas e dos anexos referenciados ao longo do texto.

1.4. Contribuição Original

O presente trabalho, conjuntamente com toda a investigação que foi realizada, teve como objetivo a construção de modelos de unidades estruturais de repetição dos polímeros estudados, contribuindo com um conjunto de dados de métodos analíticos e instrumentais para a caracterização dos superplastificantes, assim como a sua influência nas características macroscópicas da compatibilidade cimento/adjuvante.

A presente tese vem também tentar contribuir para o conhecimento do número e tipo de unidades de repetição constituintes dos superplastificantes em estudo, quer em termos qualitativos, quer, principalmente, em termos quantitativos, uma vez que esta área ainda se encontra pouco desenvolvida no que diz respeito a estudos realizados. Desta forma tenta-se, durante esta dissertação, estabelecer meios de comparação entre o grau de funcionalização dos superplastificantes e as características que atribuem às pastas. Um dos objetivos é, também, estabelecer possíveis estruturas dos poli(étercarboxilatos) e poli(naftalenossulfonatos) estudados a partir dos métodos aplicados.

Esta dissertação contribuirá também para o conhecimento da composição química dos adjuvantes pois tratam-se de produtos comerciais com composição química pouco conhecida para os utilizadores.

2. Estado da Arte

2.1. Introdução

O estudo das propriedades dos adjuvantes que mais influem na compatibilidade/ robustez da interação cimento-adjuvante implica a obtenção de um conhecimento aprofundado sobre as características dos materiais estudados, assim como os fenômenos físicos e químicos que se estabelecem entre eles.

Deste modo, dá-se especial relevância neste capítulo aos aspetos relacionados com os superplastificantes, uma vez que a presente tese se baseia principalmente nas suas propriedades.

Também, neste capítulo, será abordada a sua síntese, assim como os principais métodos para a caracterização dos superplastificantes.

2.2. Adjuvantes

A utilização de adjuvantes, quer no fabrico de argamassas quer no fabrico de betões, remonta à época do Império Romano. Nessa altura, os romanos utilizavam sangue, clara de ovo, banha e leite como adjuvantes no betão de pozolanas, muito provavelmente com o intuito de melhorar a sua trabalhabilidade (Coutinho, 1997).

Quando o cimento começou a ser produzido à escala industrial, por volta de 1850, incorporavam-se substâncias minerais como o gesso ou cloreto de cálcio, que eram adicionadas ao cimento quer na ocasião da moedura, quer na ocasião da preparação do betão, a fim de se obterem presas mais regulares (Coutinho, 1997).

A comercialização dos produtos destinados a melhorar certas características do betão deve ter começado por volta de 1910 com adjuvantes hidrófugos, aceleradores da presa, ou hidrófugos e aceleradores da presa simultaneamente, embora com uma utilização não muito racional, dado o relato de experiências falhadas com substâncias que não tinham sido convenientemente estudadas, betões mal fabricados e muito provavelmente com dosagens inadequadas. A partir de 1938, começou o emprego racional e em grande escala dos

adjuvantes, que deu origem à intensa comercialização que vem até aos dias de hoje (Coutinho, 1997).

Em Portugal, entre 1976 e 1986, a percentagem do volume de betão fabricado com adjuvantes passou de 10% para 35%, enquanto nos E.U.A., em 1984, estimava-se em 80% a proporção anterior (Coutinho, 1997).

Na última década, houve um grande interesse em vários aspetos dos adjuvantes, e a pesquisa química da fase aquosa do sistema cimento/água/adjuvantes demonstrou que os adjuvantes podem controlar o tipo de produtos formados, de maneira que muitas propriedades podem ser induzidas ao betão. A correta combinação de adjuvantes pode produzir betão, que é feito à medida para um determinado trabalho ou fim.

Quando empregues corretamente, os adjuvantes são benéficos para o betão, no entanto, não se deve supor que a incorporação de um adjuvante possa corrigir um betão mal fabricado, isto é, não devem ser encarados como um reparo à baixa qualidade dos ingredientes da mistura, má composição do betão, ou por inadequado transporte para a obra, colocação e compactação.

Nos nossos dias, em virtude do custo do cimento, o emprego de adjuvantes é mesmo uma necessidade, apesar de não terem sempre um custo baixo, não representam necessariamente um custo adicional, pois da sua utilização podem resultar poupanças económicas, por exemplo, no custo de mão-de-obra para efetuar a compactação, no teor de cimento que seria necessário, ou na melhoria da durabilidade sem a utilização de medidas adicionais (Neville, 1995).

Assim, torna-se necessário perceber como os adjuvantes são definidos hoje em dia. De acordo com a NP EN 934-2: 2009, define-se adjuvantes para betão como os produtos incorporados durante o processo de amassadura do betão, com uma dosagem não superior a 5% em massa da dosagem de cimento do betão, para modificar as propriedades do betão fresco ou endurecido. Esta definição não engloba as substâncias minerais moídas que se juntam ao betão, como pozolanas, escórias, *etc.*, que são adicionadas em proporções muito maiores que 5%, para atuarem significativamente nas propriedades do cimento Portland. O gesso, que é adicionado ao clínquer durante a moedura, também não cabe nesta definição, pois é considerado um componente do cimento, de acordo com a norma do cimento Portland NP EN 197-1: 2001.

Os adjuvantes de um modo geral são utilizados com a finalidade de modificar propriedades dos betões, argamassas e pastas de cimento, como por exemplo:

- ✓ aumentar a fluidez/plasticidade, sem aumento da quantidade de água da mistura;
- ✓ acelerar ou reduzir o tempo de presa;
- ✓ aumentar ou diminuir a resistência aos ciclos de congelação e descongelação;
- ✓ aumentar a tensão de rotura, sem alteração da quantidade de cimento;
- ✓ manter a qualidade do betão durante as etapas de mistura, transporte, colocação e cura em condições ambientais adversas.

A classificação dos adjuvantes é geralmente efetuada com base na sua atuação sobre as propriedades tecnológicas do betão. Esta classificação torna-se difícil, pois muitos deles possuem simultaneamente várias características, pelo que se torna necessário determinar ou atribuir-lhe uma função principal, que permita a sua classificação, assim como (Rodrigues e Almeida, 1989):

- ✓ plastificantes e superplastificantes;
- ✓ aceleradores e retardadores de presa;
- ✓ aceleradores de endurecimento;
- ✓ hidrófugos (ou redutores da capilaridade);
- ✓ introdutores de ar.

Os introdutores de ar têm origem em sais de resinas de madeira, materiais proteicos e derivados de petróleo e alguns detergentes sintéticos. Este tipo de adjuvantes são vantajosos nos ciclos de gelo e degelo, aumentam a trabalhabilidade e reduzem a tendência de segregação. As desvantagens estão relacionadas com perda de resistência (cada 1% de ar introduzido pode causar 5% de perda de resistência), aumentam a permeabilidade, e no caso de aumento de dosagem pode causar retardamento da presa e endurecimento (Griesser, 2002).

Os redutores de água são sais e derivados de ácidos lenhossulfónicos, ácidos carboxílicos e polissacarídeos. Este tipo de adjuvantes aumenta a consistência do betão, permite obter uma

maior resistência à compressão e permite gastar menos cimento. No entanto, não se conseguem obter estes três benefícios ao mesmo tempo (Griesser, 2002).



Figura 1 – Adjuvantes líquidos, da esquerda para a direita: acelerador de presa, retardador de presa, redutor de água, agente espumífero, inibidor de corrosão, introdutor de ar (ACI Committee 212, 1996).

Há diversas características a que os adjuvantes devem obedecer, nomeadamente a identificação (homogeneidade, cor, pH, densidade, teor de resíduo seco, teor de cloretos e teor de álcalis), a robustez/compatibilidade com os cimentos e o comportamento no betão. Do conjunto de adjuvantes cobertos pela norma NP EN 934-1: 2008, o presente trabalho baseou-se no estudo de superplastificantes.

2.2.1 Superplastificantes

As propriedades dos betões atualmente produzidos, bem como o seu âmbito de aplicação, são significativamente influenciados pela incorporação de adjuvantes, que se tornaram num componente comum do betão. Os superplastificantes, também designados por fortes redutores de água (High Range Water Reducers – “HRWR”), são considerados os adjuvantes mais importantes para o betão, devido à sua influência nas propriedades do betão na fase endurecida (relacionadas com a razão água/cimento), bem como sobre as do betão no estado fresco (trabalhabilidade e perda de trabalhabilidade) (Collepari, 2005).

De acordo com a norma NP EN 934-2: 2009, os superplastificantes são adjuvantes que, sem modificar a sua consistência, permitem reduzir fortemente a dosagem de água dum dado betão, ou que, sem modificar a dosagem de água, aumentam consideravelmente o abaixamento ou o espalhamento, ou que produzem os dois efeitos simultaneamente. É, portanto, essencial compreender o efeito dos superplastificantes nas propriedades do betão,

para que possam ser desenvolvidas formulações mais eficazes para os superplastificantes e consequentemente betões com melhores desempenhos.

A elevada trabalhabilidade obtida na presença de superplastificantes permite a colocação do betão em áreas com pouca acessibilidade ou com elevada densidade de armaduras, assim como facilita a bombagem do betão. Como consequência da redução da razão A/C, que pode ser obtida com o uso de superplastificantes, obtêm-se betões com uma maior resistência, impermeabilidade e durabilidade. Os betões recentemente desenvolvidos, como o BAC e o betão de elevado desempenho, também requerem a presença de superplastificantes (Roncero, 2000).

Efeitos dos Superplastificantes nas Propriedades dos Betões

O maior desenvolvimento na tecnologia do betão nos últimos 30 anos foi, sem dúvida, a utilização de superplastificantes. As razões pelas quais os superplastificantes têm elevada importância no fabrico do betão são as seguintes (Collepari, 2005):

- ✓ Quando um SP é utilizado como redutor de água a uma dada trabalhabilidade, melhora as propriedades do betão endurecido e, em particular, aumenta a resistência e a durabilidade devido à redução da porosidade capilar e da permeabilidade, ambas relacionadas com baixas razões água-cimento;
- ✓ Outro modo de utilização de SP envolve a redução da água e do cimento de forma que a trabalhabilidade e a resistência do betão com SP sejam as mesmas que o betão de controlo sem SP. Como, neste caso, os SP atuam como redutores de água, eles têm a capacidade de reduzirem o calor de hidratação, uma propriedade bastante importante na betonagem em climas quentes ou em estruturas maciças;
- ✓ Finalmente, se os SP são adicionados sem modificar o teor de água nem de cimento, a trabalhabilidade do betão aumenta. Esta talvez seja a utilização mais importante dos SP na colocação do betão em áreas com bastante aço, as quais requerem uma mistura mais trabalhável.

Os superplastificantes podem ser utilizados de duas formas. Para a mesma fluidez, os SP podem reduzir a razão A/C em mais de 30%. Isto implica a redução do volume dos poros e, consequentemente, do aumento da resistência à compressão. Por outro lado, os SP podem ser

utilizados como agentes fluidificantes, o que significa que para uma razão A/C constante, a fluidez melhora (Figura 2).

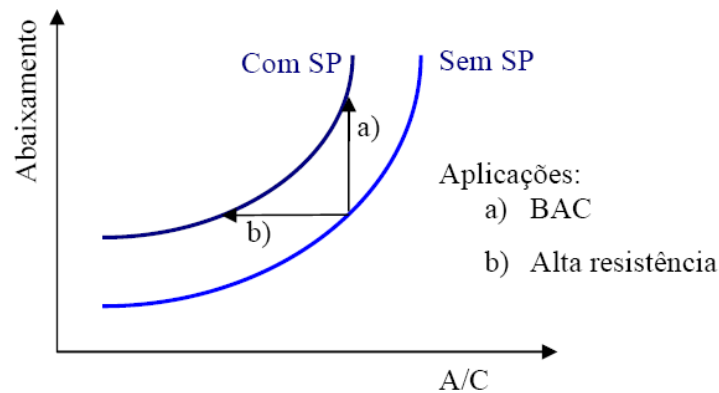


Figura 2 – Utilização de superplastificantes: (a) elevada fluidez com razão A/C constante leva ao auto-compactamento do betão; (b) razão A/C reduzida torna o betão mais durável (aplicação: betão de elevada resistência) (Adaptado de Griesser, 2002).

2.2.1.1 Classificação dos Superplastificantes

Os superplastificantes pertencem a uma categoria de substâncias designadas por tensioativas (surfatantes), ou seja, possuem propriedades físico-químicas que podem modificar a tensão superficial do solvente (água). São constituídos por uma parte hidrofílica e outra hidrófoba. A extremidade hidrofílica é formada, geralmente, por grupos funcionais: carboxilato (COO^-) e sulfonato (SO_3^-). A componente hidrófoba pode ser constituída por cadeias alifáticas ou ramificadas e/ou aromáticas (derivados benzoicos e naftalénicos), melaminas, *etc.* (Coutinho, 1997).

Em meio aquoso, os tensioativos deste tipo tendem a migrar para a superfície onde a parte hidrófoba, apresenta grande propensão para sair para fora da água e, na superfície de separação ar-água, orientam-se de modo a afastarem-se o mais possível da água (Figura 3).

Os superplastificantes utilizados na indústria do betão são, em geral, polímeros aniônicos constituídos por uma variedade de diferentes unidades de repetição. A sua massa molar pode variar desde os 100 até aos 100 000 g/mol (Ervanne, 2007).

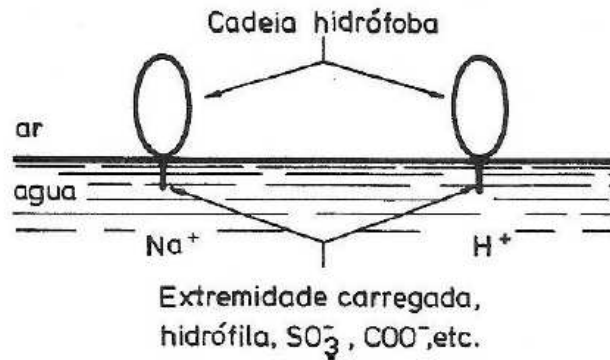


Figura 3 – Esquema da distribuição de uma substância tensoativa pelo sistema ar-água (Coutinho, 1997).

Os superplastificantes são polieletrólitos orgânicos, os quais pertencem à categoria de dispersantes poliméricos, podendo englobar:

1. Resinas sulfonadas de:

- a) melamina-formaldeído (também designados por Poli(melaminsulfonatos) – PMS);
- b) naftaleno-formaldeído (também designados por Poli(naftalensulfonatos) - PNS);
- c) Lenhossulfonatos (LS);

2. Policarboxilatos (PC)

De acordo com o seu período de aparecimento no mercado, os superplastificantes podem ser organizados em 3 gerações. Desta forma, LS pertencem à primeira geração; os PMS e PNS constituem a segunda geração, por fim, a terceira geração engloba os PC, também designados por superplastificantes da nova geração (Jolicoeur e Simard, 1998; Ramachandran, *et al.*, 1998).

Lenhossulfonatos (LS)

Os lenhossulfonatos são obtidos nos processos de deslenhificação da madeira com vista à obtenção de pasta de papel. O processo ao sulfito ($M^+HSO_3^-/2M^+SO_3^{2-}$; pH=1,5-5) é o principal fornecedor deste tipo de polímeros.

Os lenhossulfonatos são, normalmente, tratados de forma a reduzir o seu conteúdo em açúcares provenientes da degradação das hemiceluloses, para desta forma diminuir o retardamento da presa (Jolicoeur, 1998).

Os lenhossulfonatos consistem em anéis aromáticos funcionalizados em 2/4 posições, as quais podem ser grupos alcóxido (*e.g.* OCH_3), grupos éter (R-O-R) e grupos hidroxilo, carboxilato/carboxílico e sulfonato/sulfónico. Na Figura 4 estão representados alguns dos grupos funcionais responsáveis pela hidrofilia e hidrofobia deste tipo de materiais. A natureza e as proporções relativas dos grupos hidrofóbicos e hidrofílicos assegurarão as propriedades tensoativas.

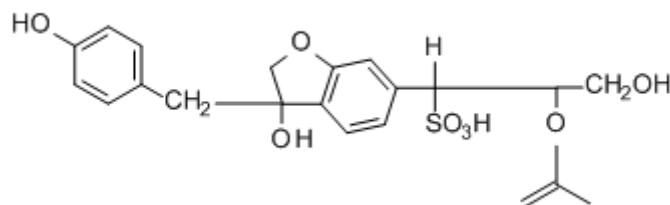


Figura 4 – Representação simplificada de uma unidade constituinte de um lenhossulfonato (Adaptada de Jolicoeur, 1998).

Polímeros Sintéticos Sulfonados (PMS e PNS)

Os superplastificantes sulfonados são o grupo mais importante dos redutores de água e os mais utilizados em todos os tipos de betão. Os PNS foram os primeiros redutores de água sintéticos a serem introduzidos no betão.

Os PNS e PMS têm inúmeros grupos sulfonatos que formam uma camada com carga electrostática negativa à volta das partículas de cimento nas quais o polímero é absorvido. As propriedades dos PNS e PMS estão relacionadas com o processo de polimerização destes produtos. Se o grau de polimerização for baixo, o produto tende a diminuir a tensão superficial da água e a entrada de bolhas de ar, enquanto um elevado grau de polimerização

implica um produto que não afeta a tensão superficial, mas que vai aumentar as propriedades dispersantes. Além do grau de polimerização, outros parâmetros que afetam a eficiência dos PNS e PMS são a natureza da base utilizada para neutralizar o ácido sulfônico, a quantidade residual de sulfatos e a presença de componentes secundários. Os principais componentes secundários dos PNS comercialmente disponíveis são LS, sais inorgânicos e trietanolamina, que atuam como aceleradores (Roncero, 2000). A Figura 5 ilustra duas unidades constituintes, uma referente aos PNS e outra referente aos PMS.

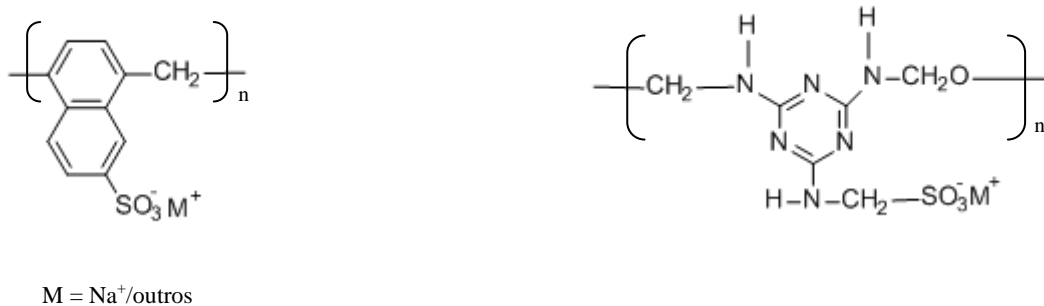


Figura 5 – Unidade de repetição de um PNS (esquerda) e de um PMS (direita) (Adaptado de Bedard, 2005).

Policarboxilatos (PC)

Também estes SP têm uma distribuição de massa molar bastante variada e não é fácil caracterizar a sua estrutura porque os policarboxilatos são obtidos por copolimerização que, devido à diversidade de monómeros empregues, conduzem à obtenção de polímeros integrando um conjunto variado de unidades de repetição. A quantidade de grupos carboxílicos/carboxilatos na cadeia principal define o poder de adsorção e a consistência da argamassa. Os policarboxilatos podem conter numa cadeia lateral unidades derivadas de poliéteres (Ramachandran *et al.*, 1998).

Os polímeros orgânicos com grupos carboxílicos podem também atuar como dispersantes altamente efetivos. Os policarboxilatos, como por exemplo os poliacrilatos, são utilizados como agentes dispersivos nos detergentes e em vários processos industriais de base aquosa. O grupo carboxílico (COOH), sendo um ácido mais fraco que o grupo sulfônico (SO₃H), faz com que a sua ionização ocorra em menor extensão. Os policarboxilatos são complexantes bem mais efetivos de catiões metálicos di e tri valentes do que os polímeros sulfonados, uma propriedade que pode contribuir para a sua funcionalidade (Ramachandran *et al.*, 1998).

Desde os anos 80 que vários polímeros contendo a funcionalidade carboxilato, em particular os poliacrilatos derivados da combinação entre monómeros acrílicos com e sem substituição, têm sido propostos como superplastificantes de betão. A estrutura molecular destes poliacrilatos incorporando diversas unidades acrílicas encontra-se ilustrada na Figura 6. Os grupos R são H ou CH₃ e os grupos M são metais, tais como o Na, K, *etc.*

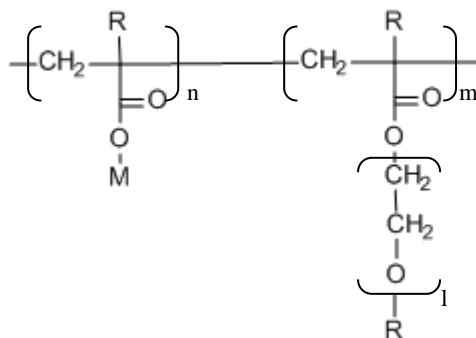


Figura 6 – Estrutura molecular de um PC (Adaptado de Ramachandran *et al.*, 1998).

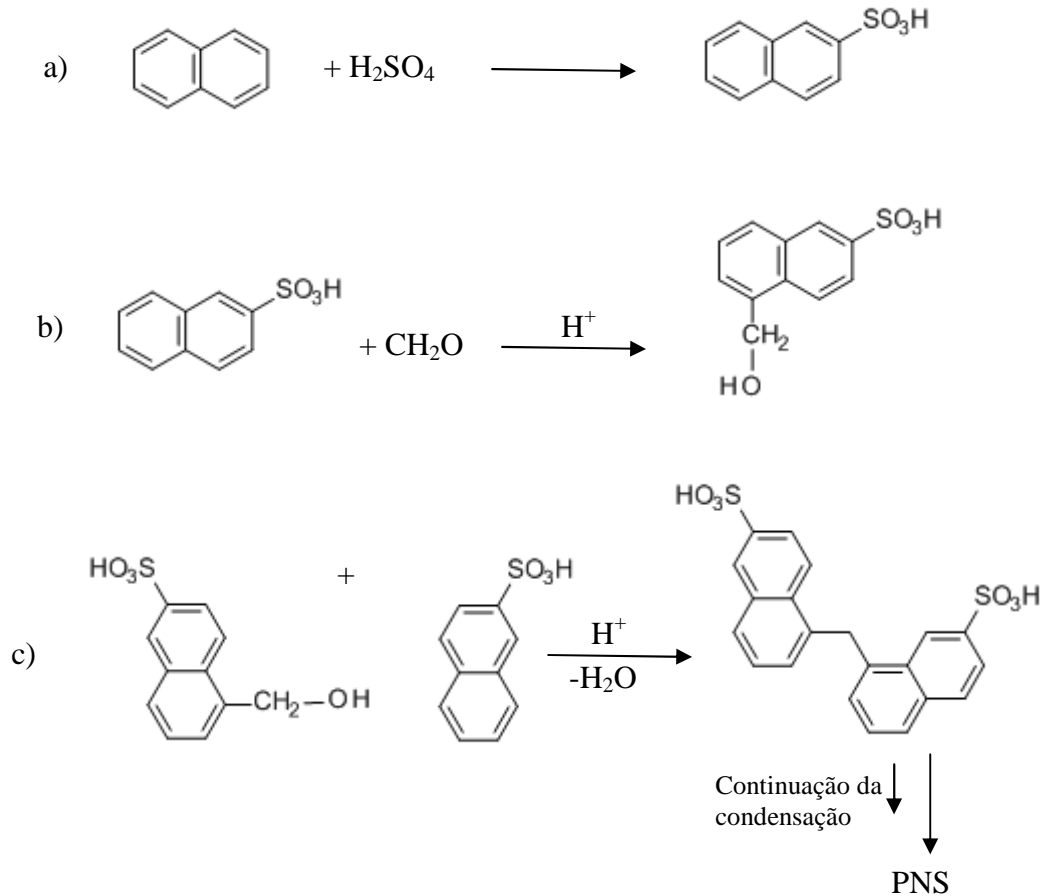
2.2.1.2 Síntese dos Superplastificantes

A síntese dos diferentes tipos de superplastificantes a partir de monómeros adequados envolve fundamentalmente dois tipos de reações de polimerização: condensação e adição, como abaixo se ilustra para os diversos polímeros.

Síntese de PNS

Os PNS são produzidos pela reação de condensação do ácido naftalenossulfónico com o formaldeído. Existem alguns estudos nos quais os polímeros são caracterizados, podendo-se determinar a sua massa molar através, por exemplo, da Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), acoplado a um detetor de índice de refração (Bassioni, 2010).

A síntese dos PNS inicia-se a partir da sulfonação do naftaleno reagindo o naftaleno fundido com ácido sulfúrico concentrado a cerca de 160°C e a 0,3 bar acima da pressão atmosférica durante cerca de 3 horas (Ramachandran *et al.*, 1998; Milstein, 1992) (Esquema 1).



Esquema 1 – Passos iniciais da condensação do ácido β -naftalenossulfônico com formaldeído, originando PNS. (Adaptado de Ramachandran *et al.*, 1998).

As condições de síntese (sulfonação) são selecionadas de forma a obter ácido β -naftalenossulfônico evitando a formação de α -naftalenossulfônicos e produtos dissulfonados. O ácido β -naftalenossulfônico reage então com o formaldeído em ácido sulfúrico concentrado e nas condições experimentais descritas anteriormente. A utilização de uma relação molar de formaldeído: naftalenossulfonato de 1:1 conduz à obtenção de um polímero linear. Após a formação do polímero (forma ácida), o tratamento com base (NaOH ou outra base inorgânica ou orgânica), origina a formação do PNS.

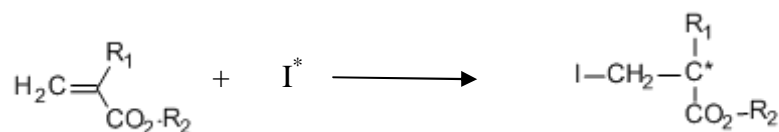
Como a reação de condensação ocorre num meio com excesso de ácido sulfúrico, o produto final contém sais sulfatados, os quais podem ser parcialmente removidos através de um tratamento com cal e posterior filtração do sulfato de cálcio.

Andersen *et al.* (1987) obteve uma massa molar de 15 000 e 19 500 g/mol nos polímeros baseados em naftaleno e melamina. Os PNS são polímeros fortemente hidrofílicos, sendo, conseqüentemente, bastante solúveis em água (Ruckstuhl, 2001).

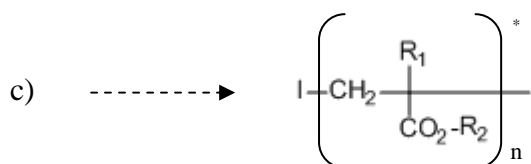
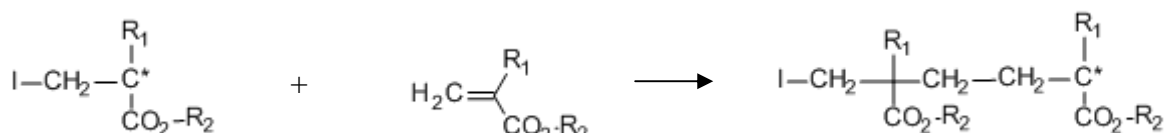
Síntese de Poliacrilatos (PA)

Os poliacrilatos são sintetizados a partir de monómeros acrílicos através de uma polimerização de adição radicalar. Nos copolímeros, são utilizados dois ou mais tipos de unidades monoméricas como matérias primas, por exemplo o ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$), ou ácidos metacrílicos ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$) e ésteres derivados destes monómeros acrílicos. No Esquema 2 é apresentada a síntese de um poliacrilato (PA).

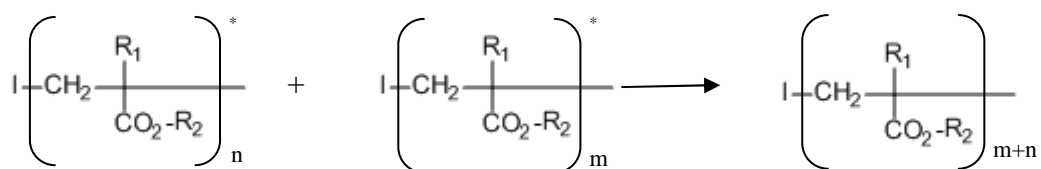
a) Iniciação



b) Propagação



d) Terminação (e.g. por recombinação)



Esquema 2 – Síntese de um poliacrilato; $\text{R}_1=\text{H}$ (ácido/éster acrílico) ou CH_3 (ácido/éster metacrílico) e $\text{R}_2=\text{H}$ ou resíduo alquílico (ésteres) (Adaptado de Ramachandran *et al.*, 1998).

A reação é iniciada por radicais (I^*), provenientes da cisão homolítica de iniciadores tais como peróxido de benzoílo ou o azoisobutironitrilo (AIBN). Os radicais acrílicos formados reagem com um novo monómero acrílico para formar outro radical e assim sucessivamente.

Esta reação em cadeia propaga-se até que os radicais deixem de estar disponíveis por reação com outras espécies radicalares para formar produtos terminais inativos ou por transferência de cadeia. A concentração de iniciadores determina a massa molar média do produto final; uma elevada concentração de locais de nucleação irá resultar em mais polímeros de menor massa molar média. Outro parâmetro que afeta a massa molar média é a temperatura, baixando a primeira com o aumento da temperatura (Ramachandran *et al.*, 1998).

Este tipo de polimerização ocorre aleatoriamente entre os vários monómeros presentes na mistura reacional. Assim, se dois ou mais tipos de monómeros acrílicos (A, B) reagem simultaneamente, o copolímero resultante irá exibir uma sequência ocasional, por exemplo, AABABBAB, *etc.*, a não ser que se verifiquem interações específicas que obriguem a uma sequência regular (ABAB, *etc.*) (Ramachandran *et al.*, 1998).

Os poliacrilatos podem ser sintetizados em solventes orgânicos ou em emulsões aquosas, dependendo do tipo de polímero desejado.

Alonso *et al.* (2011) determinou a massa molar de 4 tipos de PC, as quais variavam entre os 37 000 g/mol e os 189 000 g/mol, utilizando a técnica de GPC descrita na literatura (Palacios, 2003).

Yamada *et al.* (2000) analisou a estrutura de PC contendo cadeias laterais de óxido de polietileno, assim como grupos sulfônico e carboxílico. Os polimetacrilatos foram utilizados como material de partida. A massa molar deste tipo de polímeros situa-se entre os 22 000 e os 99 000 g/mol. A proporção de unidades de repetição contendo a funcionalidade carboxílica e éster é de 1:4.

Os grupos funcionais dos PA são ácidos fracos comparados com os dos PNS, e o grau de polimerização nos poliacrilatos relativamente aos PNS é bastante superior (Ervanne, 2007).

2.2.1.3 Mecanismo de Atuação

A principal ação de um superplastificante é a de provocar a dispersão das partículas finas da mistura, nomeadamente de cimento e de adições minerais, de forma a melhorar a fluidez da pasta (Ohta *et al.*, 1997; Azevedo, 2002). Esta dispersão é conseguida por aumento das forças de repulsão resultantes, principalmente, da adsorção de espécies poliméricas nas superfícies das partículas de cimento, e de adições minerais eventualmente introduzidas.

Devido ao efeito da dispersão, ocorre um aumento da fluidez da mistura cimentícia. O efeito de dispersão é atribuído ao desenvolvimento de cargas electrostáticas negativas nas partículas de cimento. As forças electrostáticas atrativas, que existem entre as partículas de cimento e que causam aglomeração, deverão ser neutralizadas pela adsorção por polímeros aniónicos, assim como os PNS, pela presença de grupos SO_3^- à superfície das partículas de cimento. A dispersão das partículas de cimento deverá estar relacionada com a repulsão electrostática provocada pelos grupos com carga negativa (SO_3^-) situados na cadeia polimérica (Figura 7). O efeito deste fenómeno é o aumento da fluidez e a consequente redução da carência de água na amassadura (Mehta *et al.*, 2006).

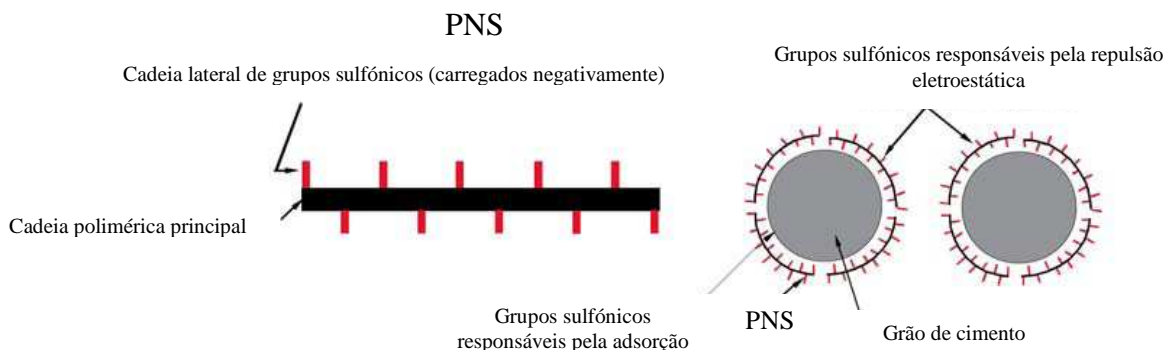


Figura 7 – Representação de um PNS e o efeito de repulsão na dispersão das partículas de cimento (Adaptado de Mehta *et al.*, 1994).

Os PC também atuam por repulsão electrostática, mas não é esse o seu principal mecanismo de ação. O mecanismo de dispersão dos PC deverá estar mais relacionado com um efeito estéreo (produzido pela presença de longas cadeias laterais neutras) do que pela presença de grupos aniónicos carregados negativamente (COO^-), os quais são responsáveis pela adsorção dos polímeros na superfície das partículas de cimento (Figura 8). Por outras palavras, as cadeias do polímero à superfície do cimento irão impedir que as partículas de cimento

floculem e se aglutinem em grandes e irregulares aglomerados, devido ao impedimento estéreo causado pelas cadeias laterais dos SP que criam uma capa de adsorção de grande volume que impede a aproximação das partículas de cimento (Mehta *et al.*, 1994)

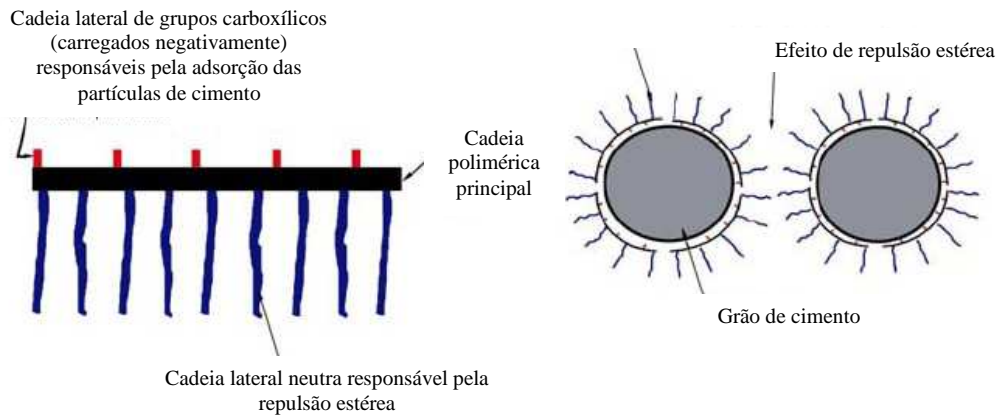


Figura 8 – Representação de um PC e o seu efeito de impedimento estéreo na dispersão das partículas de cimento (Adaptado de Mehta, *et al.*, 1994).

2.3. Cimento Portland

O cimento (ligante hidráulico) é um material inorgânico que, em contacto com a água, produz uma reação exotérmica de cristalização dos produtos hidratados, ganhando assim resistência mecânica e estabilidade mesmo debaixo de água.

A matéria-prima é constituída por uma mistura, em proporções bem determinadas, de calcário (carbonato de cálcio), argila (silicatos de alumínio e ferro) e, eventualmente, outra ou outras substâncias apropriadas ricas em sílica, alumina ou ferro, reduzida a pó muito fino. Seguidamente é sujeito à ação de temperaturas da ordem dos 1450°C (Coutinho, 1997).

No processo de cozedura das matérias-primas (calcário e argila) ocorrem diversas reações químicas, formando-se novos compostos que, ao arrefecerem, aglomeram-se em pedaços com dimensões variáveis (2 mm a 20 mm) designados por clínquer.

A mistura das matérias-primas, calcário e argila é doseada de tal modo que, depois de perder a água e o dióxido de carbono, devido à elevada temperatura atingida no forno, tenha uma composição química dentro dos seguintes limites (Coutinho, 1997):

- ✓ cal (CaO) – 60 a 68%
- ✓ sílica (SiO₂) – 17 a 25%
- ✓ alumina (Al₂O₃) – 2 a 9%
- ✓ óxido de ferro (Fe₂O₃) – 0,5 a 6%

Além destes compostos principais, a matéria prima contém ainda metais alcalinos, magnésio, manganês, titânio, fósforo e, eventualmente, sulfatos:

- ✓ óxido de magnésio (MgO) – 0 a 2%
- ✓ óxido de potássio (K₂O) e óxido de sódio (Na₂O) – 0,5 a 1,5%

Após o arrefecimento, o clínquer é moído juntamente com aditivos, para facilitar a moagem, e sulfato de cálcio (CaSO₄), para regular o tempo de presa. Nesta fase, pode-se juntar à mistura adições (pozolanas, cinzas volantes, escórias de alto forno, etc.) para modificar as propriedades e a tornar mais económica.

O cimento Portland consiste em quatro fases minerais: a fase mais abundante é o silicato tricálcico 3CaO.SiO₂ (C₃S, alite) e o silicato bicálcico 2CaO.SiO₂ (C₂S, belite), sendo as outras fases o aluminato tricálcico Ca₃Al₂O₆ (C₃A, celite) e a alumina ferrato de cálcio Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ (C₄AF, ferrite). O gesso (CaSO₄.2H₂O) é adicionado ao clínquer para regular a reatividade das fases aluminadas. Quando o cimento é misturado com a água, ocorre uma reação de dissolução que gera iões cálcio, hidróxido, silicato e aluminato e iões sulfato na solução intersticial. Inicialmente, os novos hidratos com baixa solubilidade precipitam da fase inicial dissolvida e são estes hidratos que vão modificar a fluidez da pasta, dando origem ao endurecimento do betão (Pourchet, 2006).

Importa referir que as partículas de cimento são muito heterogéneas, como esquematizado na Figura 9. A distribuição das fases silicatos (C₃S/C₂S) e aluminatos (C₃A/C₄AF) são determinadas pelo processo de moagem e pela relativa resistência à fratura de cada um dos minerais (Vikan, 2005). Refere-se também que, de acordo com Coutinho (1988), as composições dos minerais são muito influenciadas pela natureza da matéria-prima, pelas condições de cozedura e de arrefecimento.

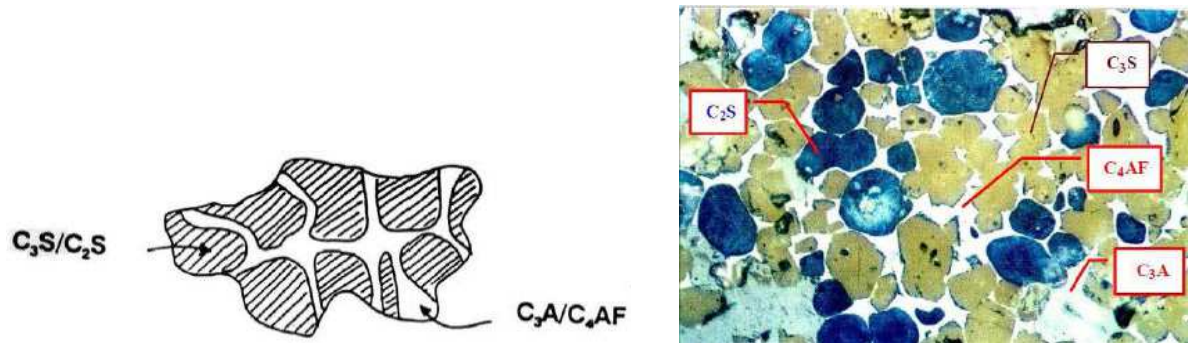


Figura 9 – Ilustração da natureza heterogênea de um grão de cimento: à esquerda sob a forma esquemática (Vikan, 2005) e à direita através de uma imagem obtida por micrografia ótica do clínquer do cimento Portland (não hidratado), com uma ampliação de 100 vezes (Donald *et al.*, 1998).

Neste momento torna-se importante perceber a influência dos adjuvantes nos constituintes dos cimentos através dos processos de interação cimento/adjuvante, os quais estão relacionados com a robustez e com a compatibilidade entre estes dois materiais.

2.4. Interações e Compatibilidade Cimento/Superplastificante

A compatibilidade entre os cimentos e os superplastificantes é um aspeto de considerável importância, em particular em sistemas cimentícios com razão A/C baixa. A fraca compatibilidade entre cimentos e superplastificantes manifesta-se por uma perda prematura de trabalhabilidade. Este fator está relacionado com a maior ou menor rapidez na perda de fluidez que ocorrem em algumas combinações entre cimento e superplastificante, enquanto noutros casos consegue-se manter uma elevada fluidez durante os primeiros 60 a 90 minutos após o contato entre o cimento e a água, sem sinal de segregação ou exsudação. No primeiro caso, diz-se que o cimento e o SP são incompatíveis, enquanto no segundo caso diz-se que eles são compatíveis (Vieira, 2008).

Apesar de existirem uma série de fatores que contribuem para uma adequada compatibilidade como sejam, a finura do cimento e a sua composição, assim como as propriedades dos superplastificantes, existem ainda um certo número de fatores a ter em conta:

- ✓ os cimentos são minerais multifásicos com composições variadas;
- ✓ os superplastificantes são misturas que contêm na sua composição várias espécies;
- ✓ existem muitas possibilidades nas quais as moléculas de superplastificantes podem interagir com as diferentes fases do cimento (como já se referiu anteriormente).

A Figura 10 ilustra a complexidade das interações cimento/superplastificante. Os diversos componentes constituintes do clínquer interagem com o sulfato de cálcio e simultaneamente interagem com os diversos componentes da solução dos superplastificantes. É de salientar que o sulfato de cálcio e a solução de superplastificante também podem estar envolvidos em interações específicas (Ramachandran *et al.*, 1998). O resultado detalhado de todas as interações físicas e químicas envolvidas neste complexo sistema heterogéneo não são suscetíveis de serem previstos em termos absolutos. Contudo, uma razoável compreensão do processo de hidratação do cimento e do mecanismo de atuação dos superplastificantes discutidos nesta secção e na secção 2.2.1.3, respetivamente, fornecem uma base para explicar as tendências gerais observadas.

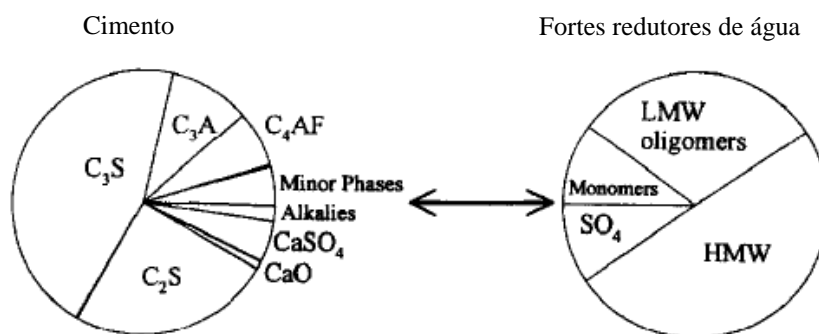


Figura 10 – Representação esquemática da interação entre um cimento (sistema mineral multi-fásico) e superplastificantes fortes redutores de água (de baixa massa molar (LMW) e de elevada massa molar (HMW)) (Jolicoeur, 1998).

As partículas de cimento Portland quando entram em contacto com a água, que tem moléculas polares, apresentam forte tendência à floculação. Uma certa quantidade de água fica aprisionada entre os grãos de cimento, reduzindo a disponibilidade de água e a lubrificação da mistura. Estes fenómenos aumentam a viscosidade da mistura e também reduzem a área específica dos grãos de cimento disponível para as reações de hidratação. A figura seguinte (Figura 11) mostra o efeito de desfloculação dos grãos de cimento.

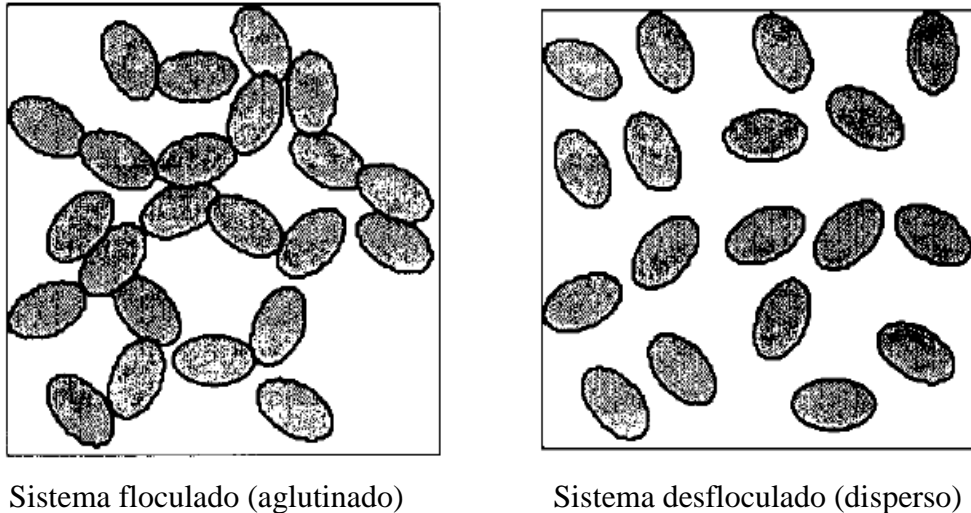


Figura 11 – Efeito da desfloculação dos grãos de cimento (AITCIN *et al.*, 1994).

Flatt (2004) definiu que a incompatibilidade cimento/SP ainda permanece imprevisível. No entanto, referiu que seria possível que os mecanismos associados a essas incompatibilidades poderiam depender da natureza do SP. No caso dos PNS estas causas poderiam estar relacionadas com as reações ocorridas com as fases aluminato no processo de hidratação. No caso dos copolímeros, foi sugerido que a concentração de sulfatos dissolvidos poderia ser crucial. Desta forma, o autor interpretou o que observou como uma competição entre os sulfatos e os polímeros pelos locais de adsorção.

2.4.1 Calor de hidratação

A reação do cimento com a água é um processo exotérmico. O calor libertado neste processo varia com o tempo, dependendo da temperatura, da razão A/C, do tamanho da partícula de cimento e da sua composição. A maior parte do calor libertado na hidratação do cimento ocorre nos primeiros dias.

A hidratação do cimento é o conjunto de reações químicas que se produzem do contacto deste sólido com a água, formando hidratos que se organizam numa estrutura resistente. Os compostos anidros principais do cimento (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) reagem com a água e rapidamente a fase líquida se satura em diferentes espécies iónicas (Platel, 2005). A medição da evolução do calor dá-nos informação da razão de hidratação do cimento na presença de superplastificantes.

Os vários processos físico-químicos associados à hidratação do cimento na presença de SP serão descritos seguidamente (Griesser, 2002). Os efeitos descritos para o caso do PNS, poderão ser aplicados a outros tipos de redutores de água, com as diferenças intrínsecas devidas à composição química e à sua reatividade. O tamanho relativo entre os monómeros constituintes dos SP e as partículas de cimento torna-se bastante relevante no sistema cimentício, uma vez que o diâmetro médio das partículas de cimento é, tipicamente, de 10 μm , enquanto o tamanho dos monómeros de SP é da ordem de alguns nanómetros (Chandra, 2002).

Na primeira etapa da reação de hidratação do cimento (0 a 15 min), o PNS pode ser adsorvido em multicamadas, resultando num controlo eficiente do início da reação de hidratação e das propriedades reológicas, pela combinação dos possíveis mecanismos (Griesser, 2002):

- ✓ os PNS adsorvidos podem induzir interações repulsivas electrostáticas entre as partículas vizinhas, aumentando a dispersão e a fluidificação;
- ✓ através dos seus grupos SO_3^- , os PNS (em particular os de baixa massa molar) podem adsorver mais especificamente na hidratação das fases aluminato, competindo com os iões SO_4^{2-} pelos locais reativos;
- ✓ os PNS adsorvidos à superfície podem provocar a inibição do crescimento dos produtos de hidratação, enquanto aqueles que permanecem na solução intersticial podem inibir a nucleação homogénea dos produtos de hidratação.

Resumindo, uma quantidade substancial do adjuvante é imediatamente consumida pelos C_3A e C_4AF . Só depois é que o adjuvante restante é adsorvido pelos C_3S e pelos C_2S , que são os componentes maioritários do cimento.

Referencie-se que a quantidade de adjuvante disponível para os C_3S e C_2S é condicionada pela quantidade absorvida pelos C_3A e C_4AF , e será tanto menor quanto maior for a quantidade de C_3A e C_4AF . Isto conduz a que cimentos com elevada quantidade de C_3A e C_4AF tenham uma adsorção de adjuvante não uniforme e uma má ação dispersante do adjuvante. O produto de hidratação dos C_3A e C_4AF bloqueia as partículas de cimento reduzindo assim a trabalhabilidade (Nawa *et al.*, 1998).

Durante a segunda etapa (período de indução) ocorrem reações contínuas entre os PNS e os produtos de hidratação das diferentes fases minerais (Griesser, 2002):

- ✓ concentrações relativamente baixas de PNS em solução inibem a nucleação e o crescimento das fases hidratadas, assim como as interações entre essas duas fases;
- ✓ surgem produtos de hidratação modificados, incorporando o PNS (intercalação);
- ✓ os PNS reduzem a produção de hidratos e mantendo as forças repulsivas entre as partículas vizinhas, assegurando a fluidez da pasta.

A influência do PNS na terceira etapa (aceleração) da hidratação do cimento é indireta e mais difícil de generalizar. Para o PNS, no fim do período de indução, existem muito poucas moléculas livres e o processo de hidratação não sofre alteração, uma vez que o SP foi totalmente consumido. No entanto, podem ocorrer alguns efeitos secundários, tais como (Griesser, 2002):

- ✓ o período de indução pode ser mais extenso, as fases hidratadas podem sofrer uma transformação parcial, e ver a sua reatividade alterada;
- ✓ durante a transformação dos produtos de hidratação durante o período de aceleração, os PNS podem ser libertados para a solução.

Têm sido efetuados estudos sobre a interação dos diferentes grupos funcionais com as fases minerais dos sistemas cimentícios. Mesmo com a utilização de polímeros considerados “simples”, como sejam os PNS, este estudo tem-se tornado difícil devido à complexidade dos fenómenos envolvidos (Chandra, 2002; Jolicoeur, 1998; Plank, 2008).

Zingg *et al.* (2009) estudou o efeito da adição de PC no processo de hidratação de cimentos Portland e observou que a presença de PC pode produzir um efeito de retardamento no início do período de aceleração das pastas de cimento. Verificou, também, que quanto maior a densidade de carga e a dosagem do PC, maior o retardamento.

2.5. Reologia das Pastas Cimentícias

O termo reologia foi introduzido em 1920 por Eugene Bingham, tendo a etimologia da palavra “reologia” origem nos vocábulos gregos “rheos” (fluir) e “logos” (ciência ou estudo). Assim, reologia pode ser definida como a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria, descrevendo as relações entre força, deformação e tempo (Tattersall, 1983; Barnes *et al.*, 1989).

O conhecimento das propriedades reológicas dos betões é de maior importância para a indústria da construção, uma vez que é no estado fresco do betão que são efetuadas a grande maioria das operações, tais como a amassadura, o transporte, a colocação, a compactação e o acabamento. Estas operações, dependentes do comportamento reológico dos betões, da sua trabalhabilidade, influenciam a qualidade das obras por interferirem em parâmetros fundamentais, tais como: a facilidade de colocação em obra, a compactação, a durabilidade, o desenvolvimento das resistências mecânicas, a estanquidade, *etc.* De acordo com Banfill (2003), é pouco provável que um betão com más características no estado fresco consiga alcançar as características desejáveis no estado endurecido. A importância deste aspeto conduziu ao desenvolvimento de vários métodos, utilizados para aferir as características reológicas das misturas.

De acordo com Ferraris (2001), as adições podem afetar as propriedades reológicas da pasta de cimento sem alterar a composição ou o comportamento dos agregados. Por isso, é razoável selecionar adições químicas apenas através da realização de ensaios nas pastas de cimento. Idealmente, os resultados deverão estar relacionados com a trabalhabilidade do betão. Infelizmente, a relação entre a reologia das pastas de cimento e a reologia do betão nunca foi completamente estabelecida, uma vez que ainda permanece a dúvida sobre a contribuição dos agregados, os quais não são contemplados nos estudos em pastas cimentícias.

A trabalhabilidade é uma propriedade do betão fresco, argamassa ou pasta que determina em parte a homogeneidade, permitindo que o betão possa ser misturado, colocado, consolidado e acabado. Está muitas vezes associada no que diz respeito à capacidade do betão para ser transportado, bombeado e colocado, para fluir e segregar, para obter uma boa consistência e estabilidade. Apesar destes termos serem subjetivos, eles são largamente utilizados na indústria do betão. A trabalhabilidade de uma mistura cimentícia é afetada pela proporção da mistura (cimento, água, agregado), das propriedades físicas e químicas do cimento, das

propriedades físicas do agregado (tamanho da partícula, forma, adsorção de água, textura da superfície), da presença, quantidade e modo de introdução de adjuvantes e do tempo de hidratação (Vieira, 2008).

Os superplastificantes são adequados para promover a elevada trabalhabilidade do betão com razões A/C baixas. No entanto, esta trabalhabilidade perde-se, por vezes, após a primeira hora de contato entre o cimento e a água. Surgem, então problemas de compatibilidade como sejam as variações não expectáveis na fluidez ou a ocorrência de segregação, podendo ter um efeito negativo nas propriedades mecânicas e na durabilidade do betão (Bedard, 2005). A compatibilidade pode ser considerada como a capacidade das misturas cimento/superplastificante preservarem as suas características reológicas ao longo do tempo (Custódio et al, 2012). Existe um outro fator importante caracterizador da reologia: a tensão limite de escoamento.

A tensão limite de escoamento, também designada por tensão de cedência ou limite de escoamento, pode ser interpretada fisicamente como a tensão que é necessário ultrapassar para que se inicie o escoamento. Para um fluido, o limite de escoamento corresponde ao ponto de intersecção do diagrama tensão de corte-gradiente de velocidade com o eixo correspondente à tensão de corte e a viscosidade representa o declive do mesmo diagrama. Se um fluido apresentar uma dependência linear entre as duas grandezas referidas, é designado como fluido de Bingham (Azevedo, 2002; Tattersall, 1983) (Figura 12).

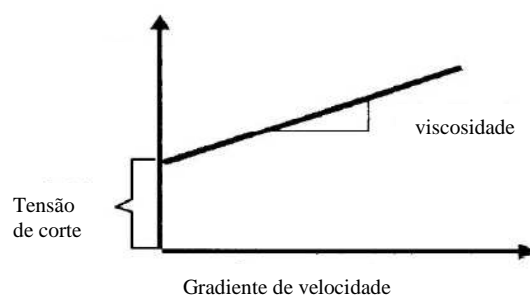


Figura 12 – Fluido de Bingham (Adaptado de Ferraris, 1999).

Assim, o comportamento reológico de pastas, argamassas e betões pode ser avaliado através da determinação de, pelo menos, dois parâmetros, ambos com significado físico: o limite de escoamento e a viscosidade. Apesar da existência de metodologias experimentais que permitem quantificar o limite de escoamento e a viscosidade, a sua utilização não se encontra generalizada devido à dificuldade de as implementar em obra e aos custos associados,

significativamente superiores aos dos ensaios correntes. Assim, torna-se necessário ensaiar em laboratório todos os parâmetros que podem alterar o comportamento reológico das pastas cimentícias e identificar quais os indicadores que melhoram a compatibilidade e robustez, para as aplicar, posteriormente, em obra.

Seguidamente, serão descritos e caracterizados alguns dos ensaios para avaliar a trabalhabilidade das pastas, argamassas e betões, como sejam o escoamento (fator associado à viscosidade) e o espalhamento (fator associado à tensão de cedência).

2.5.1 Escoamento

Um dos métodos para determinar a trabalhabilidade é o ensaio de escoamento. Quando se adiciona um superplastificante a uma pasta de cimento, poderá ocorrer uma diminuição na viscosidade assim como outras alterações nos parâmetros reológicos. As propriedades reológicas dependem da razão A/C, do tipo de cimento, da presença de adjuvantes, da área superficial específica do cimento, do procedimento de mistura, do tempo após a mistura e da temperatura de hidratação.

Na trabalhabilidade de uma pasta de cimento estão incluídas propriedades, tais como a consistência, espalhamento, mobilidade, compatibilidade e acabamento. Este método requiere um cone truncado com as seguintes dimensões: altura – 305 mm, diâmetro de topo – 102 mm e diâmetro de colo – 203 mm.

Quando se estuda o comportamento reológico de um SP utilizando-se um cone de Marsh, existe uma dosagem crítica a partir da qual qualquer incremento adicional de SP não vai aumentar a fluidez da pasta de cimento e o escoamento inicial do betão. Este ponto é designado por ponto de saturação e a dosagem de SP neste ponto é denominada de dosagem de saturação (Vieira, 2008).

No estudo da evolução do tempo de fluxo através de um cone de Marsh em função da dosagem do SP, alguns cimentos não apresentam qualquer diferença entre o tempo de fluxo aos 5 minutos e aos 60 minutos após o contato entre o cimento e a água, enquanto para outros cimentos o tempo de fluxo aumenta bastante mesmo quando são utilizadas elevadas dosagens de SP.

Em alguns casos, o aumento da dosagem de PNS além do ponto de saturação permite ao betão manter um elevado espalhamento durante um longo período de tempo, enquanto noutros casos qualquer aumento da dosagem de PNS depois do ponto de saturação origina segregação e exsudação. No primeiro caso, a combinação do cimento com o PNS diz-se “robusta”, enquanto no segundo caso a combinação é descrita como “não-robusta” (Aitcin *et al.*, 1994).

2.5.2 Espalhamento em pastas

Com este ensaio pretende-se aferir a capacidade de deformação das pastas em função da dosagem de superplastificante e do tipo de material ligante.

O ensaio de espalhamento em pastas é efetuado tendo por base a utilização de um molde tronco cónico semelhante ao apresentado na Figura 13, que é colocado sobre uma placa de vidro onde é cheio de pasta e retirado. Deixa-se a pasta espalhar durante 60s e os diâmetros finais da argamassa são medidos em duas direções perpendiculares. Os 60s são o tempo necessário para que a deformação da pasta estabilize, ou seja, não haja aumento do diâmetro.

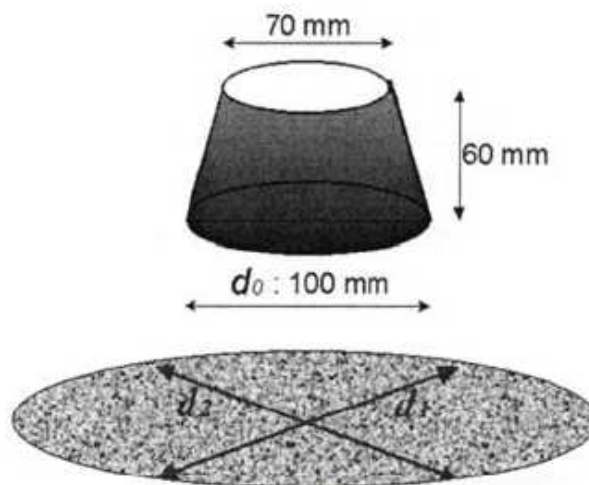


Figura 13 – Molde tronco cónico do ensaio de espalhamento (Vieira, 2008).

O ensaio de espalhamento permite determinar o índice Γ_m para a avaliação da deformabilidade. O índice Γ_m é utilizado como grandeza indicadora da capacidade de deformação da pasta, e quanto maior for maior será a deformabilidade da pasta. O parâmetro Γ_m é definido da seguinte forma:

$$\Gamma_m = \frac{d_1 \times d_2}{d_0^2} - 1 \quad (1)$$

Sendo: d_1 e d_2 os diâmetros medidos após ensaio e d_0 o diâmetro inferior do molde tronco cônico.

2.6. Métodos de Caracterização de Superplastificantes

Existem poucos estudos sobre a caracterização estrutural deste tipo de polímeros. Muitos estudos analíticos têm-se concentrado na análise de PNS (Jolicoeur, 1998; Santos *et al.*, 2009), no entanto os PA, sendo novos materiais usados nesta área, os estudos acerca deles só se iniciaram relativamente há pouco tempo (Ho, 2011; Plank, 2008).

Tal como já foi mencionado anteriormente, o desempenho dos superplastificantes em sistemas cimentícios depende da finura e composição do cimento, do modo de introdução na mistura, assim como da composição química do superplastificante. O comportamento de um superplastificante num sistema cimentício depende da sua composição química, funcionalidade, massa molar e distribuição molecular no polímero, da densidade de carga aniônica e da presença ou ausência de produtos secundários na mistura plastificante (Wallevik, 2003).

Em seguida será efetuada uma breve descrição acerca dos vários métodos e técnicas de determinação destas propriedades.

2.6.1 Caracterização Geral

Os superplastificantes são comercializados, normalmente, sob a forma de soluções aquosas concentradas ou como sólidos em pó. Várias propriedades físico-químicas podem ser facilmente determinadas, como sejam, a cor, o teor de sólidos, o pH, a tensão superficial, a viscosidade e a condutividade elétrica. Estas propriedades podem fornecer informações acerca da natureza química de um dado produto. Por exemplo, os PNS têm normalmente uma coloração escura, enquanto os PEC possuem uma cor mais clara. Para várias amostras da mesma família de superplastificantes, por exemplo, PNS de sódio para um dado valor de teor de sólidos, ter uma elevada viscosidade pode refletir uma elevada massa molar (Palacios, 2003). Uma elevada condutividade elétrica pode ser atribuída a um alto teor de eletrólitos (grupos sulfonato e carboxilato, respetivamente nos PNS e PEC).

A caracterização geral de um superplastificante baseia-se na Norma NP EN 934-2: 2009, na qual se encontram os requisitos que um adjuvante deve satisfazer em termos de

homogeneidade, cor, componente efetivo (*via* espectro de IV), massa volúmica, resíduo seco, pH, cloretos solúveis em água (Cl⁻) e teor de álcalis (Na₂O equivalente), entre outros.

A presença de espécies iónicas num superplastificante pode dar informações relevantes acerca da funcionalidade do polímero e da presença de produtos secundários eletrolíticos. Na análise de aniões, a cromatografia iónica aplicada a soluções aquosas diluídas permite a determinação qualitativa e quantitativa de várias espécies: Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, *etc.*. Os métodos potenciométricos podem também ser utilizados na determinação de cloretos presentes nas soluções dos superplastificantes. A identificação e quantificação de metais podem ser determinadas diretamente por Espectroscopia de Absorção Atómica (AA) ou Espectroscopia de Emissão Atómica por Plasma Induzido Acoplado (AES-ICP).

2.6.2 Densidade de Carga Aniónica

Os superplastificantes PEC são usualmente utilizados para dispersar as partículas de cimento nos betões e nas argamassas. São polímeros que consistem, como já foi referido anteriormente, numa cadeia principal carregada negativamente com grupos carboxilato e com cadeias laterais compostas por unidades de polioxietileno.

A densidade de carga aniónica de um PC determina as interações electrostáticas com o cimento. Assim, este parâmetro representa um fator importante que influencia a sua adsorção e, conseqüentemente, o seu poder dispersivo. Para PC com a mesma massa molar, as que possuem uma maior densidade de carga aniónica deverão ter uma maior capacidade de adsorção antes de atingir o ponto de saturação (Plank, 2009).

Em Shmidt (2009), a força dispersiva dos PC foi correlacionada com a sua densidade de carga aniónica. Esta aproximação ignora, por exemplo, a elevada concentração de iões cálcio presentes na água dos poros, os quais podem afetar significativamente a carga aniónica dos PC. Adicionalmente, a adsorção dos PC é influenciada por variações entrópicas associadas à imobilização das macromoléculas adsorvidas à superfície do ligante e pela libertação simultânea de um grande número de moléculas de água e de iões para a água dos poros, as quais são substituídas à superfície pelo PC (Plank, 2009).

Assim, a adsorção dos PC poderá ser descrita, geralmente, como um processo de troca o qual energeticamente é determinado pela variação entálpica e entrópica do sistema. A adsorção ocorrerá se a energia livre de Gibbs resultante for negativa. A contribuição entálpica é

determinada pelas forças de atração electrostática entre o PC e a superfície do cimento, enquanto a alteração da entropia depende da massa molar do PC e do número de moléculas de água e de iões desadsorvidos da superfície (Plank, 2009).

Para conhecer profundamente as forças electrostáticas entre os PC e a superfície do cimento, é necessário obter dados experimentais da densidade de carga aniónica do PC na água dos poros. Para tal, existe uma técnica estudada por Plank (2009) onde a densidade de carga aniónica pode ser determinada experimentalmente por titulação com um polielectrólito catiónico (Figura 14). Este método permite investigar a influência do pH e dos iões cálcio na carga aniónica dos superplastificantes.

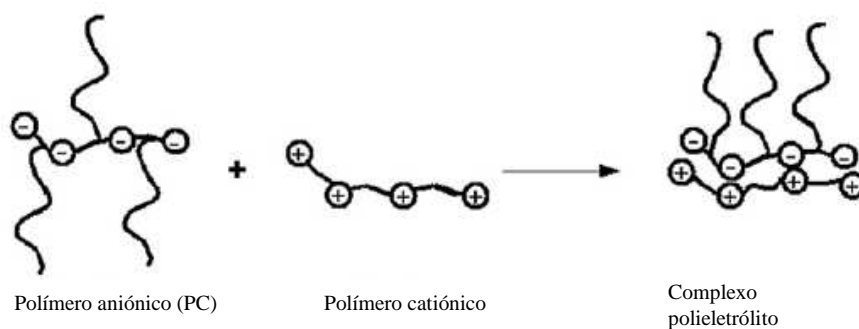


Figura 14 – Princípio da neutralização de carga durante a titulação de um PC com um polielectrólito catiónico (cloreto de poli(dialil-dimetilamónio) (Plank, 2009).

Os PC podem formar complexos com cálcio com várias composições. A capacidade do PC para se ligar ao cálcio depende do número de grupos carboxilato existentes no polímero e da sua disposição estereoquímica ao longo da cadeia polimérica. Os polímeros com poucos grupos carboxilato mostram uma maior redução da carga aniónica do que os PC com elevado número de grupos carboxilato, o que pode ser devido à acessibilidade aos grupos funcionais carboxilato (COO^-).

Podem existir dois tipos de coordenação dos carboxilatos com os iões Ca^{2+} : uma monodentada, na qual os iões Ca^{2+} coordenam-se apenas com um átomo de oxigénio dos grupos -COO^- ; ou bidentada, na qual o ião Ca^{2+} está ligado aos dois átomos de oxigénio do grupo -COO^- . Estes dois tipos de coordenação estão ilustrados na Figura 15.



Figura 15 – Esquema dos dois tipos de coordenação entre os íons Ca^{2+} e os íons -COO^- : ligação monodentada (esquerda) e ligação bidentada (direita) (Plank, 2009).

No complexo Ca^{2+} -PC de coordenação monodentada com 4 grupos -COO^- , a carga resultante do complexo é de -2. Nos complexos de coordenação bidentada a carga resultante do complexo é zero (Figura 16).

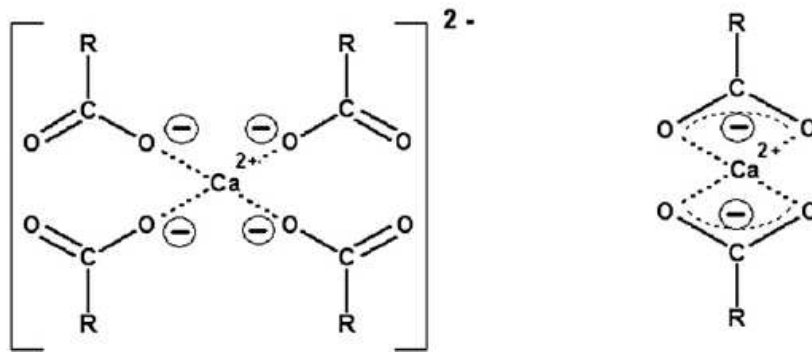


Figura 16 – Efeito do tipo de coordenação nos complexos Ca^{2+} - carboxilato na sua carga elétrica (Plank, 2009).

Assim, o tipo de coordenação também tem impacto na interação entre o cálcio e o PC. Na ligação monodentada dos íons cálcio, o número de coordenação do Ca^{2+} é de 6, enquanto nos complexos com ligação bidentada este número pode ser 7 ou 8 (Plank, 2009).

Em PC com cadeias laterais curtas com grupos -COO^- adjacentes, o Ca^{2+} parece ter preferência pelas ligações monodentais (Figura 17). Devido à grande quantidade de grupos -COO^- coordenados, a carga do complexo Ca^{2+} -PC resultante permanece negativa e a diminuição da carga aniônica devido à interação dos íons Ca^{2+} não é tão significativa.

Em PC com cadeias laterais longas, a acessibilidade aos grupos -COO^- é restringida estereoquimicamente. Assim, e por razões estéreas, o cálcio liga-se aos grupos carboxilato de modo bidentado (Figura 17). Consequentemente, a quantidade de ligações Ca^{2+} - COO^- é consideravelmente maior e a redução da densidade de carga aniônica é muito maior.

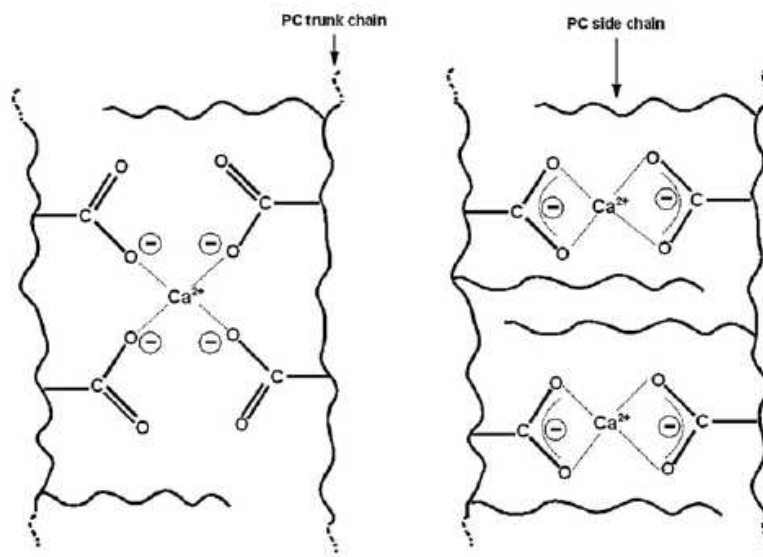


Figura 17 – Esquema ilustrativo da complexação monodentada do Ca^{2+} por duas cadeias curtas (esquerda) e complexação bidentada do Ca^{2+} por duas cadeias longas (direita) (Plank, 2009).

A caracterização química de um superplastificante também requer a identificação dos grupos funcionais constituintes dos polímeros e que podem explicar o seu comportamento em sistemas cimentícios.

2.6.3 Espectroscopia de IV

O espectro de IV de um superplastificante fornece importantes informações acerca das diferentes classes de compostos, tornando-se numa ferramenta útil na verificação da conformidade e da consistência dos adjuvantes.

A informação acerca da natureza das ligações e dos grupos funcionais de um dado composto pode ser determinada pelo espectro de IV.

Çaykara (1999), de modo a evidenciar a fotodegradação de poli(metilmetacrilatos) (PMMA) e de copolímeros utilizou como método o IV. Com o objetivo de identificar os grupos funcionais, Eberhardt *et al.* (2005) usou o IV após efetuar a síntese de polímeros pentafluorofenil(metacrilatos), e verificou que o grupo carbonilo do poliéster apresentava uma banda na gama dos $1730\text{-}1830\text{ cm}^{-1}$.

Yilmaz *et al.* (1993) utilizou o IV no estudo da composição dos PNS. As bandas de absorção a 1200 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} e 1520 cm^{-1} foram identificadas como as possíveis bandas

características dos PNS. Mannonen (1996) utilizou a espectroscopia de IV na análise da composição de SP em pastas de cimento.

Plank (2006) descreveu a síntese e a caracterização dos materiais compósitos baseados em hidróxidos formados por uma dupla camada de cálcio e alumínio (Ca-Al-LDH), intercalados com PC. Os PC, os quais podem possuir uma estrutura combinada, como se pode verificar na Figura 18, podendo conter na sua cadeia lateral óxidos de polietileno com diferentes comprimentos. Esta cadeia pode ficar intercalada nas camadas catiónicas de Ca-Al-OH quando o aluminato tricálcico é reidratado na presença dos polímeros PC.

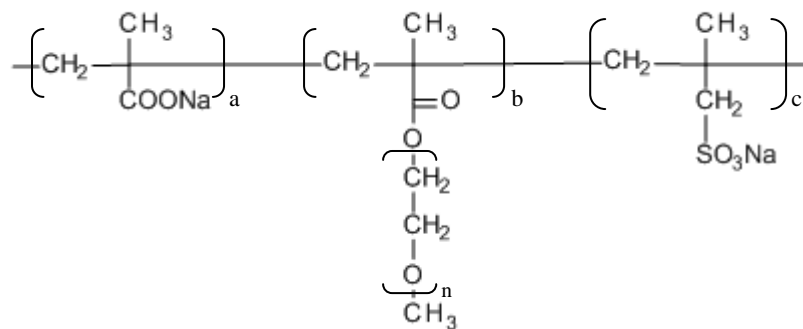


Figura 18 – Exemplo da estrutura do PC estudado por Plank (Plank, 2006).

Nas amostras estudadas por Plank (2006), as bandas situadas a 3600 cm^{-1} representavam a vibração dos grupos OH das camadas inorgânicas e da água intercalada. No espectro da camada organo-LDH observou bandas de vibração fortes associadas à extensão dos grupos carboxilatos a cerca de $1560\text{-}1455 \text{ cm}^{-1}$. As vibrações do C-O-C a cerca de 2790 e 1100 cm^{-1} , são também característicos dos PC-LDH intercalados.

Um espectro de IV (Figura 19) mostra as absorções de energia radiante por parte da amostra (expresso em Absorvância ou Transmitância) as quais aparecem como banda a determinadas frequências (ou número de onda) características de um dado grupo funcional.

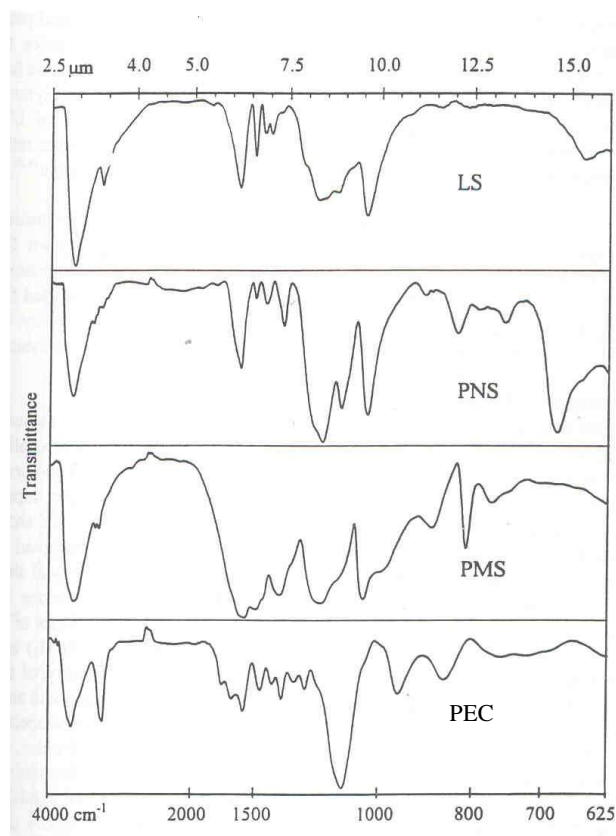


Figura 19 – Espectros de IV de vários superplastificantes: Lenhossulfonatos (LS), poli(naftalenossulfonatos) (PNS), poli(melaminossulfonatos) (PMS) e poli(éterescarboxílicos) (PEC); condições: \approx 1% de SP sólido disperso em KBr (Ramachandran et al, 1998)).

2.6.3.1 Bandas de Absorção Características do IV dos SP

A presente secção tem como objetivo fazer uma pequena introdução às gamas de absorção de grupos característicos e a sua relação com a estrutura molecular. Os grupos característicos aqui apresentados são, obviamente, os grupos característicos dos espectros de IV dos superplastificantes (PNS e PC) que identificam a natureza química do tipo de SP. Deste modo, serão aqui abordados o grupo carbonilo de ésteres (C=O), o grupo carboxilato (COO⁻) e carboxílico (COOH), o grupo éter (C-O-C), o grupo sulfonato (SO₃⁻), OH e aromáticos. Os números de onda apresentados para cada grupo são baseados na literatura (Silverstein, 2005; Bellamy, 1975).

Vibração do grupo carbonilo de ésteres (C=O)

A vibração do grupo carbonilo (C=O) dos ésteres ocorre a frequências elevadas (baixo comprimento de onda). A força da ligação do carbonilo é aumentada pela natureza da atração eletrónica do átomo de oxigénio adjacente (efeito indutivo).

A banda de absorção do grupo C=O dos ésteres alifáticos saturados ocorre na região dos 1750-1730 cm^{-1} . Çaykara (1999) identificou em IV o espectro que atribuiu ao grupo C=O (vibração de extensão) a 1735 cm^{-1} em PMMA, enquanto Eberhardt *et al.* (2005) identificou o grupo carbonilo do poliéster no intervalo entre 1730-1830 cm^{-1} .

Vibração do grupo carboxilato (COO⁻) e carboxílico (COOH)

O ácido carboxílico possui um centro de simetria; apenas a vibração de extensão da ligação assimétrica C=O absorve na região do IV. A ligação ao hidrogénio e a correspondente ressonância enfraquecem a ligação C=O, resultando numa absorção a frequências mais baixas que o monómero. Assim, o grupo C=O em ácidos alifáticos saturados dimerizados absorve na região dos 1720-1706 cm^{-1} (Silverstein, 2005). Polacco *et al.* (2000), utilizou a espectroscopia de IV para verificar a degradação de complexos de ácidos poli(metacrílicos) e identificou uma banda $\nu\text{C=O}=1722 \text{ cm}^{-1}$ como sendo de grupos -COOH.

A ionização do ácido carboxílico (COOH) dá origem ao grupo COO⁻, sendo a carga deslocalizada pelos 3 átomos envolvidos. Assim, este grupo carboxilato possui duas ligações muito fortes entre C=O e C-O, dando origem a duas bandas: uma forte banda assimétrica na região dos 1650-1550 cm^{-1} e outra mais fraca perto dos 1400 cm^{-1} . A conversão do ácido carboxílico num sal pode servir de confirmação da estrutura ácida (Silverstein, 2005).

Vibração do grupo éter (C-O-C)

A resposta característica dos éteres em termos de espectro de IV está associada à vibração do grupo C-O-C. Como as vibrações envolvendo átomos de oxigénio resultam numa maior alteração do momento dipolar do que as vibrações envolvendo átomos de carbono, é expectável que estas bandas sejam bastante intensas.

No caso de espectros de éteres alquilo, a absorção mais característica situa-se na região entre 1150-1060 cm^{-1} (Bellamy, 1975), devido à sua banda assimétrica; esta banda ocorre normalmente a 1125 cm^{-1} . Nos éteres isopropílicos observa-se uma estrutura em tripleto na região 1170-1114 cm^{-1} , ocorrendo a banda principal aos 1114 cm^{-1} . Os éteres arilo possuem uma banda assimétrica a 1275-1200 cm^{-1} (Silverstein, 2005).

Vibração do grupo sulfonato (SO₃⁻)

Dos anos 50 até aos anos 70, existiam poucos dados acerca da localização das bandas de absorção dos ácidos sulfônicos aromáticos e os seus sais (Bellamy, 1975). Detoni e Hadzi (1957) determinaram os números de onda de 1350-1340 e 1165-1150 cm⁻¹ para o caso dos ácidos sulfônicos e de 1192-1175 e 1063-1053 cm⁻¹ no caso dos sais de sulfonato de sódio.

Santos *et al.* (2009) identificaram bandas de absorção de grupos SO₃⁻ a cerca de 1230, 1190, 1130 e 1040 cm⁻¹ em resinas naftalenossulfonadas aquando da determinação das suas propriedades estruturais e térmicas.

O grupo sulfonato é suscetível ao estabelecimento de pontes de hidrogénio, arrastando a banda característica para frequências mais baixas. A frequência de absorção aumenta com a substituição por grupos eletrostáticos (Silverstein, 2005).

O quadro seguinte mostra as frequências de absorção assimétricas (maior frequência, comprimento de onda mais baixo) e simétrica para os sulfonatos covalentes, sulfatos orgânicos, ácidos sulfônicos aromáticos e sais sulfonados.

Quadro 1 – Frequências de absorção para os sulfonatos (covalentes), sulfatos (orgânicos), ácidos sulfônicos aromáticos e sais sulfonados (Adaptado de Silverstein, 2005).

<i>Classe</i>	<i>Frequência de vibração (cm⁻¹)</i>
Sulfonatos (covalentes)	1372-1335, 1195-1168
Sulfatos (orgânicos)	1415-1380, 1200-1185
Ácidos sulfônicos	1350-1342, 1165-1150
Sais sulfonatos	≈ 1175, ≈ 1055

OH e aromáticos

O grupo OH absorve com forte intensidade na região dos 3700-3584 cm⁻¹ (Silverstein, 2005).

Os hidrocarbonetos aromáticos evidenciam múltiplas bandas de fraca intensidade aos 3080-3030 cm⁻¹ correspondentes à ligação C-H do anel aromático e bandas de intensidade variável,

por vezes nem todas observadas, a aproximadamente 1600, 1500 e 1450 cm^{-1} correspondentes à ligação C=C do anel aromático (Pretsch, 2009).

2.6.4 Termogravimetria / Calorimetria Diferencial de Varrimento (TG/DSC)

A análise termogravimétrica (TG) consiste na determinação da alteração de massa de uma dada substância à medida que a mesma é submetida a um gradiente de temperatura controlado.

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) fornece informação acerca das alterações estruturais que ocorrem numa dada amostra em função do aquecimento a que esta é sujeita. No caso dos polímeros permite, por exemplo, a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (no caso de polímeros semicristalinos e cristalinos).

As curvas termogravimétricas associadas ao DSC fornecem informação sobre os mecanismos de decomposição dos mais variados tipos de materiais. Adicionalmente, os perfis de decomposição podem ser característicos de cada tipo de polímero e, em alguns casos, podem ser utilizados para efeitos de identificação (Price, 2000).

Pollaco *et al.* (2000) utilizou a técnica de TG/DSC com o intuito de avaliar as propriedades do ácido poli(metacrílico) (PMAA), e para estabelecer se existiam diferenças físico-químicas e se estas estariam relacionadas com o processo de polimerização. A análise termogravimétrica foi efetuada sob atmosfera inerte (N_2) desde os 35 °C até aos 500 °C. O PMAA mostrou uma boa estabilidade térmica até cerca de 180 °C. Dos 180 aos 240 °C observou um pico endotérmico, o qual poderia corresponder a uma primeira degradação do polímero. Acima dos 240 °C e até aos 420 °C ocorreu um segundo pico endotérmico o que poderia corresponder ao início da decomposição do polímero. Estes dois picos endotérmicos pareciam estar relacionados com a perda de massa da amostra. Tal como verificado por McNeill *et al.* (1995) em estudos efetuados sob as mesmas condições inertes, esta perda de massa seria devida à formação de ligações intra e intermoleculares e também à descarboxilação dos grupos COOH, libertando CO_2 . A segunda degradação seria devida à decomposição do polímero com a consequente libertação de CO e CO_2 decorrentes da cisão da cadeia principal do polímero.

Yoshio *et al.* (2003) após efetuar a síntese de β -naftalenossulfonato (β -NS) a partir da sulfonação do naftaleno, e de um PNS de amónio (PNS-N) a partir da neutralização do PNS com hidróxido de amónio, analisou os polímeros formados por TG/DSC em atmosfera de N_2 .

Verificou que existiam dois picos (derivada da curva 1) de perda de massa a 300 e a 370 °C para o β-NS e a 330 °C para o PNS-N. A 560 °C observou outro pico de perda de massa, não tendo verificado qualquer alteração na mesma região para o β-NS (Figura 20). O grau de carbonização foi determinado em termos de percentagem de massa final a 1000 °C relativamente à massa inicial, tendo os autores obtido 47,5% e 25,7% para o PNS-N e β-NS, respetivamente. Este resultado mais elevado de carbonização no caso do PNS-N poderia estar relacionado com a condensação dos anéis de naftaleno.

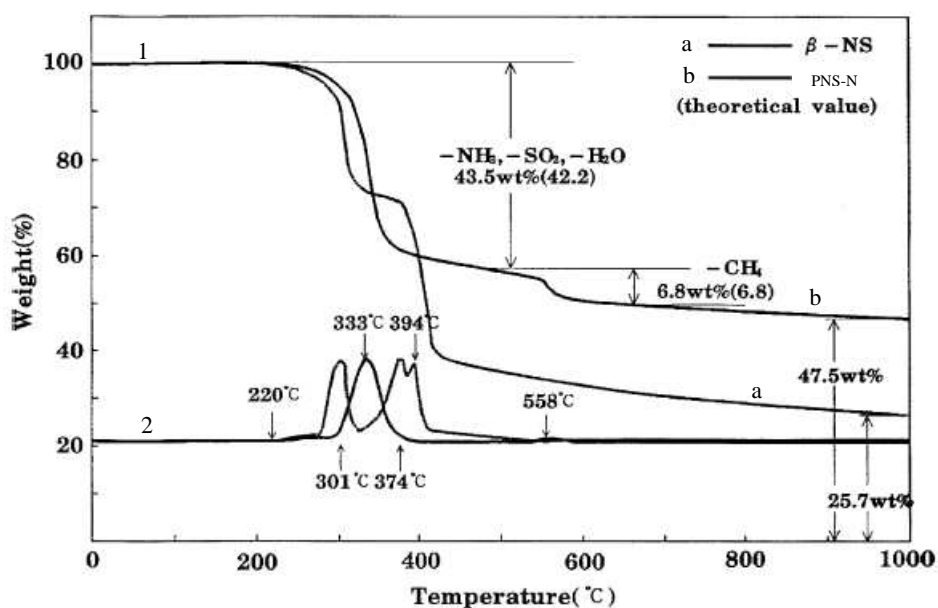


Figura 20 – Curvas termogravimétricas 1 e 2 (derivadas correspondentes) do PNS-N e β-NS (Yoshio, 2003).

2.6.5 Massa Molar Média de Polímeros

Em geral, os polímeros são constituídos por unidades de repetição ligadas covalentemente formando cadeias de comprimento variável, com ou sem ramificação. O tamanho de um polímero é expresso em termos da sua massa molar. Dado que nem todas as cadeias poliméricas possuem o mesmo comprimento, apenas se poderá falar em massa molar média.

A massa molar média expressa em número (\bar{M}_n) é a massa molar média de todas as cadeias poliméricas da amostra e pode ser definida por:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

sendo M_i a massa molar da cadeia e n_i o número de cadeias com essa massa molar.

A massa molar média expressa em massa (ou peso) (\bar{M}_w) pode ser definida como:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

Comparado com \bar{M}_n , o \bar{M}_w releva mais as cadeias de polímero de massa elevada (de maior tamanho). Ou seja, quanto maior for a massa de uma dada cadeia, mais essa cadeia contribui para o \bar{M}_w . \bar{M}_n e \bar{M}_w podem ser determinados experimentalmente por vários métodos. Quanto ao \bar{M}_n : a) pressão osmótica, b) análise de grupos terminais e c) GPC. Para o \bar{M}_w , os métodos mais usados são: d) espalhamento da luz (“Light Scattering”), e) velocidade de sedimentação e f) GPC.

Ding *et al.* (2012), com o objetivo de estudar os parâmetros estruturais dos poli(étercarboxilatos) e o seu desempenho em sistemas com C_3S , de modo a poder demonstrar como a estrutura destes polímeros afetavam o processo de hidratação do C_3S , utilizaram GPC para a determinação das massa molares (\bar{M}_n e \bar{M}_w) e o índice de polidispersidade (\bar{M}_w/\bar{M}_n) dos PEC.

2.6.6 Cromatografia Iônica de Alto Desempenho (HPIC)

A Cromatografia Iônica de Alto Desempenho ou Cromatografia de Permuta Iônica (HPIC) é um método de separação baseado no processo de troca iônica que ocorre entre os solutos transportados na fase móvel e a fase estacionária. Os íons com alta polaridade e os processos de adsorção não iônica, são fatores que contribuem para este mecanismo de separação. A fase estacionária é um material orgânico ou inorgânico, com contra-íons permutáveis com outros íons do mesmo sinal presentes na solução. Exemplos de permutadores iônicos podem consistir em resinas de copolímeros de estireno/divinilbenzeno, polimetacrilatos e resinas polivinílicas tipicamente funcionalizadas com grupos sulfonato (resinas aniônicas) ou grupos amino-quaternários (resinas catiónicas). No que diz respeito à fase móvel, um dos principais requisitos para a seleção do eluente consiste na diferença de condutância equivalente deste, relativamente aos aniões da amostra, bem como possuir uma afinidade suficientemente

elevada para a resina, de modo a promover a eluição efetiva dos iões da amostra (Weiss, 1995).

A cromatografia de troca iónica é utilizada para a separação de aniões e cationes orgânicos e inorgânicos (Figura 21).

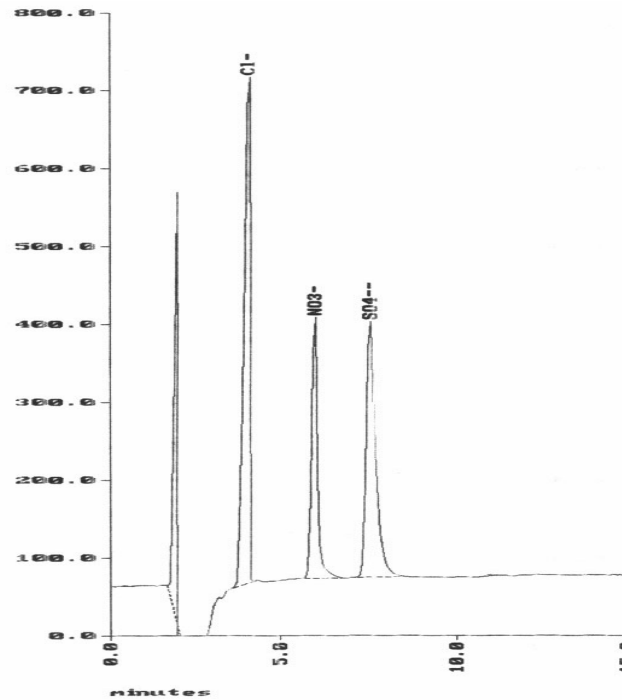


Figura 21 – Cromatograma do perfil de eluição de uma coluna IonPac AS4 para aniões inorgânicos (Weiss, 1995).

A separação dos componentes iónicos de uma amostra em cromatografia de troca iónica, depende sobretudo da adsorção reversível das moléculas de soluto com dada carga, levada a cabo pelos grupos de troca iónica imobilizados na fase estacionária que têm carga contrária. O mecanismo de eluição baseia-se sobretudo no deslocamento de equilíbrios iónicos (Figura 22).

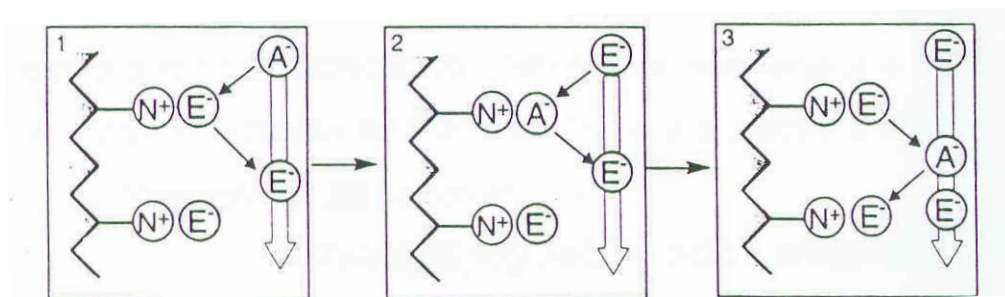


Figura 22 – Princípio de troca iónica utilizando uma resina cationica (E – contra-íões; A – analito; N – fase estacionária) (Adaptado de Weiss, 1995).

Num primeiro passo, a fase estacionária está em equilíbrio, pois o pH e a força iónica iniciais possibilitam a captação das moléculas de soluto desejadas. Os grupos de troca iónica estão associados aos chamados contra-íons (geralmente são catiões ou aniões simples).

Num segundo passo, dá-se início ao processo de adsorção dos analitos, em que as moléculas de soluto com carga apropriada permutam com os contra-íons, passando estes para a fase móvel. Nesta fase temos uma elevada concentração de contra-íons no eluente.

Na terceira fase, os analitos trocam de posição com os contra-íons tanto na fase móvel como na fase estacionária. A distribuição do equilíbrio é determinada pela competição entre os analitos da amostra e os contra-íons da fase estacionária.

O composto a ser retido é libertado da coluna, devido a condições de eluição desfavoráveis para a ligação iónica das moléculas do soluto à coluna. Assim, a desadsorção é feita devido ao aumento do gradiente de concentração do sal e as moléculas de soluto são libertadas da coluna de acordo com as suas forças iónicas, ou seja, a substância com menor poder de ligação será a primeira a ser eluída e surgirá um primeiro pico no cromatograma.

Surge o estado de equilíbrio em que as condições iniciais são de novo repostas, havendo assim uma regeneração da coluna.

No que diz respeito à determinação de ácidos sulfónicos aromáticos e dos seus sais sulfonados (SO_3^-), a sua análise só se torna fiável por deteção condutimétrica (Weiss, 1995).

O tempo de retenção deste tipo de aniões depende do comprimento das cadeias laterais alquiladas que os sulfonatos aromáticos possuem e, assim, da sua hidrofobia, a qual aumenta com o comprimento da cadeia.

2.6.7 Carbono Orgânico Total (TOC)

O Carbono Orgânico Total (TOC) representa todo o carbono presente numa dada amostra de um composto orgânico. Tipicamente, o equipamento fornece o carbono total presente na amostra, incluindo o “Carbono Inorgânico” (CI) (CO_2 e sais de ácidos carbónicos dissolvidos na amostra). Subtraindo o CI ao carbono total obtém-se o TOC.

O TOC é determinado acidificando a amostra e aquecendo-a de 75°-500 °C para remover o CI. A amostra é então aquecida de 500°-950°C para efetuar a combustão do TOC remanescente.

O dióxido de carbono resultante da combustão pode ser detetado por um detetor de infravermelho não dispersivo (NDIR), o qual pode ser calibrado para indicar diretamente a massa de dióxido de carbono detetada. Esta massa é proporcional à massa de TOC existente na amostra.

A determinação do TOC fornece informação acerca da quantidade de SP e de outros compostos orgânicos presentes numa dada matriz.

Glaus e Van Loon (2004) utilizaram o método de determinação do TOC para avaliar a concentração de um PNS num sistema cimento-água. A medição do TOC não é um método específico na determinação do teor de PNS em solução. Os resultados do TOC incluem a quantidade de SP mas também a quantidade de outros compostos orgânicos presentes no cimento, o que pode originar um resultado dado por excesso.

A distribuição de um SP no cimento pode ser dividida em 3 tipos (Figura 23) (Griesser, 2002):

- ✓ **Polímeros na água dos poros (SP_{sol})**, os quais estão dissolvidos na água dos poros (C_{org});
- ✓ **Polímeros adsorvidos (SP_{ads})**, os quais estão localizados à superfície do cimento hidratado;
- ✓ **Polímeros incorporados (SP_{inc})**, os quais estão incorporados nos produtos de hidratação.

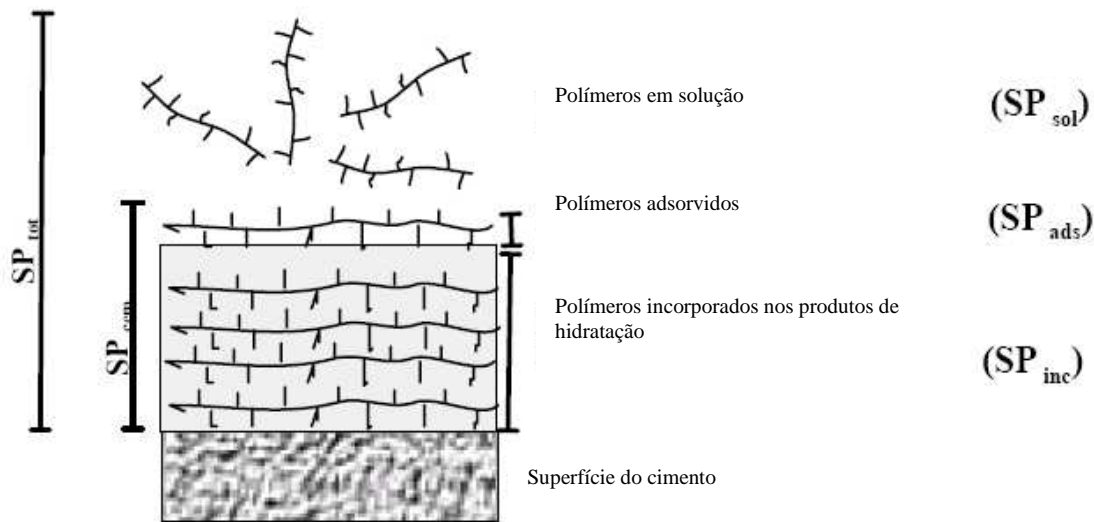


Figura 23 – Distribuição dos superplastificantes (Griesser, 2002).

Assim, o teor total de superplastificante (SP_{tot}) que foi adicionado inicialmente à água de mistura é a soma destas três partes:

$$SP_{tot} = SP_{sol} + SP_{ads} + SP_{inc} = SP_{sol} + SP_{cem}$$

O SP_{tot} pode ser medido antes da adição do cimento à água de mistura. Assim, SP_{cem} pode ser expresso como:

$$SP_{cem} = SP_{tot} - SP_{sol}$$

O SP_{cem} tem interesse prático, pois não é possível determinar a porção de SP_{ads} ou SP_{inc} num sistema de hidratação de um cimento. Então, o SP_{cem} determina o teor de superplastificante, o qual é adsorvido nas fases do cimento e/ou incorporado nos seus produtos de hidratação. Note-se que é somente o superplastificante adsorvido (SP_{ads}) que contribui para a dispersão. Em relação à superfície de adsorção, o SP_{ads} está em equilíbrio com o SP_{sol} . Assim, o SP_{cem} não é uma medida direta da dispersão ou da fluidez, pois contém tanto o SP_{ads} como o SP_{inc} (Griesser, 2002).

Alonso *et al.* (2011) utilizou a técnica da determinação do TOC com o intuito de determinar a quantidade de SP adsorvida pelos cimentos estudados (CEM I 42,5R), a qual consistia na diferença entre a quantidade de SP adicionada ao início e a quantidade presente na fase líquida (água dos poros).

Bassioni (2010) efetuou medições da adsorção a partir do TOC, centrifugando previamente as soluções das pastas de cimento com a adição de PNS e PMS. Observou, então, que a adsorção seria afetada pela carga aniônica dos polímeros na água dos poros, ou seja, quanto maior a carga aniônica, mais adsorvidos seriam os polímeros.

3. Parte Experimental

3.1. Introdução

Neste capítulo são descritos os materiais, equipamentos e métodos utilizados na caracterização dos SP e dos cimentos usados no decurso deste trabalho, com vista à ulterior análise dos fatores que mais influenciam a associação de um SP a um betão.

Foram utilizados sempre que possível procedimentos e normas de ensaio referidos na literatura, tendo em consideração a eliminação de fatores externos ao estudo.

O trabalho experimental foi realizado no Núcleo de Betões (NB) do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) e no Laboratório de Química Orgânica do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL).

3.2. Reagentes, Materiais, Equipamentos e Métodos

3.2.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nos ensaios efetuados de acordo com os métodos descritos na secção 3.2.5, foram os seguintes: Ácido clorídrico (HCl) (Merck, 37%), Cloreto de bário (BaCl₂) (Merck, 99%), Hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO₃) (Dionex, 95,8%) (utilizado em HPIC), Carbonato de sódio (Na₂CO₃) (Dionex, 94,7%), Ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Merck, 96%) (utilizado em HPIC), Sulfato de sódio (Na₂SO₄) (Merck, 99,9%), Hidróxido de sódio (NaOH) (Pronalab, 99%), Ácido oxálico (H₂C₂O₄) (Carlo Erba, 98,5%), Ácido fosfórico (H₃PO₄) (Merck, 85%), NaHCO₃ (Panreac, 99,5%) e Na₂SO₄ (Panreac, p.a.) (utilizados na síntese do éster 3-(3,4-dimetoxifenil)propionato de metilo).

3.2.2. Materiais

3.2.2.1. Superplastificantes

Os superplastificantes adotados neste estudo e que foram utilizados no trabalho experimental foram selecionados de forma a obter um grupo em que estivessem englobados os dados de dois tipos de superplastificantes: poli(étercarboxilatos) e poli(naftalenossulfonatos) e, também, porque são os adjuvantes mais utilizados no mercado.

Assim, para este estudo foram selecionados um superplastificante do tipo poli(naftalenossulfonato), aqui designado por B_B, e cinco superplastificantes do tipo poli(étercarboxilatos), designados por A_B, C_B, D_G, E_G e F_S. Os superplastificantes aqui estudados são fortes redutores de água e foram fornecidos por empresas nacionais e estrangeiras. Por motivos relacionados com questões comerciais, os superplastificantes não serão mencionados pelas suas designações verdadeiras.

No quadro seguinte (Quadro 2), é efetuado um resumo com todos os superplastificantes, a designação atribuída, o tipo de adjuvante a que pertencem, a sua utilização e a dosagem recomendada pelos fornecedores.

Quadro 2 – Tipo de adjuvante, utilização e dosagem recomendada.

<i>Superplastificantes</i>	<i>Tipo de adjuvante</i>	<i>Utilização</i>	<i>Dosagem Recomendada (% massa de cimento)</i>
A _B	Poli(étercarboxilato)	Produção de betão pronto	1,0-1,6%
B _B	Poli(naftalenossulfonato)	Produção de betões reoplásticos	0,9-1,4%
C _B	Poli(étercarboxilato)	Desenvolvido para betão pronto	0,8-1,5%
D _G	Poli(étercarboxilato)	Produção de BAC	0,4-0,8% *
E _G	Poli(étercarboxilato)	Produção de BAC	0,4-0,8% *
F _S	Poli(étercarboxilato)	Produção de betão e argamassa	0,4-1,6%

NOTA:* 0,2-0,4% quando utilizado como redutor de água; 0,4-0,8% quando utilizado como forte redutor de água; 0,9-3,0% quando utilizado como forte redutor de água ou na produção de BAC.

3.2.2.2. Cimentos

O presente estudo tem o intuito de ser útil para os utilizadores e fabricantes de cimentos e superplastificantes em Portugal. Assim, torna-se de maior importância a utilização, neste caso, de cimentos disponíveis no nosso país e que representassem a gama de aplicações em obra. Deste modo, foi selecionado um cimento CEM I 42,5R proveniente de uma fábrica portuguesa, por ser o tipo e classe de resistência com maior utilização em Portugal e também porque com este tipo de cimento já se verificaram, em obra, problemas de compatibilidade.

O cimento selecionado, por razões comerciais como no caso dos superplastificantes, será designado por CEM 1C extraído do lote com data de colheita de 2011-11-16. Este foi o cimento em que se focou todo o estudo experimental, no entanto e na sequência do trabalho experimental houve a necessidade de complementar o estudo de algumas características que poderiam ser influentes na compatibilidade cimento/superplastificante. Assim, incluíram-se no estudo outros dois cimentos, um com a mesma proveniência do cimento principal mas com uma maior classe de resistência, 52,5R (CEM 2C) e outro de origem diferente mas com a mesma resistência do cimento principal, designado por CEM 1S. O cimento CEM 2C tem data de colheita de 2011-06-01, enquanto o cimento CEM 1S tem data de colheita de 2011-05-01.

3.2.3. Equipamentos

3.2.3.1. Equipamentos de caracterização estrutural e físico-química

O teor de cloretos solúveis nos SP foi determinado com recurso a um titulador automático Mitsubishi Modelo GT-06 (Figura 24a), enquanto o teor de álcalis solúveis (Na^+ e K^+) foi efetuado por fotometria de chama com o auxílio do fotómetro de chama Sherwood Modelo 410 (Figura 24b).



a



b

Figura 24 – a) Titulador automático; b) Fotómetro de chama.

A determinação do teor de sulfatos/sulfonatos nos SP e nas águas dos poros das pastas cimentícias foi efetuada por HPIC, com a utilização de um cromatógrafo iónico (Younglin, Alltech) (Figura 25) constituído por uma coluna cromatográfica IonPac AS22 (150mm x 4,6mm D.I.) da Dionex, uma “guard column” AG22 da “Alltech”, funcionalizada com grupos amino quaternários. A coluna cromatográfica possui um diâmetro de partícula de 7,0 μm , com macroporos (100 Å) de polímero divinilbenzeno/etilvinilbenzeno. O sistema cromatográfico é

ainda formado por uma bomba “Gradient Pump” Acme 2000 Younglin Instrument, um supressor ASRS 300 4mm “Self-Renerating Supressor” Dionex e um detetor de condutividade “Alltech 320”.

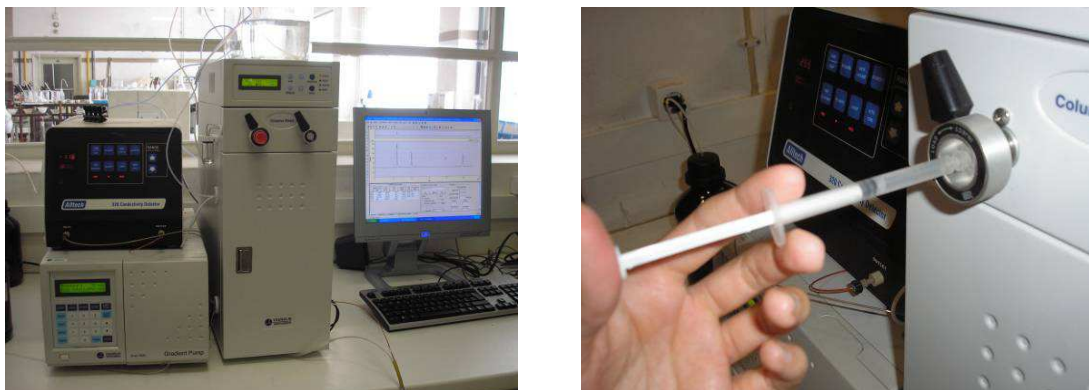


Figura 25 – Cromatógrafo iônico (à esquerda) e injeção da amostra líquida (à direita).

Os espectros de IV foram realizados num Brüker VERTEX 70, utilizando uma resolução de 2 cm^{-1} , com um varrimento de 64 *scans* por amostra na região espectral de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, no modo de transmitância (Figura 26a). A compressão das pastilhas de KBr foi efetuada numa prensa Carver com uma pressão de 138 MPa.

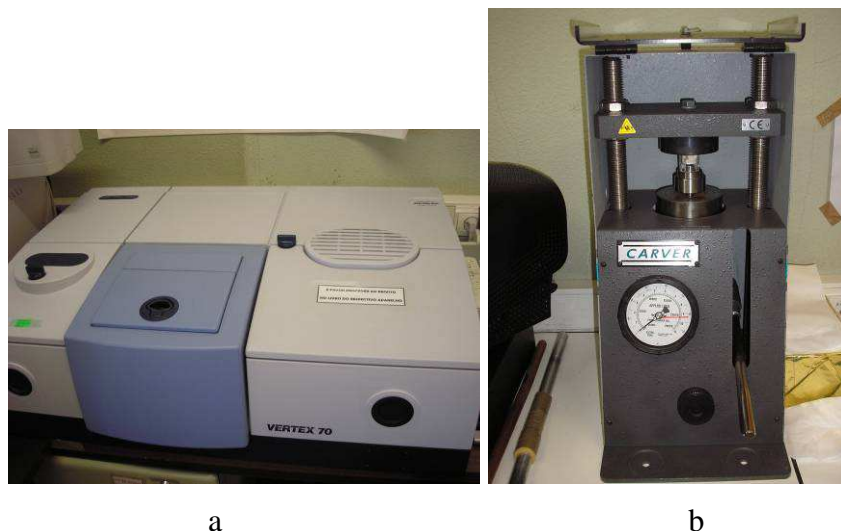


Figura 26 – Espectrofotômetro de IV (a) e prensa (b).

Os ensaios de TG/DSC foram realizados num equipamento da NETZSCH Modelo SPA 409 PC. Na Figura 27 está representado o equipamento no qual foram efetuados os ensaios.



Figura 27 – Aparelho de TG/DSC.

A determinação do teor de carbono orgânico total nos SP e nas pastas cimentícias foi realizada num Analisador de Sólidos TOC OI Analytical Modelo Solids (Figura 28) com um detetor de infravermelhos não dispersivo (NDIR).



Figura 28 – Analisador de Sólidos TOC.

3.2.3.2. Equipamentos de preparação de pastas

As amassaduras das pastas foram efetuadas em misturadoras do tipo descrito na Norma Portuguesa NP EN 196-1: 2006, que consiste basicamente num recipiente semelhante a uma panela, constituído por aço inoxidável com uma capacidade total de 5 L e por uma pá misturadora acionada por um motor elétrico. Na Figura 29 mostra-se a misturadora utilizada no fabrico das pastas.



Figura 29 – Misturadora utilizada no fabrico das pastas.

O funcionamento da misturadora ocorre da seguinte forma: a pá misturadora roda sobre si própria, acompanhada por um movimento circular em torno do eixo do recipiente. Estes dois sentidos são opostos, sendo as velocidades de rotação as definidas no Quadro 2 da NP EN 196-1: 2006.

3.2.4 Outros materiais

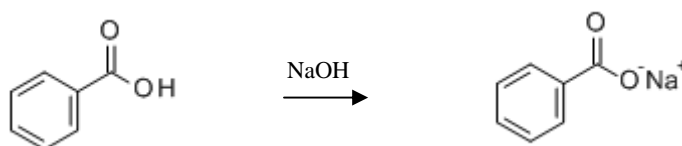
O ácido benzoico (Aldrich, 99%), o ácido 3-(3,4-dimetoxifenil)propiónico (96-97%), o ácido *p*-toluenossulfónico (Aldrich, 99%), o poli(metilmacrilato) (PMMA) (Aldrich, 99%) e o *p*-tolueno-4-sulfonato de piridínio (Fluka, 99%) foram utilizados como recebidos.

Outros reagentes e solventes utilizados eram de grau de pureza de síntese ou pró-análise e, sempre que se justifique, serão mencionados junto do método em que foram utilizados.

Os sais sódicos dos ácidos benzoico, 3-(3,4-dimetoxifenil)propiónico e *p*-toluenossulfónico foram obtidos a partir dos correspondentes ácidos após tratamento com 1 equivalente molar de base (NaOH). A sua síntese é descrita em seguida.

3.2.4.1. Síntese do sal sódico do ácido benzoico

A síntese do sal sódico do ácido benzoico decorreu de acordo com a seguinte reação:



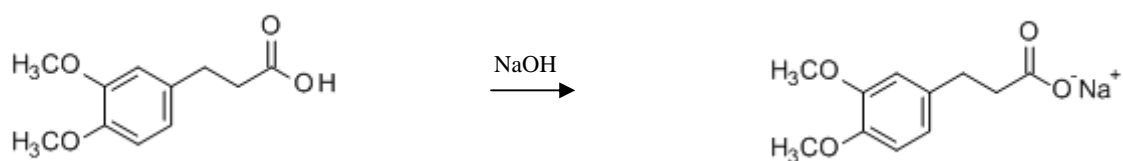
O protocolo seguido foi o seguinte: num balão de 25 mL colocou-se 0,5000 g ($4,094 \times 10^{-3}$ mol) de ácido benzoico e dissolveu-se em cerca de 5 mL de etanol. Simultaneamente, dissolveu-se 1 equivalente molar de NaOH (167,1 mg) em 10 mL de água destilada e juntou-se à solução anterior. Evaporou-se no rota vapor a 100°C e seguidamente colocou-se na linha de vácuo em banho de óleo a 100°C até secar completamente. A Figura 30 mostra algumas etapas da síntese do sal sódico do ácido benzoico. O produto obtido foi caracterizado por IV.



Figura 30 – Etapas de síntese do sal sódico do ácido benzoico: a) evaporação do etanol no rota vapor; b) secagem do produto obtido.

3.2.4.2. Síntese do sal sódico do ácido 3-(3,4-dimetoxifenil)propiónico

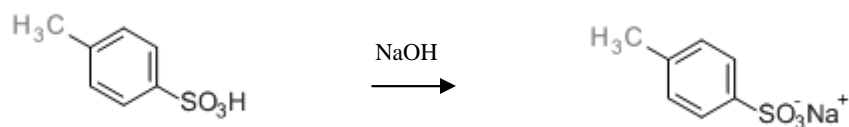
A síntese do sal sódico do ácido 3-(3,4-dimetoxifenil)propiónico decorreu de acordo com a seguinte reação:



O protocolo seguido foi semelhante ao anterior: num balão de 25 mL colocou-se 1,0000 g ($4,757 \times 10^{-3}$ mol) de ácido 3-(3,4-dimetoxifenil)propiónico e dissolveu-se em cerca de 5 mL de etanol. Simultaneamente, dissolveu-se 1 equivalente molar de NaOH em 10 mL de água destilada e juntou-se à solução anterior. Evaporou-se no rota vapor a 100°C e seguidamente colocou-se na linha de vácuo em banho de óleo a 100°C até secar completamente. O produto obtido foi caracterizado por IV.

3.2.4.3. Síntese do sal sódico do ácido *p*-toluenossulfônico

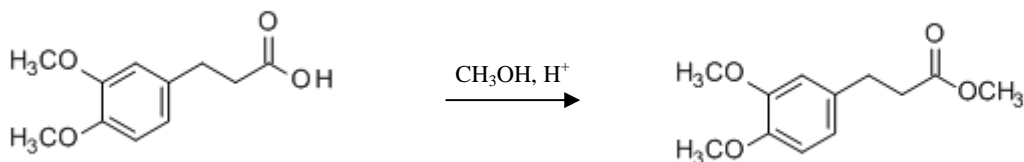
A síntese do sal sódico do ácido *p*-toluenossulfônico decorreu de acordo com a seguinte reação:



O protocolo seguido foi semelhante aos anteriores, com a exceção de se ter colocado 1,0000 g ($5,257 \times 10^{-3}$ mol) de ácido *p*-toluenossulfônico e dissolveu-se em 1 equivalente molar de NaOH em 10 mL de água destilada. O processo de evaporação e secagem foi o mesmo das sínteses anteriores. Do produto realizou-se o IV.

3.2.4.4. Síntese do éster 3-(3,4-dimetoxifenil)propionato de metilo

O éster metílico do ácido 3-(3,4-dimetoxifenil)propiónico foi obtido por tratamento com metanol (MeOH) em meio ácido, seguindo um procedimento descrito em Costa (2001). A síntese do éster decorreu de acordo com a seguinte reação:



Em balão de 25 mL equipado com condensador de refluxo e sob atmosfera inerte (N₂), introduziu-se 1,5011g (7,14 mmol) de ácido 3-(3,4-dimetoxifenil)propiónico. Adicionaram-se 3 mL de metanol (CH₃OH) e 80 µL de H₂SO₄, verificando-se a formação de uma suspensão. A mistura foi refluxada durante 5h. No início do aquecimento ocorreu solubilização do material de partida (Figura 31a,b).

O controlo da reação foi realizado por c.c.f. (cromatografia em camada fina) utilizando placas de sílica E. Merck Kieselgel 60, F-254 (CH₂Cl₂:CH₃OH; 95:5; UV), tendo-se verificado a formação do éster desejado.

A mistura reacional foi evaporada à secura e o resíduo suspenso em água (15 mL) e extraído com éter dietílico (2x15 mL). A fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaHCO₃ (15 mL) e com água (15 mL). O extrato orgânico foi seco sobre Na₂SO₄ anidro e evaporado à secura (Figura 31c).

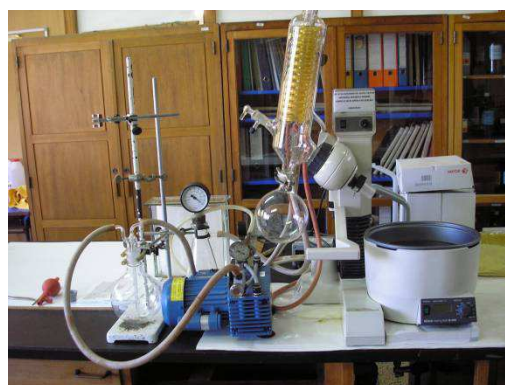
O resíduo foi seco sob vácuo, tendo-se obtido 1,2793 g (80%) de um sólido branco. A pureza foi avaliada por IV.



a)



b)



c)

Figura 31 – Síntese do 3-(3,4-dimetoxifenil) propionato de metilo e equipamento utilizado.

3.2.5 Métodos

3.2.5.1. Métodos de caracterização estrutural e físico-química de SP

O presente estudo teve início com a caracterização química dos superplastificantes, no que diz respeito às principais propriedades a eles associadas e que constam da caracterização geral da norma NP EN 934-2: 2009.

As determinações do pH e da condutividade foram realizadas pelo método eletrométrico, utilizando-se o aparelho de pH CONSORT C 832 e o condutivímetro CONSORT K 320 (Figura 32), respetivamente. O ensaio do pH foi realizado com base na norma ISO 4316: 1977.

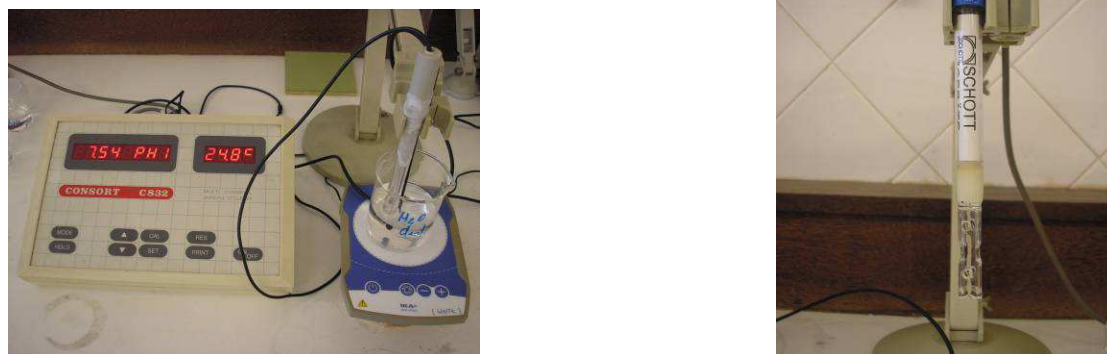


Figura 32 – Aparelho de pH (à esquerda) e condutivímetro (à direita).

A massa volúmica foi determinada por método interno MI 107: 2004, enquanto o ensaio de determinação do teor de resíduo seco foi realizado a 105°C de acordo com a norma NP EN 480-8: 1998. O teor de cloretos solúveis foi realizado pela norma NP EN 480-10: 1998, enquanto o teor de álcalis solúveis (Na^+ e K^+) foi efetuado pela norma NP EN 480-12: 2001 por fotometria de chama, sendo o resultado expresso em equivalente em Na_2O . O teor de cálcio solúvel foi efetuado por complexometria tendo por base a norma NP 506: 1966, a partir de uma diluição de 1/100 da solução aquosa dos SP.

3.2.5.1.1. Teor de sulfatos por gravimetria

A determinação do teor de sulfatos solúveis, expresso em anião sulfato (SO_4^{2-}), foi efetuada tendo por base dois métodos de ensaio, gravimetria e HPIC. O teor de sulfatos por gravimetria foi efetuado segundo a norma NP 413: 1996 nas soluções aquosas dos SP, com as seguintes alterações ao procedimento: tomaram-se 25 mL do SP e diluiu-se a 200 mL com água destilada, e acidificou-se em seguida com HCl. A esta solução juntou-se BaCl_2 fervente e formou-se o precipitado de sulfato de bário (BaSO_4), o qual foi posteriormente filtrado por gravidade e o resultado final foi obtido a partir da calcinação desse precipitado. Na Figura 33 está representada a fase da precipitação dos sulfatos solúveis e a conseqüente filtração.

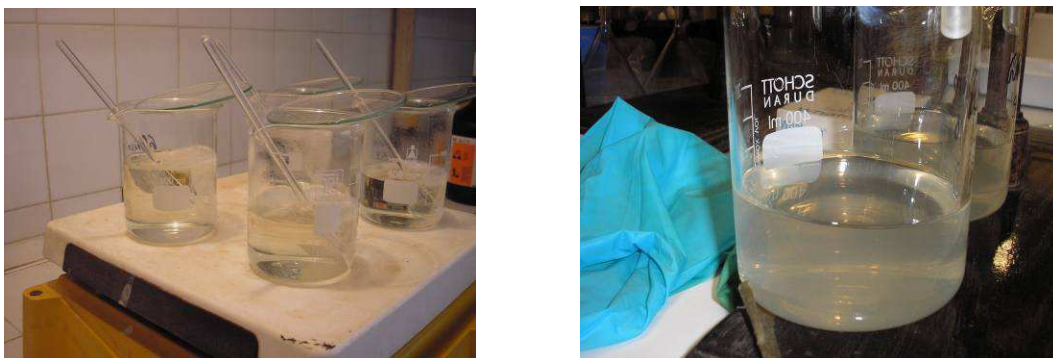


Figura 33 – Precipitação do BaSO_4 e filtração do precipitado.

3.2.5.1.2. Teor de sulfatos/sulfonatos por HPIC

O SP foi diluído (as diluições efetuadas foram de 1, 2 e 5 mL para balão de 500 mL e de 100 μL para balão de 1000 mL) em água ultrapura (Elga Maxima, 0,067 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e em seguida foi injetado no sistema cromatográfico. O eluente era constituído por uma solução aquosa de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ com uma concentração de 1mM/ 3,5mM, respetivamente. O supressor é alimentado com uma solução regenerante de 25mM H_2SO_4 . As condições operatórias basearam-se no histórico das análises efetuadas em águas de processo, sendo a pressão de 1940 psi, com velocidade de fluxo do eluente de 1 mL/min, tendo-se injetado 100 μL de amostra diluída num forno a uma temperatura de 31°C.

Os cromatogramas foram integrados em área de pico e inseridos numa curva de calibração efetuada com padrões com concentração de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 mg/L de SO_4^{2-} . Estas soluções foram obtidas a partir de uma solução mãe de 100 mg/L de SO_4^{2-} , efetuadas a partir do reagente sólido de Na_2SO_4 .

O cromatograma correspondente à amostra de SP B_B foi integrado em área de pico e inserido numa curva de calibração efetuada com padrões com concentração de 37, 73, 145 e 188 mg de *p*-toluenossulfonato de sódio.

3.2.5.1.3. Espectroscopia de IV

Como os SP se apresentavam sob a forma aquosa, efetuou-se uma preparação prévia das amostras antes de serem analisadas no espectrofotómetro. Assim, cerca de 2g de cada solução aquosa dos SP foram secas a 105°C até atingirem massa constante, com o objetivo de se obter o resíduo seco.

Os espectros foram obtidos a partir de pastilhas de brometo de potássio (KBr) (100 mg/ 2 mg SP seco). Durante a compressão, as pastilhas foram sujeitas a vácuo durante 5 minutos (com exceção das pastilhas com o SP C_B e o SP F_S, que foram sujeitas a 15 minutos de vácuo) com o objetivo de retirar o máximo de humidade. A Figura 34 mostra o fabrico da pastilha.



Figura 34 – Fabrico da pastilha para IV: a) mistura do SP com o KBr; b) compressão da mistura.

As amostras de SP designadas por SP A_B, SP B_B, SP D_G e SP E_G foram analisadas qualitativa e quantitativamente por pastilha com KBr. No entanto as amostras SP C_B e SP F_S devido ao seu aspeto gelatinoso e aborrachado, respetivamente, não se mostraram adequadas para dispersar no KBr tendo sido aplicadas diretamente em discos de NaCl. No entanto, a sua análise quantitativa foi efetuada, posteriormente, por pastilha de KBr. Os espectros obtidos encontram-se no capítulo dos resultados experimentais, assim como a sua análise.

Curvas de Calibração

Para o estabelecimento de curvas de calibração envolvendo o grupo C=O foram seleccionados ácidos carboxílicos (ácido benzoico e ácido 3-(3,4-dimetoxifenil)propiónico), ésteres (3-(3,4-dimetoxifenil)propionato de metilo e poli(metilmetacrilato) (PMMA)) e sais sódicos dos ácidos atrás referidos (Figura 35).

Para servir de base à determinação do grupo sulfónico/sulfonato foram utilizados, respetivamente, o ácido *p*-toluenossulfónico e o seu sal sódico (Figura 35).

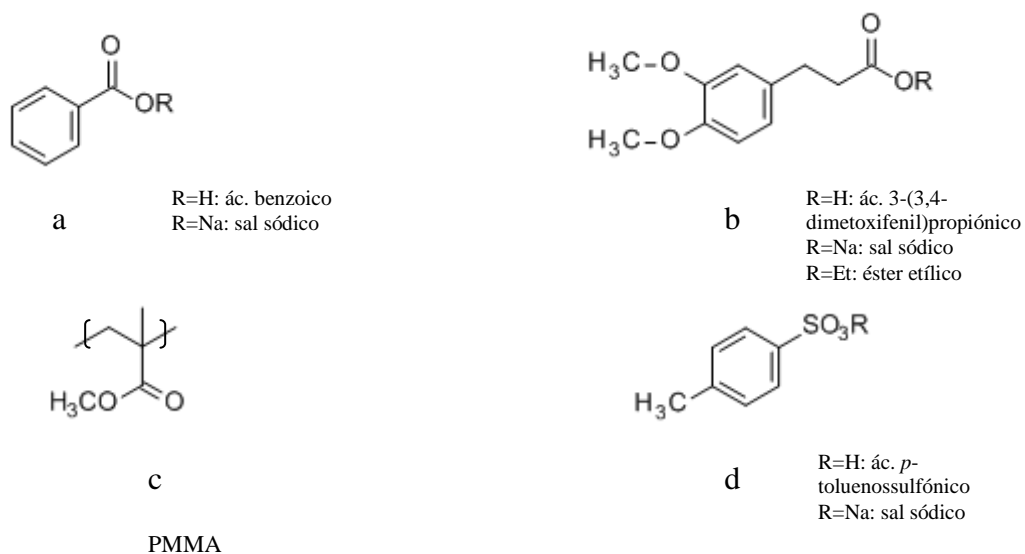


Figura 35 – Compostos utilizados nas curvas de calibração: a) ácido benzoico; b) ácido 3-(3,4-dimetoxifenil)propiónico e derivados.

Como procedimento geral na obtenção das curvas de calibração pesaram-se quantidades conhecidas (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,3; 1,5 e 2,0 mg) das substâncias a analisar, a sua mistura com 100 mg de KBr, moagem e obtenção da pastilha. Para cada grupo funcional de interesse foram selecionados os métodos de integração a considerar (descritos em detalhe nos “Resultados e Discussão”) e o processo de integração realizado pelo software OPUS após correção da linha de base. Foram depois traçadas curvas colocando as áreas de integração em função das massas de amostra (expressa em mmol).

3.2.5.1.4. Termogravimetria / Calorimetria Diferencial de Varrimento (TG/DSC)

Todas as amostras de SP foram previamente secas a 105 °C e/ou 120 °C. Tomaram-se cerca de 10 a 30 mg de amostra seca a 105 e/ou 120 °C que foram colocadas em cadinhos de platina, e sujeitas a um programa de aquecimento (7 °C/min) sob atmosfera de azoto desde a temperatura ambiente até aos 600 °C.

3.2.5.1.5. Carbono Orgânico Total (TOC)

Os ensaios efetuados tiveram como base a norma EN 13639: secção 9: 2002.

No procedimento de acidificação das amostras de SP utilizou-se H₃PO₄ diluído (1:1), que foi adicionado à solução de SP até não se verificar qualquer efervescência, de modo a garantir a

ausência de CI. Seguidamente, as amostras de SP foram secas a 105°C em estufa durante 16 horas para evaporar o solvente presente nas soluções de SP (Figura 36).



Figura 36 – Secagem das amostras de SP e aspeto após secagem.

Posteriormente, tomou-se cerca de 100 mg do resíduo seco de cada amostra de SP, que foram colocadas dentro de células de quartzo e inseridas no interior do Analisador de Sólidos TOC, sendo aquecidas, até aos 600 °C no caso do resíduo seco dos SP, para efetuar a combustão. O CO₂ resultante do TOC é detetado por um Detetor NDIR que foi calibrado com padrões de ácido oxálico para indicar diretamente a massa de CO₂ detetada. Esta massa é proporcional à massa de TOC existente nas amostras. A integração foi realizada em área e os resultados reportados em %C.

No procedimento adotado para a determinação do TOC no resíduo seco dos SP não foi realizado o aquecimento entre 75 °C e 500 °C após a acidificação das amostras, optando-se pela secagem a 105°C. Esta alteração foi devida ao comportamento verificado pelas amostras de SP durante os ensaios de TG/DSC, pois uma secagem a temperaturas mais elevadas poderia provocar a decomposição da amostra antes da análise do TOC.

3.2.5.2. Métodos de caracterização físico-química dos cimentos

A análise química do cimento em que se baseou o estudo principal (CEM 1C) assim como dos outros dois cimentos complementares ao estudo (CEM 2C e CEM 1S) foi efetuada tendo por base a Norma Portuguesa NP EN 196-2: 2006. A composição potencial Bogue e algumas características físicas dos cimentos foram determinadas de acordo com a norma NP EN 196-6: 2006.

3.2.5.3. Ensaio em Pastas

Para se efetuar o estudo das propriedades dos superplastificantes na compatibilidade e na robustez cimento/superplastificante torna-se necessário realizar ensaios em pastas fabricadas com as combinações determinadas. Assim foram produzidas pastas em que se combinava cada um dos 6 superplastificantes com o cimento CEM 1C, perfazendo no total 6 combinações diferentes.

Com o intuito de apenas se alterarem os fatores objetos de estudo e se manterem constantes todas as outras variáveis e compreendendo a eficiência dos diversos superplastificantes na capacidade de dispersão das partículas de cimento, optou-se por manter constante a razão A/C e igual a 0,40. Este valor foi definido por ser um valor próximo da média empregue comumente nos betões.

3.2.5.3.1. Amassadura

As amassaduras foram realizadas do seguinte modo: colocou-se o cimento (400g para o ensaio da determinação da dosagem de saturação e 600g nos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação) na panela e juntou-se cerca de 4/5 da água (160g para o ensaio da determinação da dosagem de saturação e 240g nos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação) na panela e iniciou-se a contagem do tempo. Misturou-se a velocidade lenta durante 1 min e 30 s. Seguidamente, retirou-se a panela e misturou-se manualmente durante 1 min e 30s, raspando todo o material depositado nas paredes da panela e na pá misturadora. Juntou-se o SP com a restante água, voltou-se a colocar a panela e misturou-se a velocidade lenta durante 1 min. Logo em seguida mudou-se para velocidade rápida e misturou-se durante 1 min. Retirou-se a panela e misturou-se manualmente durante 1 min, raspando todo o material depositado nas paredes da panela e na pá misturadora. Recolocou-se a panela e

misturou-se a velocidade rápida durante 30 s. As velocidades de rotação são as definidas no Quadro 2 da NP EN 196-1: 2006.

O início da amassadura foi considerado a partir do momento em que a água entrou em contacto com o cimento.

3.2.5.3.2. Escoamento

O ensaio de escoamento recorre ao Cone de Marsh, cuja geometria encontra-se normalizada de acordo com a NP EN 455: 2008. No entanto, este método implica que se produza, pelo menos, 1,7 L de pasta, o que implicava o fabrico de uma quantidade excessiva de pasta face àquela que seria necessária para realizar todo o trabalho experimental.

Desta forma, utilizou-se um funil de vidro de menores dimensões, com capacidade de cerca de 230 mL, 7 mm de diâmetro interno no tubo de saída e 97 mm de diâmetro no bocal, efetuando-se a pasta com 400g de cimento e com uma razão A/C de 0,40. Este ensaio consiste no tempo que leva a escoar as 300g de pasta cimentícia pelo funil.

Alguns pormenores do ensaio de escoamento podem ser observados na Figura 37.



Figura 37 – Ensaio de escoamento.

De salientar que para este ensaio e também para os ensaios de espalhamento aos 10, 30 e 60 minutos, a pasta utilizada foi novamente colocada no balde da misturadora e coberta com um pano húmido, com o intuito de evitar a evaporação da água da pasta.

3.2.5.3.3. Espalhamento

Neste ensaio mede-se o diâmetro da pasta cimentícia espalhada numa superfície plana. O procedimento envolveu a colocação do mini-cone (também designado por tronco-cone, com as seguintes dimensões: 38,1 mm de diâmetro da base, 19,0 mm de diâmetro do topo, e 57,0 mm de altura (Kantro, 1980)) sobre uma placa de vidro nivelada e o seu preenchimento com a pasta (sem a compactar). Seguidamente, ergueu-se o mini-cone de modo a não perturbar o escoamento da pasta. Findo o espalhamento são medidos, através de um paquímetro, dois diâmetros ortogonais, determinando-se o espalhamento pela média dos dois (Figura 38).



Figura 38 – Espalhamento das pastas com o mini-cone de Kantro, medição e espera entre ensaios.

3.2.5.3.4. Exsudação

Para a medição da água exsudada recorreu-se às normas NP EN 445: 2008 e NP EN 447: 2008, as quais dizem respeito aos métodos de ensaio e requisitos básicos para as caldas de injeção para armaduras de pré-esforço, respetivamente.

Como este estudo não se destina especificamente ao estudo de caldas de injeção para pré-esforço, não se seguiu na íntegra os procedimentos descritos nas normas anteriormente

mencionadas, nomeadamente no que diz respeito ao equipamento de ensaio, tendo-se adotado a metodologia interna do LNEC.

As pastas utilizadas neste ensaio são as mesmas que se utilizaram para efetuar o escoamento e o espalhamento aos 10, 30 e 60 min. Após os 60 minutos do início da amassadura, e mediante a utilização de uma proveta de 100 mL (com diâmetro de 25 mm e altura de 250 mm), verteu-se 100 mL de pasta para o seu interior e vedou-se o topo da proveta com parafilme de forma a impedir a evaporação da água (Figura 39).

Após 3 horas mediu-se o volume e a massa de água exsudada. O volume foi medido numa proveta. Como a água exsudada tinha uma coloração turva, com partículas em suspensão (“leitada”), e uma vez que esta “leitada” não possuía grande consistência, foi vertida para cápsulas de porcelana previamente taradas a 100°C (Figura 39). Seguidamente foram colocadas em estufa a 100°C até que a massa da pasta atingisse peso constante, determinando-se a massa da água exsudada pela diferença de massa (“Massa Leitosa”- Resíduo seco).

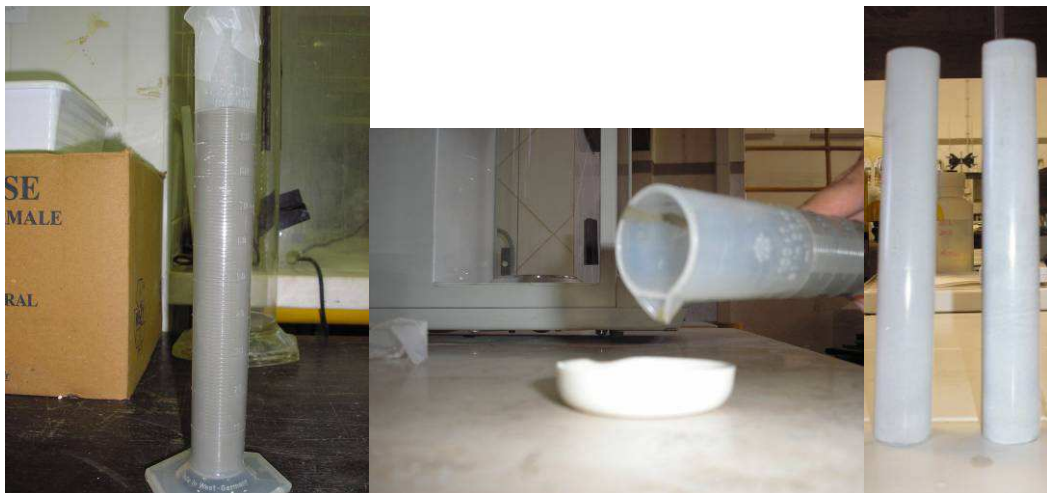


Figura 39 – Ensaio de exsudação e aspeto final do provete.

3.2.5.3.5. Momento da Adição do Superplastificante

O ensaio foi efetuado seguindo a mesma metodologia para a amassadura descrito na secção 3.2.5.3.1., com a seguinte alteração: ao início, além de se juntar a água com o cimento, foi também adicionado à mistura 2/3 do SP. O restante foi adicionado após 90 segundos. A percentagem de SP adicionado é o da dosagem de saturação. Designou-se por “método alternativo” a alteração do momento da adição e por “método fabricante” o método adotado

pelos fabricantes de SP e que se baseia na adição de todo o SP (relativo à dosagem de saturação) após os 90 segundos de amassadura.

3.2.5.3.6. Extração das Águas dos Poros

A extração da água dos poros foi efetuada a partir da amassadura de 1500 g de cimento CEM 1C e 600 g de água (razão A/C de 0,40) e com a dosagem de saturação correspondente de superplastificante. O procedimento de amassadura foi o descrito na secção 3.2.5.3.1., seguido pela filtração da pasta em vácuo em funil de porcelana de 210mm de diâmetro, com papel de filtro WHATMANN 44 (com 3µm de diâmetro de poros) (Merck) após 2 e 30 minutos de cura (Figura 40).



Figura 40 – Procedimento de filtração das pastas.

Os filtrados (águas dos poros) foram armazenados em recipientes de polietileno rolhados, sendo o pH e a condutividade lidos imediatamente após as filtrações, de modo a evitar a carbonatação. Efetuou-se, também, a análise dos iões sódio e potássio por fotometria de chama e dos sulfatos (expresso em SO_4^{2-}) por HPIC. Registou-se, igualmente, o volume da água dos poros retirado em cada filtração.

3.2.5.3.7. Determinação da Quantidade de SP Consumida

A determinação da quantidade consumida de SP foi efetuada a partir da análise do TOC nos SP, seguindo o procedimento descrito em 3.2.5.1.5, e nas fases aquosas das pastas cimentícias aos 2 e aos 30 minutos de cura.

No caso das fases aquosas das pastas efetuou-se a mesma preparação da amostra e adotou-se o mesmo procedimento de ensaio do que foi utilizado para os SP, no entanto a combustão foi efetuada aos 1000 °C, de acordo com a literatura (Plank, 2008).

4. Apresentação e Análise dos Resultados

4.1. Introdução

No capítulo que agora se inicia, serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados durante o trabalho experimental e que foram anteriormente descritos no capítulo 3. Durante este capítulo os resultados serão analisados com o objetivo de responder o mais explicitamente possível às questões que serviram de ponto de partida para este estudo.

Tendo-se baseado este trabalho no estudo da influência das propriedades dos superplastificantes na compatibilidade cimento/superplastificante, tornou-se necessário caracterizar os SP selecionados em termos de natureza química, grau de funcionalização, teor e tipo de contra-íão e teor de sulfatos solúveis. Neste trabalho procurou-se, também, verificar as diferenças existentes entre os PEC e o PNS, assim como diferenças entre os PEC estudados, no que diz respeito à sua caracterização química. Também se pretendeu avaliar se haveria relação entre a quantidade e tipo de grupos funcionais de cada SP e o comportamento reológico das pastas produzidas com os superplastificantes.

Os ensaios efetuados em pastas cimentícias para a determinação da dosagem de saturação, escoamento, espalhamento, exsudação, quantidade consumida e momento da adição tiveram como objetivo verificar quais os parâmetros que mais influenciam a compatibilidade cimento/adjuvante, de forma a tentar obter um indicador de compatibilidade.

4.2. Caracterização Química dos Materiais

4.2.1. Superplastificantes

As propriedades físico-químicas dos SP dão-nos informação acerca da sua natureza química. Através da sua caracterização físico-química pode-se verificar, por exemplo, que se um SP tem uma elevada viscosidade então pode tratar-se de um polímero de elevada massa molar; ou se tem uma elevada condutividade elétrica, isso pode significar que contém uma grande quantidade de eletrólitos solúveis (Palacios, 2003).

A análise química efetuada aos seis superplastificantes é apresentada no Quadro 3.

Quadro 3 – Caracterização química das soluções aquosas dos superplastificantes.

<i>Parâmetros</i>	<i>A_B</i>	<i>C_B</i>	<i>B_B</i>	<i>D_G</i>	<i>E_G</i>	<i>F_S</i>
Cor	Líquido castanho	Líquido castanho	Líquido castanho-escuro	Líquido castanho-claro	Líquido castanho-claro	Líquido castanho-claro
pH	6,46	6,28	6,23	6,00	5,72	4,27
Condutividade (μS/cm)	6 100	2 500	16 430	2 800	2 600	1 947
Teor de resíduo seco (%)	20,23	26,59	36,06	21,80	21,69	27,07
Cloretos solúveis em água, Cl ⁻ (m/v) (%)	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Álcalis (equivalente em Na ₂ O) (m/v) (%)	0,71	0,35	1,39	0,47	0,49	0,33
Massa volúmica (g/cm ³)	1,05	1,07	1,18	1,04	1,04	1,06

No Quadro 3 pode-se verificar que o pH das soluções aquosas dos SP são relativamente semelhantes com exceção do SP F_S, que apresenta o pH mais ácido.

No que diz respeito à condutividade, o SP F_S é o superplastificante com menor condutividade, seguido de perto pelos SP C_B, SP E_G e SP D_G, sendo o SP A_B o PEC com maior condutividade. O SP B_B é aquele que apresenta a condutividade mais elevada de todos os SP. Estes dados correlacionam favoravelmente com o maior teor de álcalis solúveis apresentado para os SP A_B e SP B_B.

Quanto ao teor de resíduo seco, que permite aferir da quantidade de polímero presente na solução aquosa de superplastificante, os resultados obtidos mostram que o SP B_B é o SP com maior teor de polímero. Entre os PEC, o SP A_B é o SP com menor teor de polímero, mas com um valor muito próximo aos SP D_G e SP E_G.

Em relação ao teor de cloretos solúveis, não se observam diferenças entre os PEC e o PNS.

Quanto à massa volúmica, o SP B_B apresenta o valor mais elevado, o que poderá estar relacionado com a maior massa de material polimérico presente na solução. Os resultados obtidos mostraram que quanto maior o teor de resíduo seco (maior a quantidade de polímero) maior a massa volúmica.

No que diz respeito ao teor de álcalis solúveis, o SP B_B é o SP que possui um teor mais elevado, com cerca de 1,4% (m/v), enquanto o SP C_B e o SP F_S apresentam os teores mais baixos quando se comparam todos os PEC.

Da análise global do Quadro 3 constata-se que todos os PEC apresentam uma condutividade, teor de resíduo seco, teor de álcalis solúveis e massa volúmica inferiores ao PNS.

4.2.2. Cimentos

Como o presente estudo incide principalmente no estudo das propriedades dos superplastificantes, nos resultados da análise química dos cimentos apenas estão incluídos os parâmetros determinantes para o controlo de qualidade de um cimento assim como os que influenciam os processos de hidratação de um cimento. Estes parâmetros são importantes quando conjugados com os parâmetros associados aos SP, nomeadamente no que diz respeito à quantidade de SP consumida durante o processo de hidratação.

Neste estudo foi apenas avaliado um cimento, de modo a minimizar as variáveis em estudo, o CEM 1C. Nos quadros seguintes apresenta-se a análise química efetuada de acordo com a NP EN 196-2: 2006 (Quadro 4), a composição potencial Bogue (Quadro 5) e algumas características físicas do cimento determinadas de acordo com a NP EN 196-6: 1990 (Quadro 6).

Quadro 4 – Caracterização química do cimento em estudo CEM 1C.

<i>CEM 1C</i>		
Composição química (%)	Perda ao fogo	2,1
	Resíduo insolúvel	0,8
	SiO ₂	18,74
	Al ₂ O ₃	5,42
	Fe ₂ O ₃	3,71
	CaO total	64,23
	MgO	1,60
	SO ₃	2,60
	K ₂ O	1,20
	Na ₂ O	0,154
	Cl ⁻	0,04

Quadro 5 – Composição potencial Bogue do cimento em estudo CEM 1C.

<i>CEM 1C</i>		
Propriedade (%)	C ₃ S	61,99
	C ₂ S	6,96
	C ₃ A	8,09
	C ₄ AF	11,29

Quadro 6 – Propriedades físicas do cimento em estudo CEM 1C.

<i>CEM 1C</i>	
Massa volúmica (kg/m ³)	3120
Superfície específica Blaine (cm ² /g)	3150

Verifica-se que o cimento CEM 1C está conforme com as especificações constantes da NP EN 196-1: 1996 para o tipo e classe deste cimento, pois os teores de perda ao fogo, resíduo insolúvel e sulfatos são inferiores a 5%, enquanto o teor de cloretos é inferior a 0,10%.

Como os cimentos designados por CEM 2C e CEM 1S não são o principal objeto de estudo, os resultados da sua caracterização química encontram-se apresentados no Anexo A. Um estudo mais aprofundado acerca destes dois cimentos pode ser encontrado noutra trabalho de investigação (Catarino, 2012).

4.3. Teor e Tipo de Contra-íões nos Superplastificantes

Com o objetivo de verificar qual o tipo de contra-íões existentes nos SP e a sua quantificação, determinaram-se os teores em íões sódio, potássio e cálcio nas soluções aquosas dos SP. Os resultados são apresentados no Quadro 7 e na Figura 41.

Quadro 7 – Teor de Na⁺, K⁺ e Ca²⁺ nas soluções aquosas dos SP.

<i>Parâmetros</i>	<i>A_B</i>	<i>C_B</i>	<i>B_B</i>	<i>D_G</i>	<i>E_G</i>	<i>F_S</i>
Sódio, Na ⁺ (m/v) (%)	0,53	0,17	1,02	0,35	0,36	0,24
Potássio, K ⁺ (m/v) (%)	0,000	0,148	0,014	0,003	0,011	0,003
Cálcio, Ca ²⁺ (m/v) (%)	0,034	0,017	1,90	0,015	0,019	0,0095

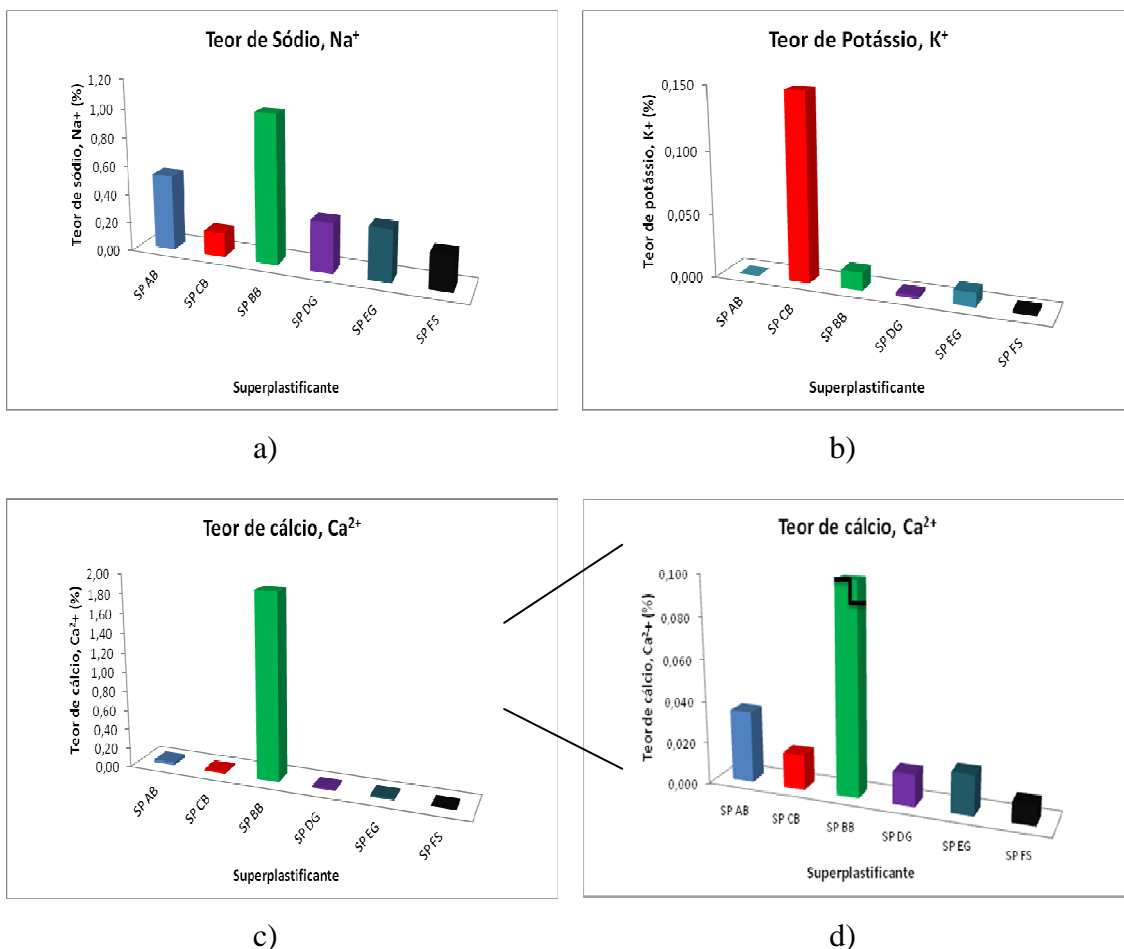


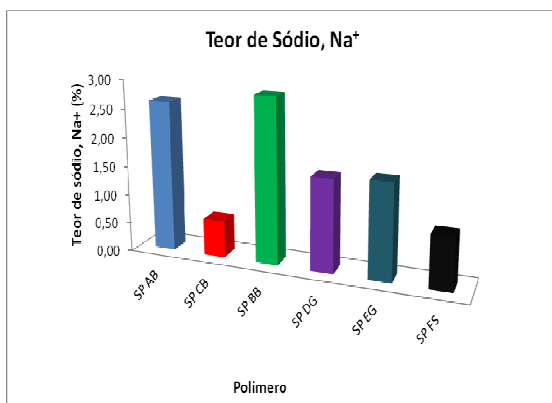
Figura 41 – a), b) e c) Teores de íons sódio, potássio e cálcio nas soluções aquosas dos superplastificantes; d) Teor de íon cálcio com escala ampliada.

Como se pode verificar, o SP B_B, um PNS, apresenta uma predominância em íons sódio e cálcio solúveis, possuindo poucos íons potássio solubilizados. Contrariamente, os PEC apresentam teores baixos de cálcio e de sódio relativamente ao PNS. Dos PEC, o SP A_B apresenta os maiores teores em íons Na⁺ e Ca²⁺ e o SP C_B, o SP que apresenta maiores teores de K⁺.

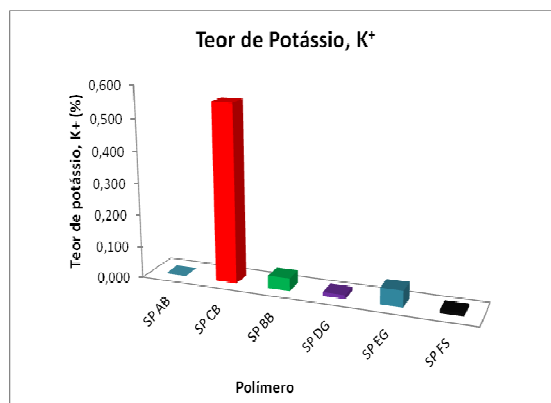
Os teores dos íons atrás referidos, corrigidos à base seca (resíduo seco), são apresentados no Quadro 8 e Figura 42.

Quadro 8 – Teor de Na⁺, K⁺ e Ca²⁺ nos SP, corrigidos à base seca.

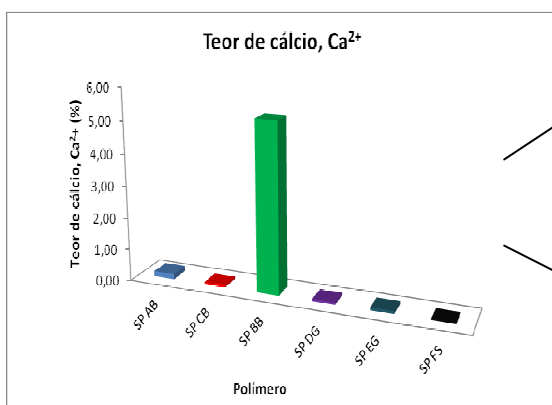
Parâmetros	A _B	C _B	B _B	D _G	E _G	F _S
Sódio, Na ⁺ (m/m) (%)	2,61	0,64	2,84	1,59	1,65	0,90
Potássio, K ⁺ (m/m) (%)	0,00	0,56	0,04	0,01	0,05	0,01
Cálcio, Ca ²⁺ (m/m) (%)	0,17	0,06	5,27	0,07	0,09	0,03



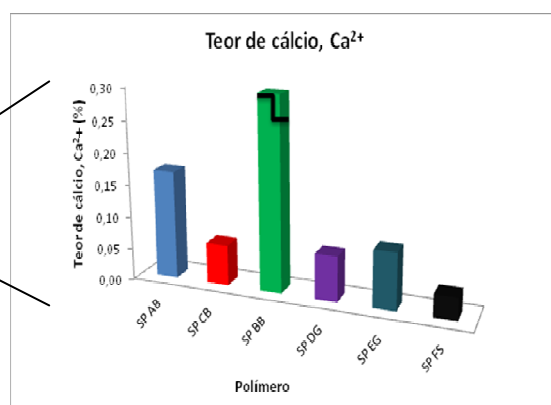
a)



b)



c)



d)

Figura 42 – a), b) e c) Teores de íons sódio, potássio e cálcio no resíduo seco dos SP; d) Teor de íon cálcio com escala ampliada.

Os dados obtidos (Quadro 8) serão adiante correlacionados com as estruturas poliméricas dos vários SP.

4.4. Teor de Sulfatos/Sulfonatos nos Superplastificantes

Para se determinar o teor de sulfatos nas soluções aquosas dos SP utilizaram-se dois métodos: HPIC e gravimetria. No Quadro 9 apresentam-se os resultados obtidos para os SP pelos métodos adotados e na Figura 43 e Figura 44 observam-se, graficamente, os resultados obtidos em HPIC e pelo método gravimétrico, respetivamente. Os cromatogramas dos superplastificantes obtidos por HPIC encontram-se no Anexo B, assim como os resultados obtidos por gravimetria.

Quadro 9 – Teor de $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^-$ nas soluções aquosas dos SP.

Parâmetros	A_B	C_B	B_B	D_G	E_G	F_S
Sulfatos/Sulfonatos, ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^-$) (%) ^a	0,20	0,04	5,8	0,16	0,07	0,22
Sulfatos, SO_4^{2-} (%) ^b	0,19	0,03	0,07	0,06	0,07	0,20

^a HPIC

^b Gravimetria

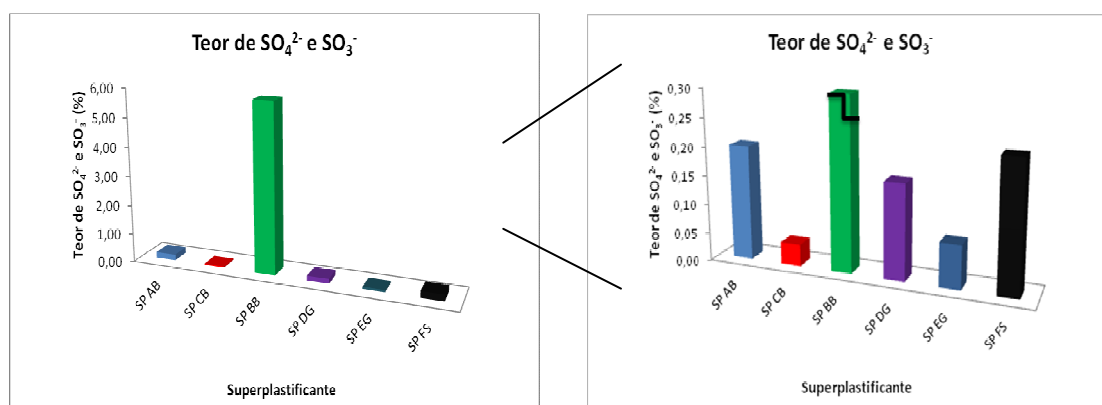


Figura 43 – Teor de sulfatos/sulfonatos, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^-$ nas soluções aquosas dos superplastificantes por HPIC.

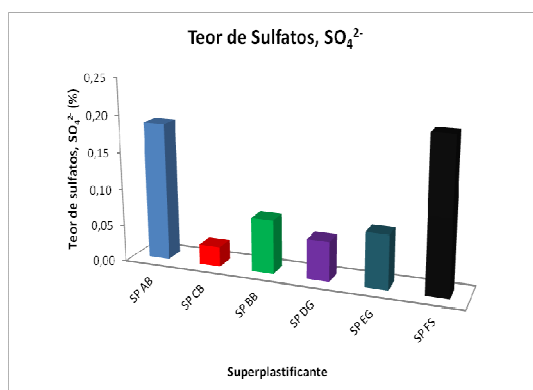
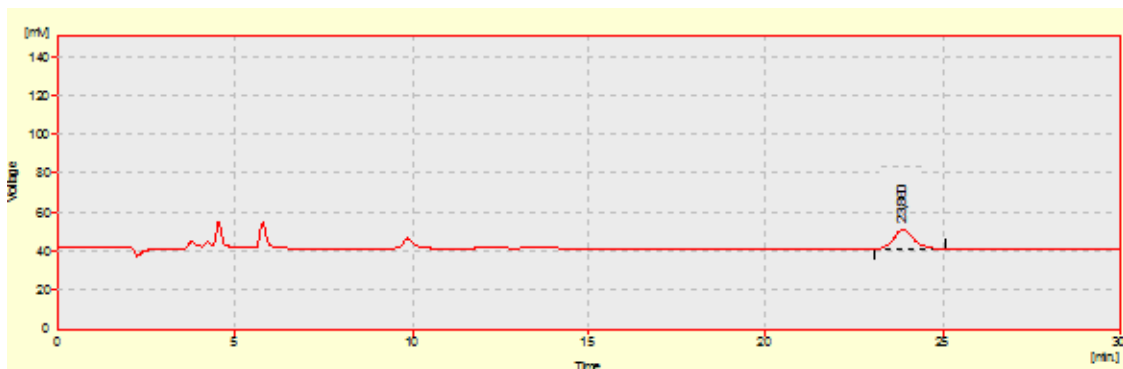


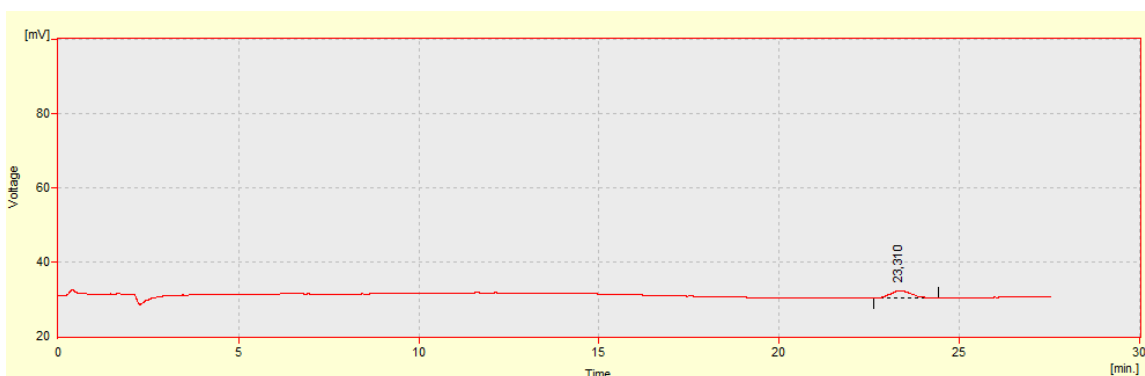
Figura 44 – Teor de sulfatos, SO_4^{2-} , nas soluções aquosas dos superplastificantes pelo método gravimétrico.

Como se pode verificar, o SP B_B, sendo um PNS, apresenta uma predominância em aniões sulfonato na análise por HPIC. Pelo contrário, os PEC apresentam teores baixos em sulfatos com base no mesmo método de análise. Dos PEC, o SP A_B e o SP F_S apresentam os maiores teores em sulfatos e o SP C_B, o SP que apresenta o menor teor. Comparativamente aos resultados obtidos pelo método gravimétrico, os resultados são semelhantes, exceto no caso do SP B_B e SP D_G. A diferença observada no SP B_B pode ser justificada pelo facto de que, por gravimetria se obtém o teor em sulfatos inorgânicos, resultantes dos compostos inorgânicos que constituem as soluções aquosas dos SP, enquanto por HPIC se obtém aniões provenientes de compostos inorgânicos e orgânicos. Nos PEC, este aspeto não se aplica, uma vez que não se tratam de sulfonatos (SO₃⁻) mas sim de carboxilatos (COO⁻) e, como adiante se verificará, na análise do espectro do SP D_G não se observa qualquer banda referente ao grupo sulfonato.

Assim, e para comprovar o facto que os resultados relativamente ao SP B_B seriam sulfonatos, seleccionaram-se dois compostos orgânicos, os quais serão utilizados também como padrões de calibração no IV: o ácido *p*-toluenossulfónico e o *p*-toluenossulfonato de sódio. Estes compostos foram utilizados porque ambos contêm na sua estrutura o grupo sulfonato (SO₃⁻), ou seja, uma vez sujeitos a separação cromatográfica o sinal enviado ao detetor só poderia pertencer ao anião SO₃⁻. Assim, prepararam-se duas soluções aquosas a partir daqueles dois compostos e estes foram injetados. Se o tempo de retenção do anião SO₃⁻ coincidissem com o tempo de retenção do anião SO₄²⁻, então poder-se-á admitir que o resultado obtido na amostra de SP B_B seria correspondente ao teor de sulfonatos. A Figura 45 mostra os cromatogramas obtidos para o ácido *p*-toluenossulfónico (o sal sódico respetivo deu um resultado semelhante e não se incluiu na Figura abaixo) e na amostra de SP B_B.



a)



b)

Figura 45 – Cromatogramas com o tempo de retenção na: a) solução aquosa da amostra SP B_B; b) solução aquosa do ácido *p*-toluenossulfônico.

Como se pode observar, o tempo de retenção para a amostra de SP B_B e para o ácido sulfônico é de, aproximadamente, 23 minutos, dando indicações claras que se tratará do anião SO_3^- .

O teor de SO_3^- , corrigido à base seca (resíduo seco), é apresentado no Quadro 10.

Quadro 10 – Teor de SO_3^- no SP, corrigido à base seca.

<i>Parâmetros</i>	<i>B_B</i>
Sulfonatos, (SO_3^-) (m/m) (%)	17,8

Se se admitir que uma unidade de repetição de um PNS de sódio possui cerca de 33% de grupos SO_3^- , então o resultado obtido é de cerca de 53,9% do valor teórico. Este resultado será adiante comparado com os resultados obtidos na quantificação do grupo funcional SO_3^- por IV.

No entanto, e com base no estudo efetuado por Weiss (1995) em sulfonatos aromáticos (benzenossulfonato, toluenossulfonato, xilenossulfonato e cumenossulfonato), este tipo de sulfonatos têm um tempo de retenção associado ao número de átomos de carbono dos seus substituintes. Deste modo, como o SP B_B é um PNS aromático e como o resultado experimental é de cerca de metade do valor teórico, efetuou-se a análise por HPIC aos 90 minutos, com o objetivo de verificar se se observariam aniões SO₃⁻ com um maior tempo de retenção (Figura 46).

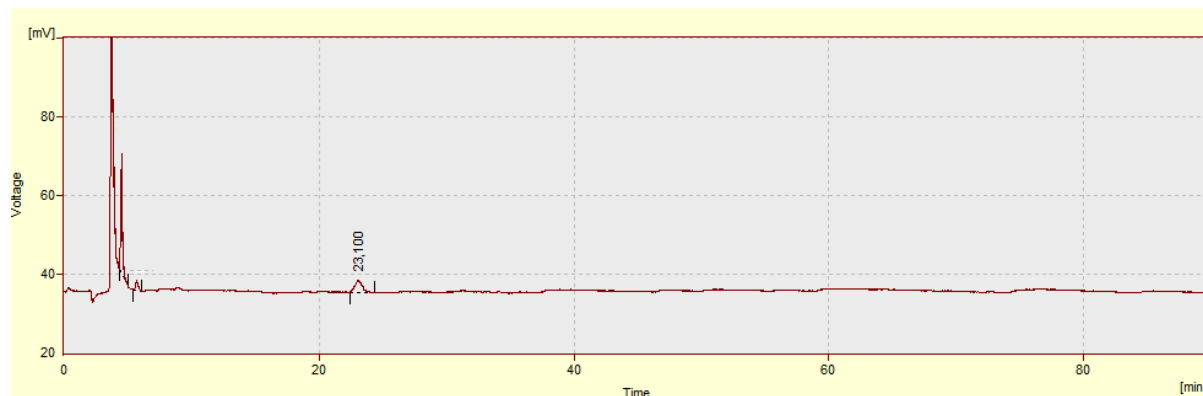


Figura 46 – Cromatogramas com o tempo de retenção na solução aquosa da amostra SP B_B aos 90 minutos.

Como se pode verificar na Figura 46, após os 90 minutos de análise, não se observaram picos adicionais significativos que pudessem ser associados a aniões SO₃⁻. Assim, pode-se admitir que o facto de se ter obtido cerca de metade do valor teórico pode ser devido ao tipo de eluente utilizado. No entanto, não foi possível verificar a análise por HPIC utilizando outro tipo de eluente em vez de uma solução de NaCO₃/NaHCO₃. Este resultado poderá ser facilmente corroborado em futuras investigações utilizando padrões de sulfonatos orgânicos correspondentes a moléculas pequenas (como a de *p*-toluenossulfonato de sódio usado) e a oligómeros/polímeros de naftalenossulfonatos.

4.5. Determinação da Natureza Química e Grau de Funcionalização dos SP

Para se determinar a natureza química dos SP recorreu-se à análise dos espetros obtidos por IV, tendo-se igualmente por esta técnica determinado o grau de funcionalização dos polímeros através da quantificação dos grupos funcionais identificados nos espetros dos SP.

A análise TG/DSC foi utilizada com o objetivo de observar o comportamento dos diversos polímeros (PNS e PEC), designadamente a sua estabilidade térmica.

4.5.1. Caracterização Estrutural por Espectroscopia de IV

A utilização da espectroscopia de IV teve como primeiro objetivo a análise qualitativa dos SP, ou seja, a identificação das bandas dos grupos funcionais característicos dos PEC e do PNS.

O aspeto dos SP secos a 105°C e desagregados pode ser observado na Figura 47.

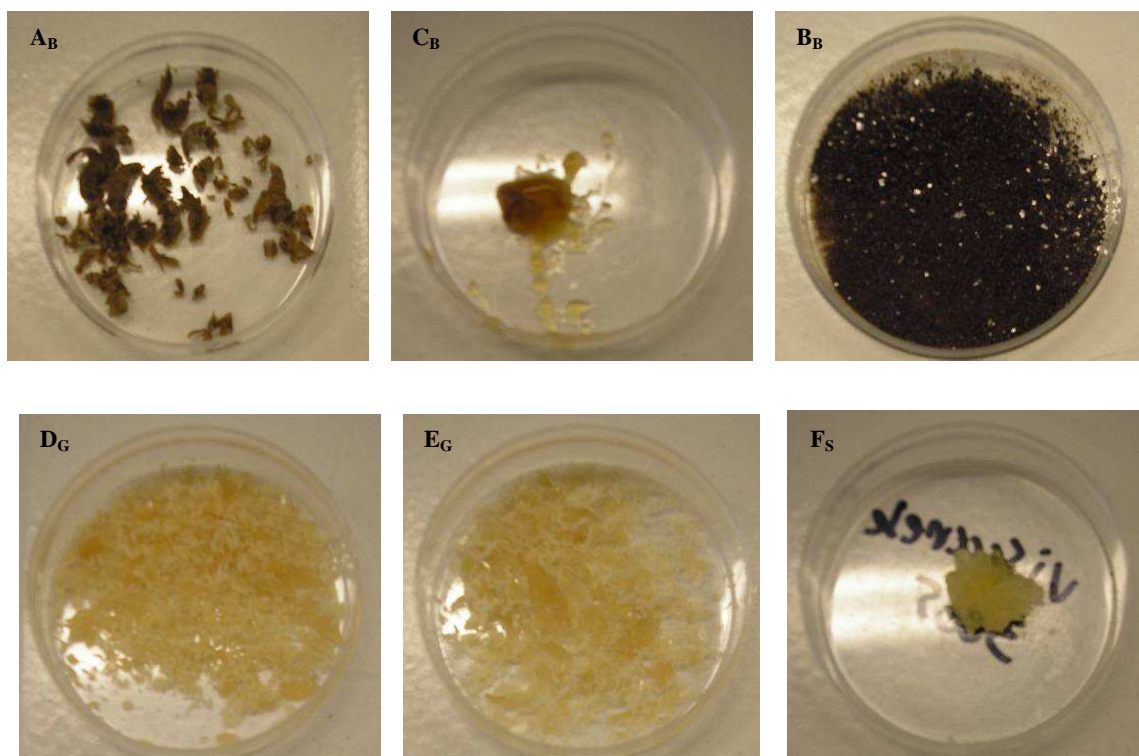


Figura 47 – Aspeto dos SP após a secagem a 105°C e desagregação.

Como se pode observar, o SP B_B foi o único que ficou em pó enquanto o SP D_G e o SP E_G saíram em lamelas. O SP A_B apresenta um aspeto mais viscoso e o SP C_B um aspeto pastoso enquanto o SP F_S apresenta um aspeto aborrachado.

Seguidamente, e com o objetivo de obter as amostras de SP o mais secas possíveis e mais facilmente desagregáveis, secou-se uma nova toma das soluções aquosas dos SP a 120°C, mas o seu aspeto manteve-se. No entanto, estas amostras secas foram, também, analisadas no IV e TG/DSC, com o objetivo de verificar se haveria diferenças significativas entre as duas temperaturas.

Para efetuar a caracterização dos SP torna-se necessário identificar os grupos funcionais característicos dos dois tipos de superplastificantes estudados: PNS e PEC. Assume-se que as unidades estruturais dos dois tipos de SP estudados possam ter a seguinte representação (Figura 48).

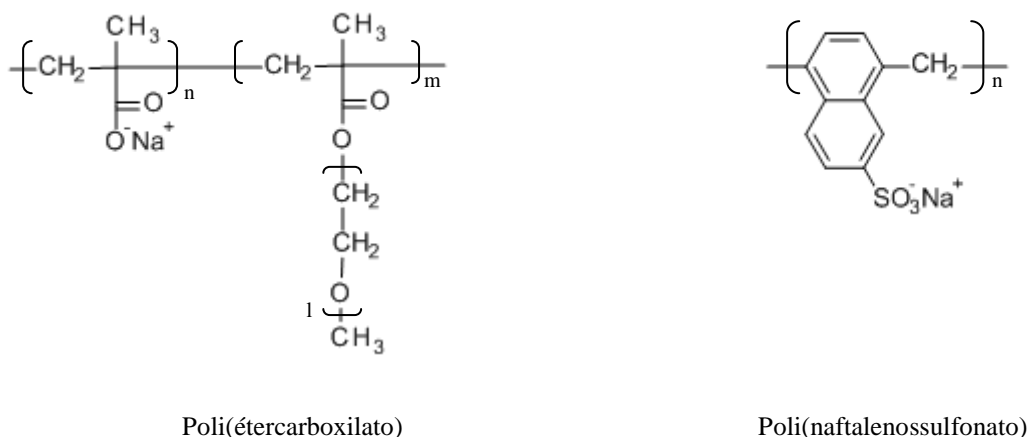


Figura 48 – Estrutura das unidades estruturais de repetição assumida para os dois tipos de polímeros analisados.

Os espectros dos vários materiais estudados encontram-se nas Figuras seguintes. Inclui-se a seguir a cada espectro uma tabela com o grupo funcional identificado, o número de onda correspondente ao máximo da banda de absorção ($\nu_{\text{máx}}$) e a respetiva atribuição.

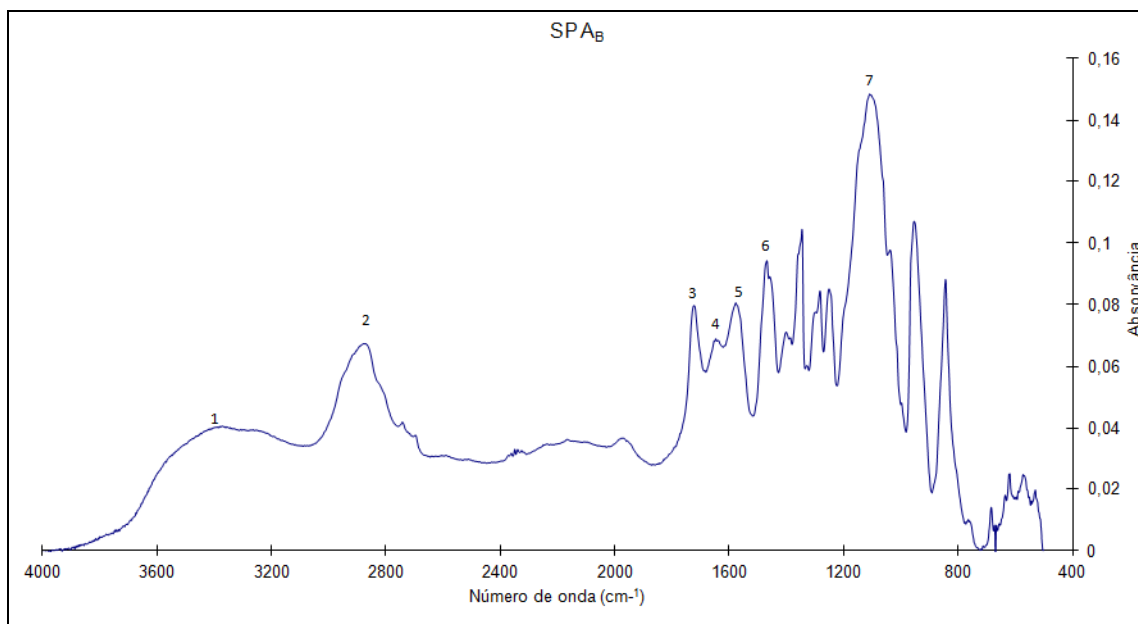


Figura 49 – Espectro da amostra SP A_B seca a 105°C (KBr).

Quadro 11 – Identificação e atribuição dos grupos funcionais/ligações envolvidas do SP A_B.

<i>Banda</i>	$\nu_{m\acute{a}x}$ (cm ⁻¹)	<i>Grupo funcional/ligações envolvidas</i>	<i>Atribuição</i>
1	3402	O-H	Vibração de extensão da ligação O-H (água)
2	2863	C-H	CH ₂ e CH ₃ vibração de extensão
3	1729	C=O	Vibração de extensão da ligação C=O do éster
4 e 5	1647 e 1578	COO ⁻	Vibração de extensão assimétrica e simétrica
6	1468	C-H	CH ₂ e CH ₃ vibração de deformação assimétrica
7	1108	C-O-C	vibração de extensão assimétrica

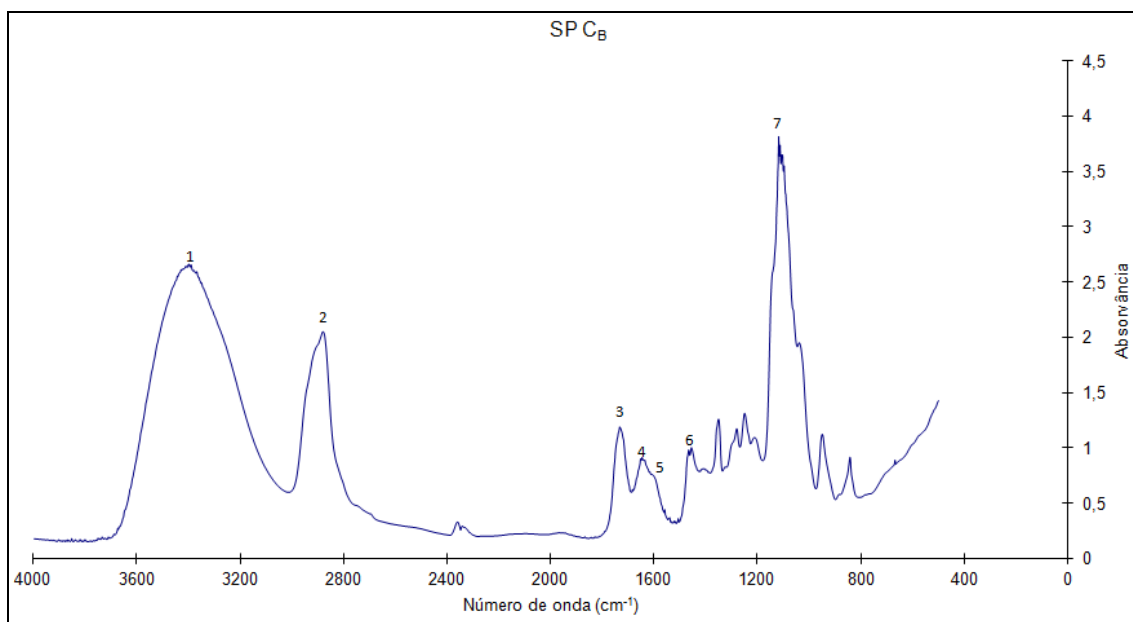


Figura 50 – Espetro da amostra SP C_B seca a 105°C (NaCl).

Quadro 12 – Identificação e atribuição dos grupos funcionais/ligações envolvidas do SP C_B.

<i>Banda</i>	<i>$\nu_{m\acute{a}x}$ (cm⁻¹)</i>	<i>Grupo funcional/ligações envolvidas</i>	<i>Atribuição</i>
1	3401	O-H	Vibração de extensão da ligação O-H (água)
2	2888	C-H	CH ₂ e CH ₃ vibração de extensão
3	1734	C=O	Vibração de extensão da ligação C=O do éster
4 e 5	1648 e 1602	COO ⁻	Vibração de extensão assimétrica e simétrica
6	1469	C-H	CH ₂ e CH ₃ deformação assimétrica
7	1118	C-O-C	vibração de extensão assimétrica

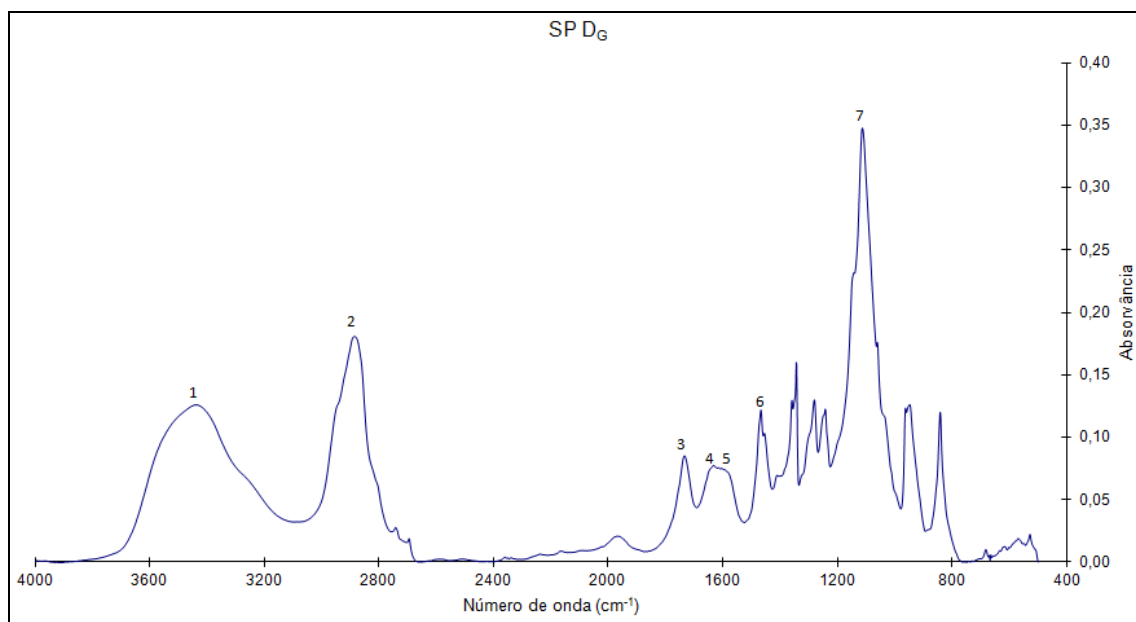


Figura 51 – Espectro da amostra SP D_G seca a 120°C (KBr).

Quadro 13 – Identificação e atribuição dos grupos funcionais/ligações envolvidas do SP D_G.

<i>Banda</i>	$\nu_{m\acute{a}x}$ (cm ⁻¹)	<i>Grupo funcional/ligações envolvidas</i>	<i>Atribuição</i>
1	3445	O-H	Vibração de extensão da ligação O-H (água)
2	2882	C-H	C-H ₂ e C-H ₃ vibração de extensão
3	1732	C=O	Vibração de extensão da ligação C=O do éster
4 e 5	1638 e 1593	COO ⁻	Vibração de extensão assimétrica e simétrica
6	1468	C-H	CH ₂ e CH ₃ deformação assimétrica
7	1114	C-O-C	vibração de extensão assimétrica

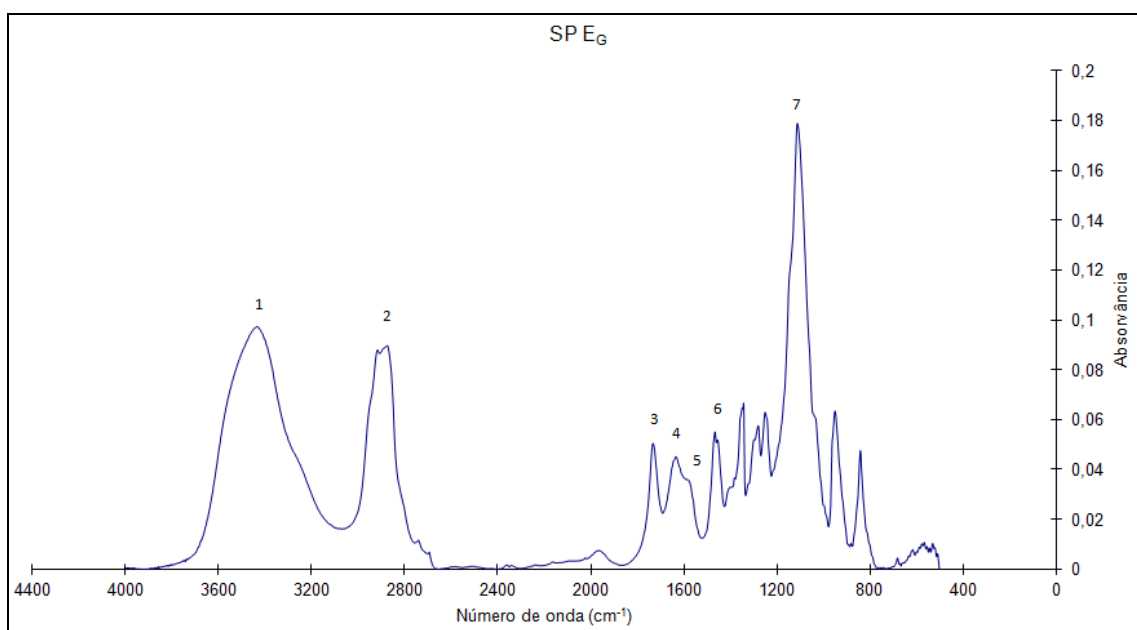


Figura 52 – Espectro da amostra SP EG seca a 120°C (KBr).

Quadro 14 – Identificação e atribuição dos grupos funcionais/ligações envolvidas do SP E_G.

<i>Banda</i>	$\nu_{m\acute{a}x}$ (cm^{-1})	<i>Grupo funcional/ligações envolvidas</i>	<i>Atribuição</i>
1	3436	O-H	Vibração de extensão da ligação O-H (água)
2	2880	C-H	CH ₂ e CH ₃ vibração de extensão
3	1728	C=O	Vibração de extensão da ligação C=O do éster
4 e 5	1635 e 1578	COO ⁻	Vibração de extensão assimétrica e simétrica
6	1468	C-H	CH ₂ e CH ₃ deformação assimétrica
7	1112	C-O-C	vibração de extensão assimétrica

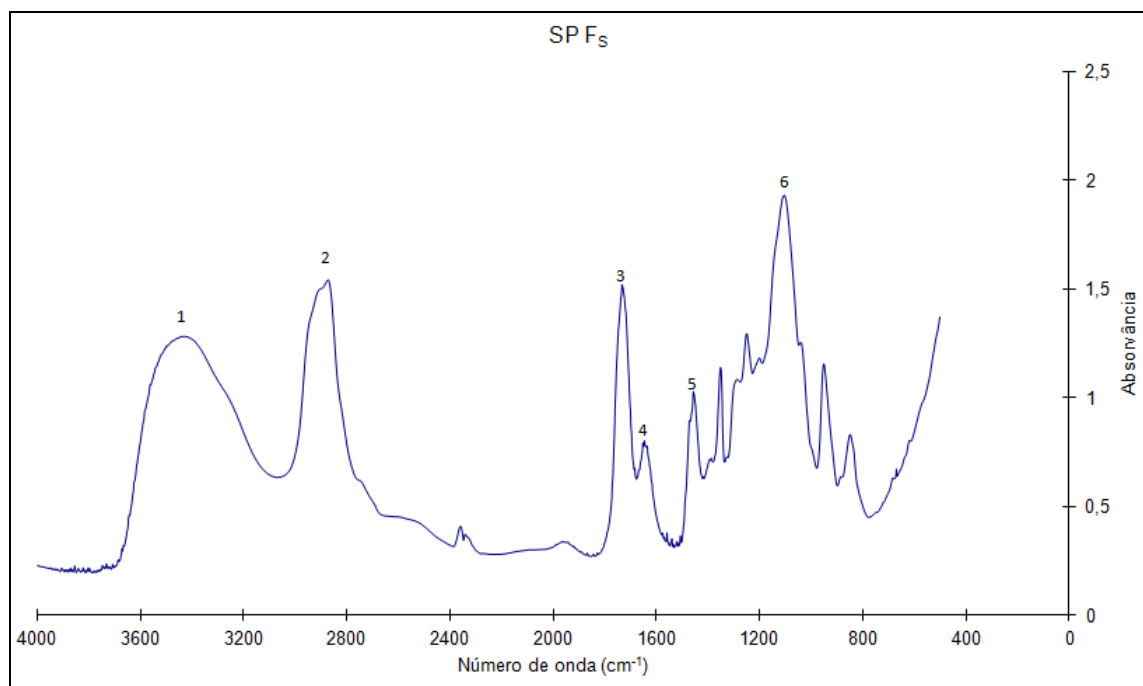


Figura 53 – Espetro da amostra SP F₅ seca a 105°C (NaCl).

Quadro 15 – Identificação e atribuição dos grupos funcionais/ligações envolvidas do SP F_s.

<i>Banda</i>	$\nu_{m\acute{a}x}$ (cm ⁻¹)	<i>Grupo funcional/ligações envolvidas</i>	<i>Atribuição</i>
1	3450	O-H	Vibração de extensão da ligação O-H (água)
2	2876	C-H	CH ₂ e CH ₃ vibração de extensão
3	1733	C=O	Vibração de extensão da ligação C=O do éster
4	1646	COO ⁻	Vibração de extensão assimétrica e simétrica
5	1456	C-H	CH ₂ e CH ₃ deformação assimétrica
6	1103	C-O-C	vibração de extensão assimétrica

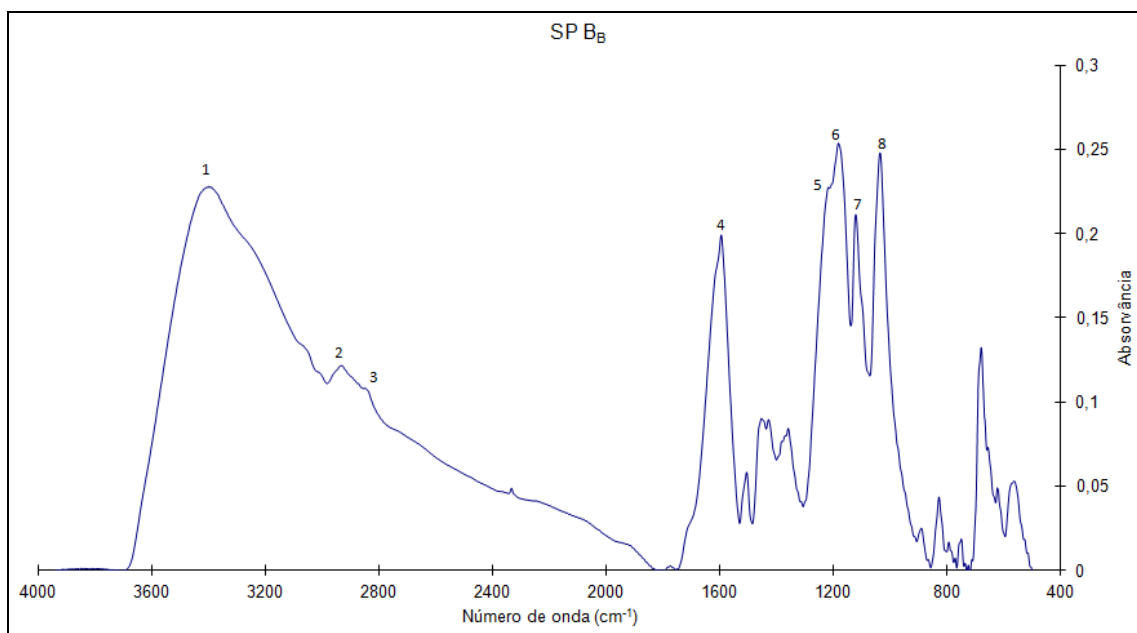


Figura 54 – Espectro da amostra SP B_B seca a 105°C (KBr).

Quadro 16 – Identificação e atribuição dos grupos funcionais/ligações envolvidas do SP B_B.

<i>Banda</i>	$\nu_{m\acute{a}x}$ (cm^{-1})	<i>Grupo funcional/ligações envolvidas</i>	<i>Atribuição</i>
1	3400	O-H	Vibração de extensão da ligação O-H (água)
2	2937	C-H	vibração de extensão do anel aromático
3	2851	C-H	CH ₂ vibração de extensão
4	1596	C=C	C=C vibração de extensão anel aromático
5	1220	S=O	vibração de extensão do ião sulfonato (SO ₃ ⁻)
6	1187	S=O	vibração de extensão do ião sulfonato (SO ₃ ⁻)
7	1124	S=O	vibração de extensão do ião sulfonato (SO ₃ ⁻)
8	1035	S=O	vibração de extensão do ião sulfonato (SO ₃ ⁻)

A análise qualitativa (Quadros 11 a 16) dos espectros (Figuras 49 a 54) dos SP teve como base a identificação de bandas pertencentes a determinados grupos funcionais baseando-se em literatura sobre espectroscopia de IV em polímeros (Bellamy, 1975; Silverstein, 2005).

Como se pode verificar pela análise espectral dos PEC, foi possível identificar as bandas características dos grupos funcionais para cada material estudado. Todos os PEC são constituídos por grupos éster (C=O), carboxilato (COO⁻) e éter (C-O-C), variando a sua intensidade relativa com a amostra de SP. O SP D_G e o SP E_G apresentam espectros de IV muito semelhantes, enquanto o SP C_B e o SP F_S apresentam as maiores bandas de éster. A sua quantificação será efetuada mais adiante.

Assim, e como se tratavam de poli(étercarboxilatos) foi efetuada uma pesquisa acerca dos monómeros acrílicos ou metacrílicos com cadeias de poliéter que lhes dão origem. Deste modo, procurou-se inicialmente informações acerca de espectros e indicação da posição dos grupos funcionais característicos destes polímeros, como sejam os ácidos poliacrílicos e polimetacrílicos assim como os poliacrilatos e polimetacrilatos. Desta forma tentou-se distinguir entre as bandas de absorção do grupo C=O de um ácido carboxílico (COOH) e de um éster. Como referido por Guven (1999) e por Eberhardt (2005) em estudos efetuados em polimetacrilatos, o grupo carbonilo de um éster apresenta uma banda entre 1730-1830 cm^{-1} ,

enquanto as bandas correspondentes ao grupo carbonilo dos ácidos carboxílicos situam-se a 1722 cm^{-1} em ácidos polimetacrílicos (Polacco, 2000) ou a 1710 cm^{-1} em ácidos poliacrílicos (Ortega-Ortiz, 2003). Assim, pode-se admitir que as bandas observadas nas amostras de PEC são de éster, pois localizam-se acima dos 1732 cm^{-1} .

Através da análise espectral do PNS, o SP B_B, foi possível identificar as bandas características do grupo funcional que caracteriza este tipo de SP, ou seja, do grupo sulfonato (R-SO_3^-) cujas vibrações podem ser observadas a 1230 , 1190 , 1130 e 1040 cm^{-1} , como referido em estudos efetuados em resinas naftalenossulfonadas em (Santos *et al.*, 2009; Colthup *et al.*, 1975). A quantificação do grupo sulfonato será efetuada mais adiante.

Devido ao seu carácter hidrofílico, o SP B_B mantém na sua estrutura uma quantidade considerável de H_2O , mesmo após secagem a 105°C e a 120°C . Como se poderá observar por TG/DSC na secção 4.5.2., a quantidade de água presente neste polímero é de cerca de 7%, tendo-se constatado ser bastante difícil retirar as moléculas de água da sua estrutura. Devido à presença de H_2O , o espetro de IV apresenta bandas características da vibração de extensão O-H da água, ligada por pontes de H aos grupos sulfonato do polímero.

4.5.1.1. Quantificação dos grupos CO_2R , CO_2^- e SO_3^-

A quantificação dos grupos funcionais teve como objetivo analisar as diferenças entre os PEC estudados, assim como quantificar o grupo R-SO_3^- no caso do PNS, e verificar se os resultados obtidos poderiam estar relacionados com os comportamentos demonstrados pelos polímeros nas pastas cimentícias e se o grau de funcionalização poderia estar relacionado com a compatibilidade cimento/SP.

a) Quantificação do grupo CO_2R

Como foi mencionado no capítulo da Parte experimental e pelas razões aí apresentadas, para a determinação do grupo funcional éster sintetizou-se o 3-(3,4-dimetoxifenil) propionato de metilo a partir do ácido 3-(3,4-dimetoxifenil) propiónico. A curva de calibração efetuada foi realizada para as diversas concentrações: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,3; 1,5; 2,0 mg de 3-(3,4-dimetoxifenil) propionato de metilo em 100 mg de KBr. Os espetros obtidos encontram-se na Figura 55. O intervalo de integração foi de $1775,08$ a 1700 cm^{-1} com o $v_{\text{máx}}$ a 1733 cm^{-1} . Os resultados que deram origem à curva de calibração (Figura 56) encontram-se no Anexo C.

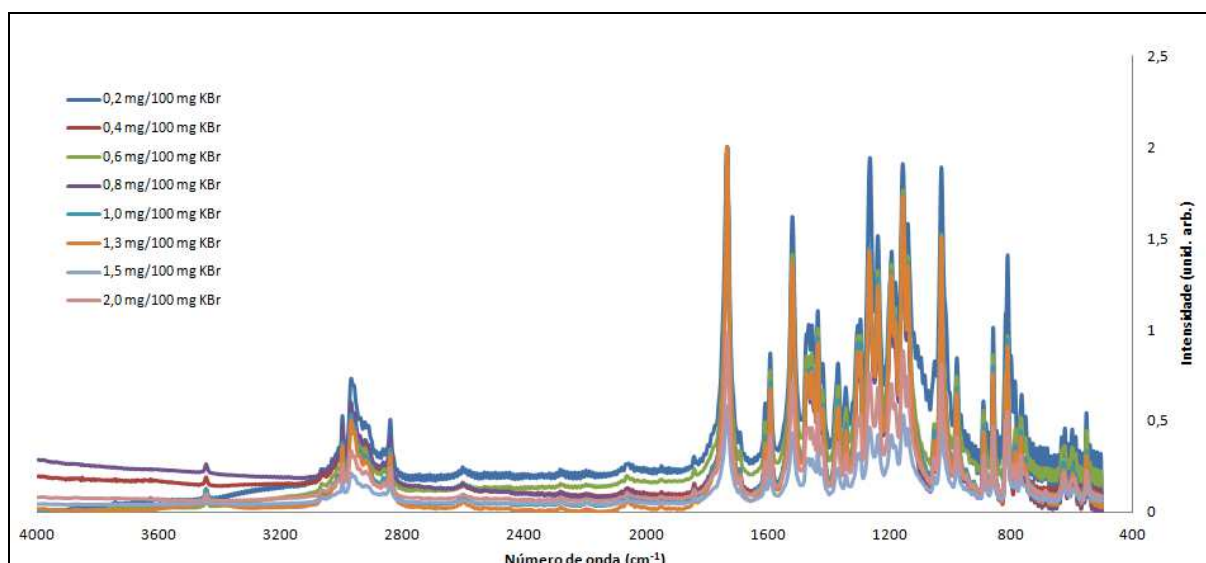


Figura 55 – Espectros do 3-(3,4-dimetoxifenil) propionato de metilo nas várias concentrações em KBr.

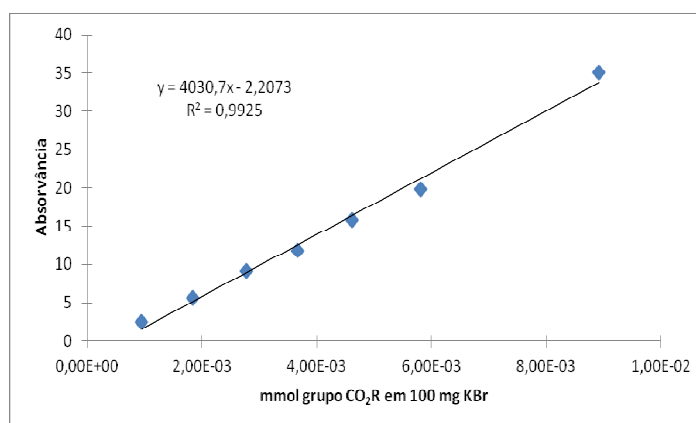


Figura 56 – Curva de calibração do grupo funcional CO₂R.

Como se pode observar na Figura 56, para as concentrações utilizadas, a relação entre a absorvância e a concentração é linear seguindo a Lei de Beer. Os resultados obtidos na quantificação do grupo CO₂R nas amostras de PEC são apresentados no Quadro 17.

Quadro 17 – Quantificação do grupo CO₂R nas amostras de PEC.

<i>Amostra SP</i>	<i>Intervalo integração (cm⁻¹)</i>	<i>mmol C=O (éster)/mg polímero em 100 mg KBr</i>
A _B	1826,7 - 1690,88	3,51x10 ⁻⁴
C _B	1775,69 - 1704,94	2,91x10 ⁻³
D _G	1844,7 - 1696,33	5,33x10 ⁻⁴
E _G	1844,7 - 1696,33	4,28x10 ⁻⁴
F _S	1798,2 - 1695,61	6,84x10 ⁻³

Como se pode verificar no Quadro 17, o polímero com uma maior densidade de grupos éster é o SP F_S, seguido do SP C_B. O SP A_B é o polímero que apresenta uma menor densidade de grupos éster.

A validação da curva de calibração dos grupos éster foi realizada para um polímero de estrutura conhecida, o PMMA. Fabricou-se uma pastilha com 1,8 mg deste reagente em 100 mg de KBr e realizou-se o espectro de IV (Figura 103 do Anexo C). A integração da área efetuou-se ao $\nu_{\text{máx}}$ de 1731,87 cm⁻¹ no intervalo de 1941,40 a 1665,35 cm⁻¹, e a área resultante foi inserida na curva de calibração do 3-(3,4-dimetoxifenil) propionato de metilo. O resultado obtido foi de 0,86x10⁻² mmol éster/mg de polímero em 100 mg de KBr, o que se assemelha razoavelmente com o valor teórico calculado (1,10x10⁻² mmol éster/mg de polímero), validando os resultados obtidos para os PEC.

b) Quantificação do grupo CO₂⁻

Para a quantificação do grupo funcional CO₂⁻ presente nos PEC foi utilizado o 3-(3,4-dimetoxifenil) propanoato de sódio a partir do ácido 3-(3,4-dimetoxifenil) propiónico (c.f. Parte experimental). A curva de calibração foi realizada para as diversas concentrações: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,3; 2,0 mg do 3-(3,4-dimetoxifenil) propanoato de sódio em 100 mg de KBr. Os espectros obtidos encontram-se na Figura 57. O intervalo de integração foi de 1689 a 1539,8 cm⁻¹ com o $\nu_{\text{máx}}$ a 1589 cm⁻¹. Os resultados que deram origem à curva de calibração (Figura 58) encontram-se no Anexo C.

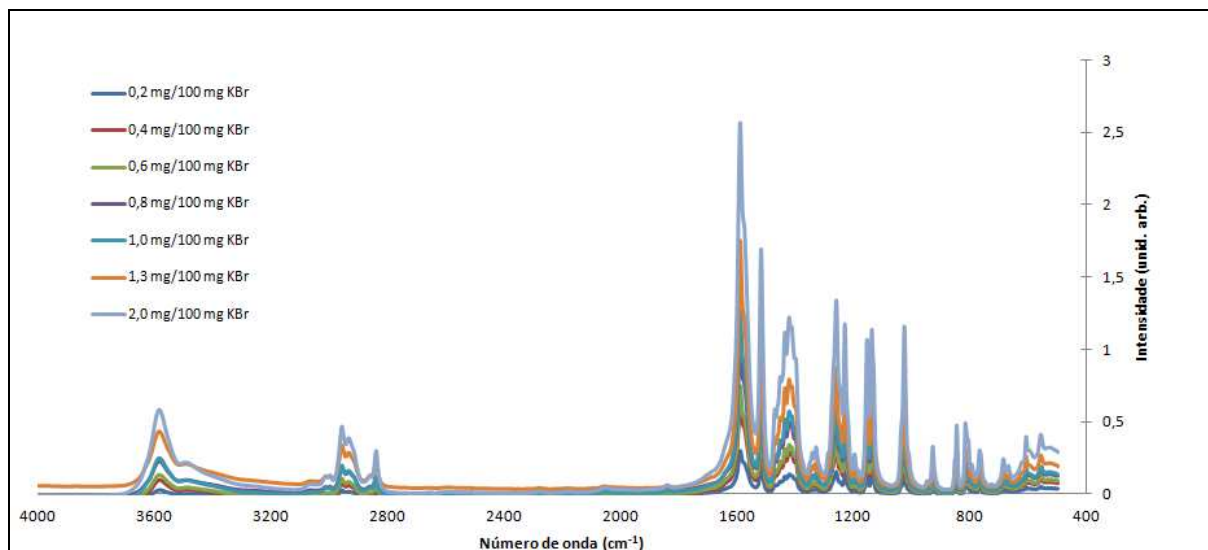


Figura 57 – Espectro do 3-(3,4-dimetoxifenil) propanoato de sódio nas várias concentrações em KBr.

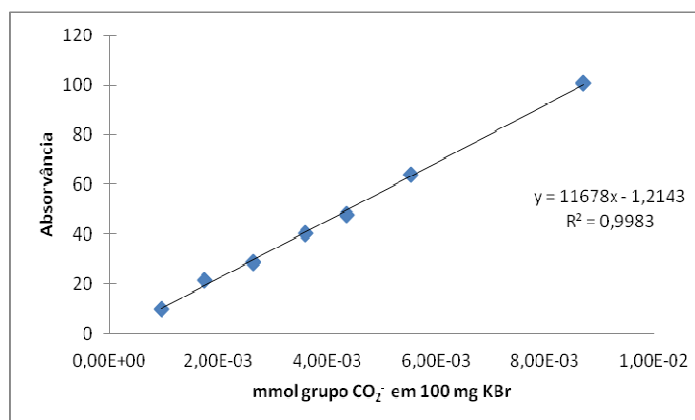


Figura 58 – Curva de calibração do grupo funcional CO₂⁻.

Como se pode observar na Figura 58, para as concentrações utilizadas, a relação entre a absorvância e a concentração é linear seguindo a Lei de Beer. Os resultados obtidos na quantificação do grupo CO₂⁻ nas amostras de PEC são apresentados no Quadro 18.

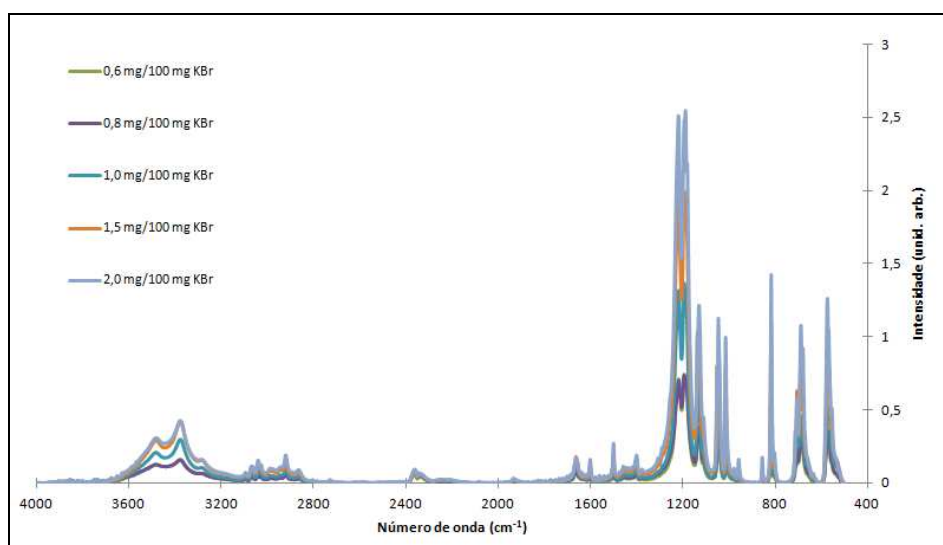
Quadro 18 – Quantificação do grupo CO_2^- nas amostras de PEC.

<i>Amostra SP</i>	<i>Intervalo integração (cm^{-1})</i>	<i>mmol COO^-/mg polímero em 100 mg KBr</i>
A _B	1685,32 - 1518,39	$1,75 \times 10^{-4}$
C _B	1674,22 - 1546,78	$9,21 \times 10^{-4}$
D _G	1696,33 - 1520,88	$2,65 \times 10^{-4}$
E _G	1696,33 - 1520,88	$1,90 \times 10^{-4}$
F _S	1676,8 - 1574,2	$7,17 \times 10^{-4}$

Como se pode verificar no Quadro 18, o polímero com uma maior densidade de grupos CO_2^- é o SP C_B, seguido do SP F_S. O SP A_B é o polímero que apresenta uma menor densidade de grupos CO_2^- .

c) Quantificação do grupo SO_3^-

Para a quantificação do grupo funcional SO_3^- presente no SP BB, foi utilizado o *p*-toluenossulfonato de sódio sintetizado a partir do ácido *p*-toluenossulfônico (c.f. Parte experimental). A curva de calibração foi constituída para as diversas concentrações: 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0 mg de *p*-toluenossulfonato de sódio em 100 mg de KBr. Os espectros obtidos encontram-se na Figura 59. O intervalo de integração foi de 1300 a 1150,45 cm^{-1} . Os resultados que deram origem à curva de calibração (Figura 60) encontram-se no Anexo C.

**Figura 59** – Espectro do *p*-toluenossulfonato de sódio nas várias concentrações em KBr.

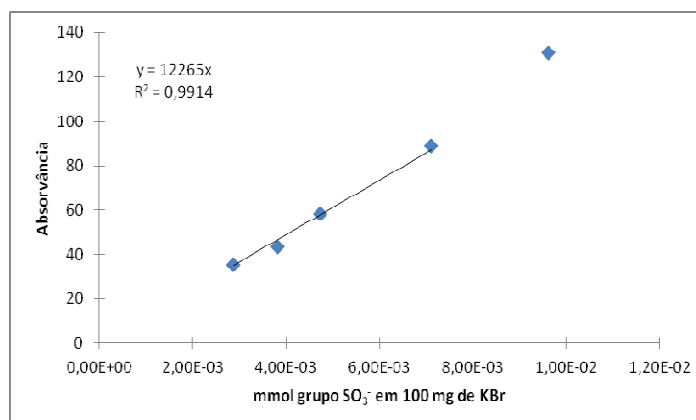


Figura 60 – Curva de calibração do grupo funcional SO₃⁻.

Como se pode observar na Figura 60, para as concentrações utilizadas, a relação entre a absorvância e a concentração é linear seguindo a Lei de Beer até à concentração de 1,5 mg de *p*-toluenossulfonato de sódio em 100 mg KBr, observando-se maior afastamento da linearidade a partir desta concentração. O resultado obtido na quantificação do grupo R-SO₃⁻ na amostra de PNS é apresentado no Quadro 19.

Quadro 19 – Quantificação do grupo SO₃⁻ na amostra de PNS.

<i>Amostra SP</i>	<i>Intervalo integração (cm⁻¹)</i>	<i>mmol SO₃⁻/mg polímero em 100 mg KBr</i>
B _B	1293,58 - 919,48	3,50x10 ⁻³

O resultado obtido (Quadro 19) indica o valor de 3,50x10⁻³ mmol SO₃⁻/mg polímero, o que correlaciona positivamente com o valor teórico calculado para uma unidade de repetição típica de PNS (4,13x10⁻³ mmol SO₃⁻/mg polímero).

A tentativa de validação da curva de calibração do grupo sulfonato foi realizada recorrendo à quantificação do SO₃⁻ presente numa amostra de *p*-toluenossulfonato de piridínio (Fluka, ≥ 99%) (2 mg/100 mg de KBr). A integração da área efetuou-se no intervalo de 1307,4 a 1138,6 cm⁻¹, e a área resultante foi inserida na curva de calibração do *p*-toluenossulfonato de sódio. O resultado obtido foi de 4,00x10⁻³ mmol/mg de amostra. O valor calculado para o composto é de 9,15x10⁻³ mmol/mg de amostra, isto é, a determinação experimental conduz a cerca de 44% do valor expectável. A diferença pode ficar a dever-se à elevada higroscopia da amostra utilizada para a validação da curva, não se conseguindo pesar com rigor a massa de

substância utilizada para as pastilhas de KBr, mesmo partindo de amostras de *p*-toluenossulfonato de piridínio previamente desidratadas acima do seu ponto de fusão durante mais de 12h.

Comparando os resultados obtidos por HPIC e por IV, verificou-se que por HPIC se obteve cerca de 54% do valor teórico enquanto por IV se obteve cerca de 85% desse valor (ca. 93-95% se se contabilizar a água presente no SP B_B). Parece assim verificar-se que a análise por IV conduz a resultados que podem ser usados na caracterização quantitativa deste tipo de polímeros.

Deste modo e tendo ainda em conta os teores de contra-íons sódio (2,84%) e cálcio (5,27%) determinados para o SP B_B, tentou-se determinar de que forma estaria cada unidade estrutural associada aos contra-íons referidos. As concentrações referidas indicam que os íons estão presentes em quantidades aproximadamente equimolares, pelo que se propõe a seguinte estrutura tipo para o SP B_B (Figura 61).

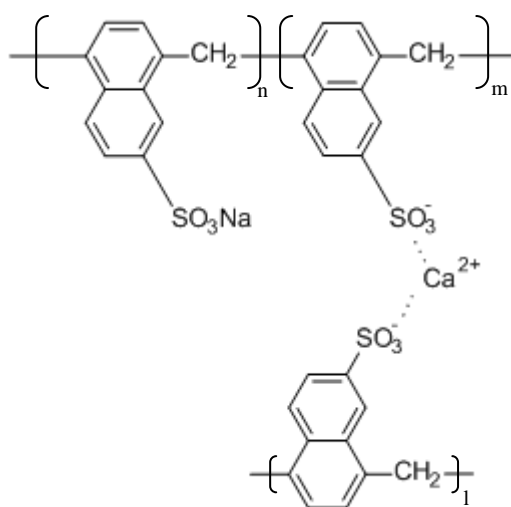


Figura 61 –Unidade estrutural de repetição aproximada para o SP B_B.

A unidade estrutural de repetição acima proposta para o SP B_B apresenta um M_w igual a 727,83 g/mol, com n=m=1 e cerca de 3,16% de Na⁺, 5,51% de Ca²⁺ e 54,46% de C. O resultado do teor de C pode ser comparado mais adiante com a análise do TOC.

d) Determinação do rácio CO₂R/CO₂⁻

Os PEC utilizados no estudo contêm unidades de repetição com funcionalidade éster e carboxilato como atrás qualitativa e quantitativamente apresentadas. De modo a estimar a

proporção de grupos $\text{CO}_2\text{R}/\text{CO}_2^-$ em cada PEC, e posteriormente relacionar com as propriedades dos SP e da mistura cimento/SP, determinaram-se as razões das respectivas áreas de integração para os dois grupos funcionais. Os resultados são apresentados no Quadro 20.

Quadro 20 – Proporção de $\text{CO}_2\text{R}/\text{CO}_2^-$ nos vários PEC.

<i>Polímero</i>	<i>mmol CO_2R / mg polímero</i>	<i>mmol CO_2^- / mg polímero</i>	<i>Rácio ($\text{CO}_2\text{R} / \text{CO}_2^-$)</i>
A _B	$3,51 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{-4}$	2,0
C _B	$2,91 \times 10^{-3}$	$9,21 \times 10^{-4}$	3,2
D _G	$5,33 \times 10^{-4}$	$2,65 \times 10^{-4}$	2,0
E _G	$4,28 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-4}$	2,3
F _S	$6,84 \times 10^{-3}$	$7,17 \times 10^{-4}$	9,5

Pela observação do Quadro 20 verifica-se que o maior rácio $\text{CO}_2\text{R}/\text{CO}_2^-$ é apresentado pelo SP F_S, enquanto os SP A_B, o SP D_G e o SP E_G apresentam os rácios mais baixos. Os SP A_B e SP D_G possuem um rácio igual, embora as concentrações molares sejam diferentes, ou seja, por cada mg de polímero o SP D_G possui uma maior concentração de grupos éster que o SP A_B, embora ambos apresentem dois grupos éster por cada grupo carboxilato. Assim, poder-se-á admitir que a cadeia estrutural do SP D_G será mais longa que a cadeia estrutural do SP A_B.

Assim, e com base no raciocínio efetuado para o PNS, também se pode tentar determinar a constituição típica de uma unidade estrutural para os PEC estudados a partir dos resultados dos contra-íões e dos grupos funcionais característicos. Verifica-se que quase todos os PEC têm como contra-ião o sódio, com exceção do SP C_B que além do sódio tem também o potássio. Então, no caso da unidade estrutural de repetição do SP C_B tem-se cerca de 66% de sódio e 34% de potássio, ambos ligados ao CO_2^- . Cada unidade de repetição estrutural engloba as letras n, m e l, que correspondem às unidades estruturais com grupo carboxilato, com grupo éster e com grupo éter, respetivamente. A determinação do tamanho médio do grupo éter em cada SP foi efetuado a partir do teor de carbono determinado pelo ensaio do TOC e a partir de iterações tendo por base o teor de contra-íões obtido experimentalmente. De salientar que o valor indicado corresponderá a um tamanho médio do grupo éter para cada SP.

Quadro 21 – Proporção molar, teor de contra-íão e de carbono de cada unidade de repetição dos SP, conforme Figuras 62 e 63.

<i>SP</i>	<i>Proporção molar (n:m:l:p)^{a)}</i>	<i>% contra-íão (Na⁺: K⁺) expectável</i>	<i>% contra-íão (Na⁺: K⁺) experimental</i>	<i>% C expectável</i>	<i>% C experimental</i>
A _B	1: 2: 7	2,91	2,61	54,67	54,55
C _B	0,66: 0,34: 3,2: 14	0,645: 0,565	0,64: 0,56	54,53	52,02
D _G	1: 2: 13	1,63	1,59	54,61	54,59
E _G	1: 2,3: 11	1,65	1,65	54,65	52,36
F _S	1: 9,5: 4	0,91	0,90	55,06	54,96

NOTA: a) os valores a negrito são dados expectáveis com base nas estruturas propostas

Da análise do Quadro 21 é possível constatar uma correlação elevada entre os valores estimados e experimentais para os teores de contra-íões e carbono, dando indicações muito positivas quanto aos modelos propostos para as estruturas tipo das unidades de repetição dos diversos polímeros em estudo.

Pode-se ainda verificar no Quadro 21 que o SP que possui a cadeia lateral de éter mais longa é o SP C_B, enquanto o SP F_S é o que possui a cadeia de éter mais curta. Os superplastificantes SP C_B, SP D_G demonstram ter cadeias de éter com comprimento semelhante. A comparação em termos de teor de carbono será efetuada mais adiante.

4.5.2. Termogravimetria / Calorimetria Diferencial de Varrimento (TG/DSC)

A análise termogravimétrica foi utilizada neste trabalho com o objetivo de verificar qual a temperatura de degradação dos polímeros estudados, de modo a determinar a sua estabilidade térmica.

Os resultados obtidos na análise por TG/DSC encontram-se nas figuras seguintes.

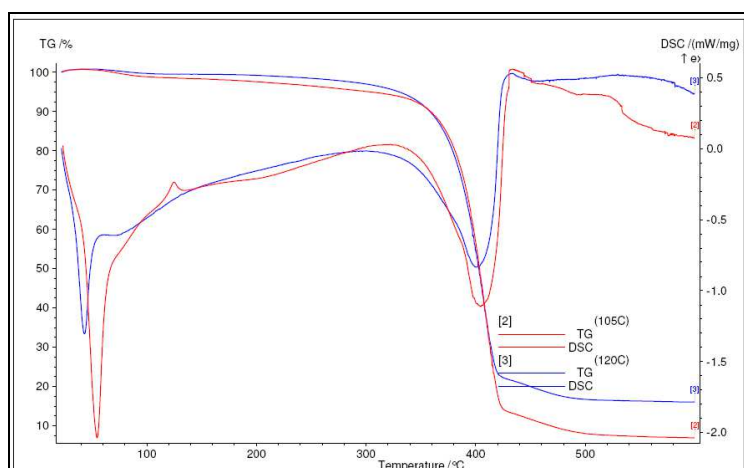


Figura 64 – Análise por TG/DSC da amostra SP A_B seca a 105°C e 120°C.

Pode-se verificar na Figura 64 que o SP A_B apresenta uma ligeira perda de massa a 80 °C que poderá ser devido à perda de solvente (água). Ambas as curvas (105 °C e 120 °C) mostram um comportamento semelhante em toda a gama ensaiada, apresentando uma transformação endotérmica (ca. 340 °C) seguida de uma exotérmica (ca. 420 °C), correspondendo à sua decomposição. Neste intervalo de temperaturas, o polímero perde mais de 85% da sua massa inicial.

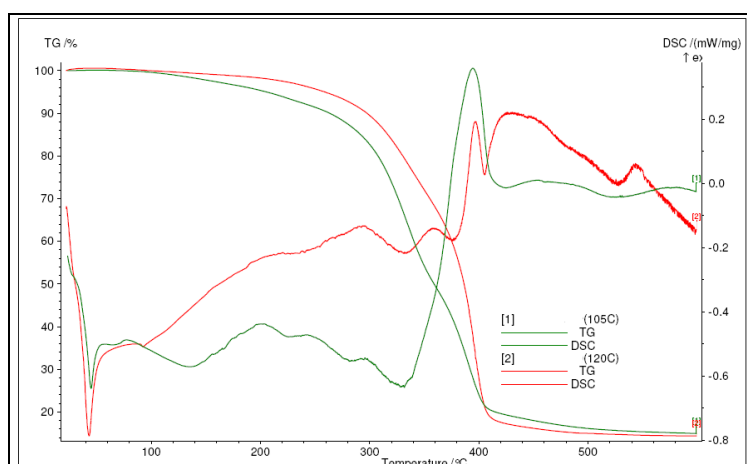


Figura 65 – Análise por TG/DSC da amostra SP C_B seca a 105°C e 120°C.

Pela análise da Figura 65 verifica-se que a decomposição do SP C_B se inicia a temperatura mais baixa (ca. 300 °C). A massa residual a 420 °C é semelhante ao material anterior.

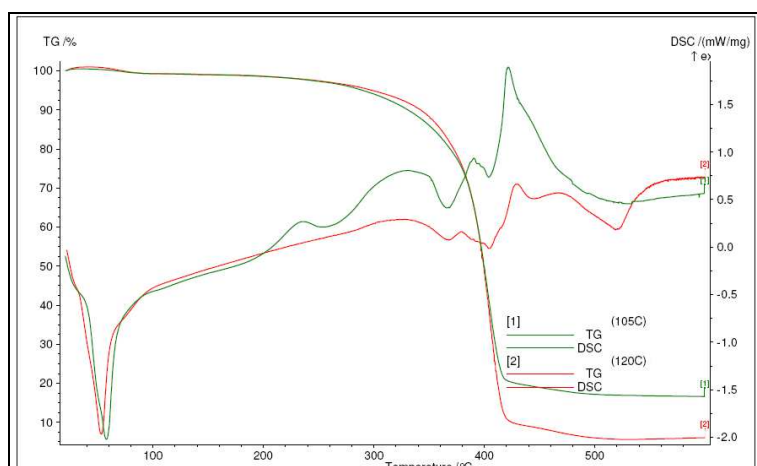


Figura 66 – Análise por TG/DSC da amostra SP D_G seca a 105°C e 120°C.

A Figura 66 mostra que o SP seco a 105 °C e a 120 °C têm um comportamento semelhante, verificando-se várias transformações exotérmicas e endotérmicas à medida que o polímero se vai decompondo. Tal como o SP A_B, também o SP D_G apresenta diferenças na massa residual das amostras secas a diferentes temperaturas (105 °C e 120 °C), verificando-se que o SP seco a 105 °C mantém uma massa residual de cerca de 20%. A temperatura de decomposição deste PEC é de cerca de 290 °C.

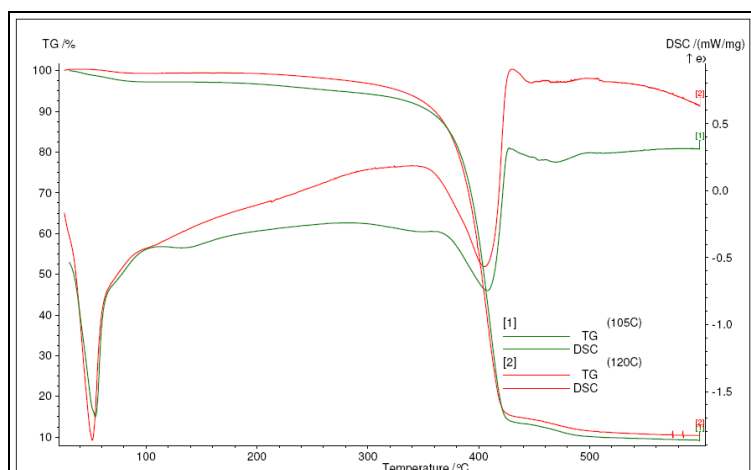


Figura 67 – Análise por TG/DSC da amostra SP E_G seca a 105°C e 120°C.

Analisando a Figura 67 verifica-se que este SP apresenta um comportamento semelhante ao do SP A_B. No entanto, e contrariamente ao que se tinha verificado no SP A_B, após a decomposição praticamente completa do polímero (ca. 420 °C), na curva do SP seco a 105 °C e na curva do SP seco a 120 °C não se evidenciam diferenças nas massas residuais.

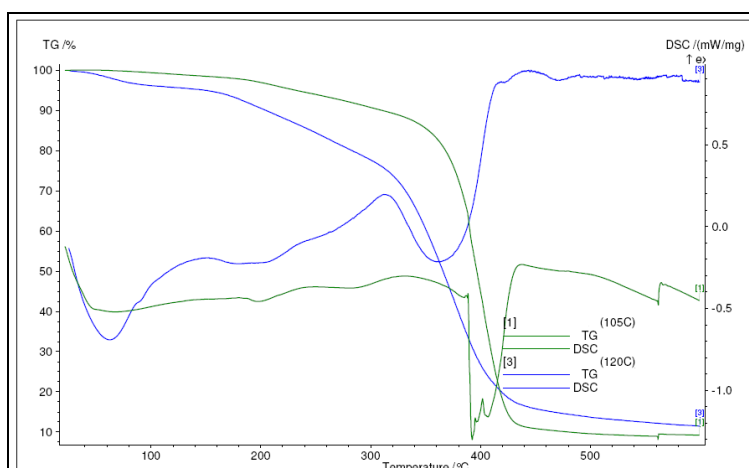


Figura 68 – Análise por TG/DSC da amostra SP F₅ seca a 105°C e 120°C.

Na observação da Figura 68 verifica-se que o SP FS, sendo o SP que tem um maior número de grupos éster é aquele que inicia a sua decomposição a menor temperatura (ca. 200 °C). Também se observa que este polímero é o que apresenta uma maior instabilidade térmica entre os PEC. Verifica-se pela curva de TG do SP seco a 120 °C que este sofre uma perda de massa mais acentuada que a observada no SP seco a 105 °C a partir dos 200 °C, o que pode indicar que a secagem prévia da amostra a 120 °C poderá tê-la degradado parcialmente.

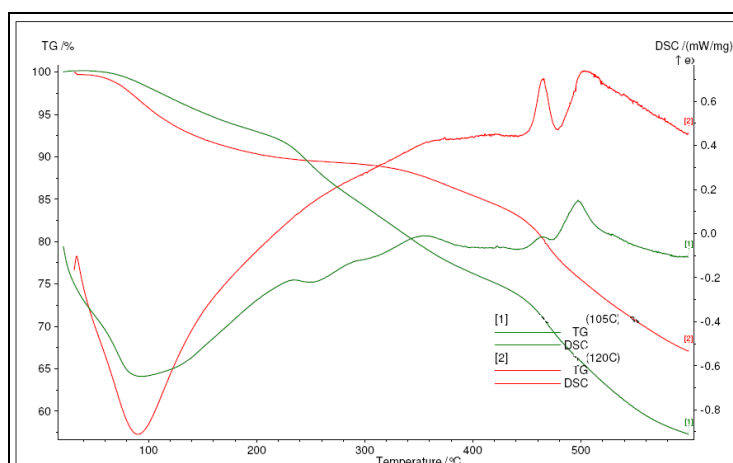


Figura 69 – Análise por TG/DSC da amostra SP B_B seca a 105°C e 120°C.

Na Figura 69 verifica-se que a curva de TG deste SP é diferente daquelas observadas para os restantes SP, mantendo entre 55-70% da sua massa inicial a temperaturas de 600 °C. Para este facto contribuirá a sua estrutura aromática. A perda de massa de cerca de 7-10% (consoante o

tipo de amostra), que se verifica até aos 200 °C deve ficar a dever-se à perda de solvente (água). A decomposição faz-se sentir progressivamente a partir dos ca. 220 °C até aos 440 °C (perda de ca. 25% de massa) e depois dessa temperatura até aos 600 °C (perda de ca. 45% da massa; amostra de 105 °C).

Em resumo, verifica-se que na maior parte dos SP analisados não se observam diferenças entre a secagem a 105 °C e a 120 °C, exceto no caso do SP F_S e do SP B_B, pelas razões anteriormente apresentadas. No caso dos PEC estudados pôde-se verificar que as temperaturas a que ocorrem a decomposição dos SP encontram-se na gama entre os 200 °C e os 420 °C.

O estudo efetuado por Coşkun (1995) sobre a estabilidade térmica de compostos aromáticos, entre os quais os PNS, vem confirmar que este tipo de compostos tem uma degradação lenta e que a partir dos 500 °C ainda mantêm cerca de 32% de massa residual e que este comportamento seria devido às suas características aromáticas.

4.6. Caracterização Química da Fase Aquosa das Pastas

A caracterização química dos SP forneceu informação acerca do pH, condutividade, teor de sulfatos, tipo de contra-íão, natureza química e grau de funcionalização. No entanto, é também necessário saber qual a influência destes parâmetros quando o SP é colocado em contacto com o cimento e a água aquando da formação da pasta cimentícia, ou seja, conhecer a influencia das propriedades dos SP na compatibilidade cimento/SP.

A fase aquosa que aqui se analisa é a água dos poros, ou seja, a solução intersticial, a qual é de extrema importância uma vez que é a partir do contacto do cimento com a água e com o SP que se iniciam os processos de hidratação. Assim, é importante analisar em que medida o SP atua durante o processo de hidratação do cimento, mais propriamente, se ocorrerá alguma alteração significativa em algum/alguns do(s) parâmetro(s) mencionados.

4.6.1. Determinação da Dosagem de Saturação

A dosagem de saturação consiste na dosagem de superplastificante, a partir da qual, qualquer acréscimo na quantidade de superplastificante não produz efeito significativo na fluidez da mistura. A dosagem de saturação foi determinada para todos os superplastificantes com o cimento CEM 1C, recorrendo-se ao ensaio de escoamento no funil, tendo por base o

procedimento descrito por Larrard (2000) no âmbito da formulação de composições de betão de alta resistência.

Para determinar a dosagem de saturação dos superplastificantes realizou-se uma série de ensaios de escoamentos a pastas de cimento em que o teor de adjuvante variou entre 0,2 % e 3,2 % da massa de cimento. Esta gama de dosagens foi escolhida para satisfazer as dosagens recomendadas pelos fabricantes dos SP (Quadro 2).

Na Figura 70 apresentam-se os resultados relativos à determinação da dosagem de saturação para o cimento CEM 1C conjuntamente com os 6 superplastificantes. O tempo de escoamento de 300g de pasta é expresso em função do teor de SP, na solução aquosa, relativamente ao cimento. Também se apresentam os resultados em função do logaritmo do tempo de escoamento e do resíduo seco dos SP. Os Quadros que deram origem aos resultados apresentados encontram-se no Anexo D.

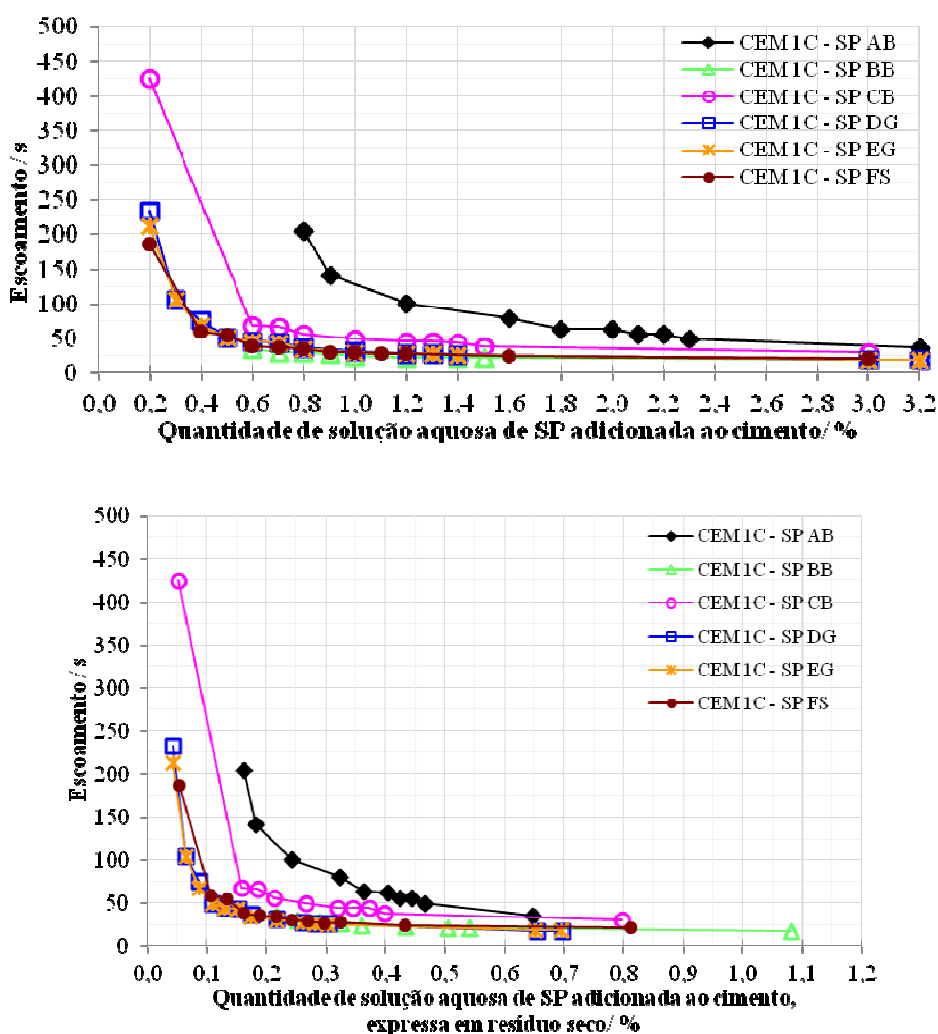


Figura 70 – Influência da dosagem de adjuvante no escoamento das pastas fabricadas com cimento CEM 1C.

Observa-se que, se for considerada a gama de dosagens recomendada pelos fabricantes, verifica-se que em alguns casos a fluidez varia consideravelmente entre os limites mínimo e máximo desse intervalo (por exemplo, o cimento CEM 1C com adjuvantes SP A_B e SP C_B); enquanto noutros casos a fluidez permanece praticamente constante ao longo do intervalo de dosagens recomendado (por exemplo, o SP B_B com o cimento CEM 1C). Por conseguinte, as dosagens recomendadas de adjuvante deverão ser sempre confirmadas antes da sua utilização em obra, mesmo nos casos em que se está a utilizar o mesmo tipo de cimento e somente o produtor ou o lote do cimento é alterado, como se verificou com os resultados obtidos com outro cimento avaliado mas não apresentado.

O superplastificante que revelou uma menor sensibilidade ao seu aumento do teor em pasta foi o SP B_B, sendo este o único superplastificante do tipo PNS. Este SP é o que possui uma maior massa volúmica, teor de resíduo seco (maior quantidade de polímero), teor de álcalis e condutividade (Quadro 3).

As combinações cimento/adjuvante mais robustas, ou seja, as pastas que demonstraram uma menor variação no tempo de escoamento com a variação da dosagem de adjuvante foram as produzidas com cimento CEM 1C e com o adjuvante SP B_B.

A determinação da dosagem de saturação foi efetuada de acordo com o método anteriormente desenvolvido por Larrard (Larrard, 2000). Este método consiste em inserir os dados experimentais do ensaio do escoamento num gráfico do logaritmo do tempo (em segundos) de escoamento versus o teor de SP expresso em percentagem do SP em resíduo seco relativamente ao teor de cimento da pasta. O método é simples e pode ser resumido pelo seguinte: uma reta, com declive de 2/5 (ou, por exemplo, a hipotenusa de um triângulo com 1% de SP em resíduo seco como base e com uma altura correspondente a 0,4 unidades logarítmicas), é inserida no gráfico e a dosagem de saturação é obtida no ponto onde esta reta faz uma tangente à curva experimental (Larrard, 2000).

A Figura 71 e o Quadro 22 mostram as dosagens de saturação determinadas de acordo com este método aplicado aos resultados do escoamento.

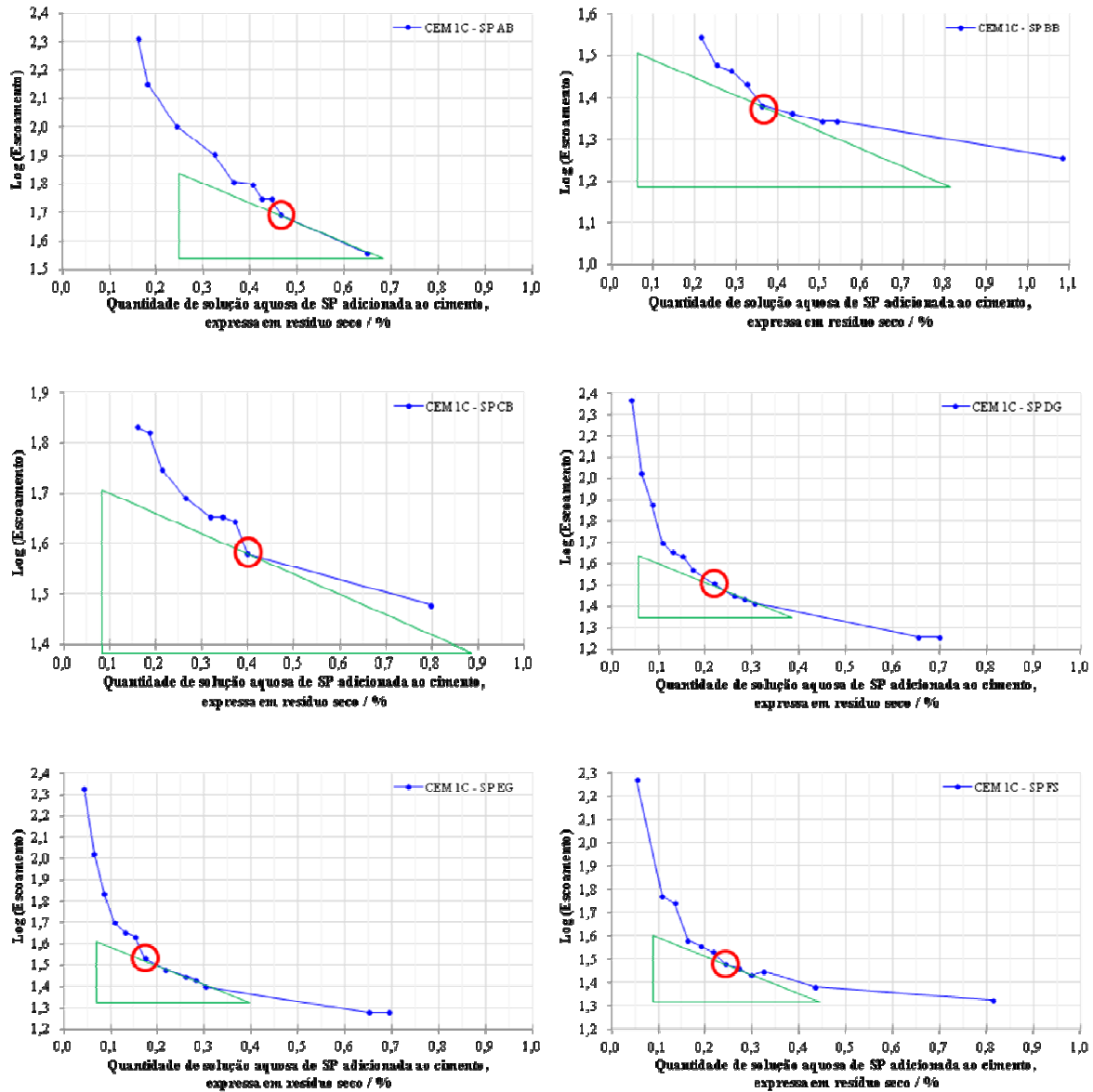


Figura 71 – Determinação da dosagem de saturação de acordo com método de Larrard (2000).

Quadro 22 – Dosagem de saturação determinada pelo ensaio de escoamento.

<i>Dosagem de saturação</i> <i>a)</i>	<i>SP A_B</i>	<i>SP B_B</i>	<i>SP C_B</i>	<i>SP D_G</i>	<i>SP E_G</i>	<i>SP F_S</i>
CEM 1C	0,47 %	0,36%	0,40%	0,22%	0,17%	0,24%

NOTA: a) dosagens de saturação expressas em percentagem de resíduo seco dos SP relativamente ao teor de cimento na pasta.

A Figura 71 mostra que as dosagens de saturação determinadas nem sempre correspondem ao máximo escoamento que é possível obter, mas geralmente fica muito próximo desse ponto. Estas dosagens de saturação correspondem, em geral, ao ponto a partir do qual ocorrem gastos

significativos e aumento dos riscos de efeitos colaterais, tais como o excesso de exsudação, segregação, sedimentação e retardamento do tempo de presa. O Quadro 23 mostra as dosagens recomendadas pelos fabricantes expressas em percentagem de resíduo seco dos SP.

Quadro 23 – Dosagens recomendadas para os SP de acordo com as fichas de produto.

<i>Dosagem de saturação a)</i>	<i>SP A_B</i>	<i>SP B_B</i>	<i>SP C_B</i>	<i>SP D_G</i>	<i>SP E_G</i>	<i>SP F_S</i>
Teor em massa de cimento (% ligante)	0,20-0,32	0,32-0,50	0,21-0,40	0,09-0,17	0,09-0,17	0,11-0,43

NOTA: a) dosagens de saturação expressas em percentagem de resíduo seco dos SP relativamente ao teor de cimento na pasta.

Da análise do Quadro 23 relativamente aos resultados que constam do Quadro 22, verifica-se que as dosagens determinadas no presente estudo (Quadro 22) encontram-se dentro da gama estabelecida pelos fabricantes, exceto no caso do SP A_B e SP D_G, cujas dosagens excedem os teores do Quadro 23. Deste modo e perante as observações efetuadas deve-se realizar o ensaio da determinação da dosagem de saturação sempre que se alterem os lotes e tipos de SP e/ou de cimento.

4.6.2. Caracterização das Fases Aquosas das Pastas

A água dos poros consiste no líquido presente nos interstícios das pastas após o início do processo de hidratação do cimento. Torna-se de extrema importância a análise da água dos poros uma vez que o comportamento de adsorção dos superplastificantes é também influenciado pela presença dos produtos de hidratação e pela sua reação com os superplastificantes (Griesser, 2002).

Antes de se proceder à extração da água dos poros e a sua respetiva análise química, efetuou-se a amassadura de acordo com o descrito no trabalho experimental e com as condições a seguir indicadas (Quadro 24).

Quadro 24 – Condições utilizadas no fabrico das pastas.

<i>Parâmetros da amassadura da pasta cimentícia a)</i>	<i>CEM 1C/ SP A_B</i>	<i>CEM 1C/ SP B_B</i>	<i>CEM 1C/ SP C_B</i>	<i>CEM 1C/ SP D_G</i>	<i>CEM 1C/ SP E_G</i>	<i>CEM 1C/ SP F_S</i>
Dosagem saturação em resíduo seco (%)	0,47%	0,36%	0,40%	0,22%	0,17%	0,24%
Quantidade de água adicionada (g)	572	590	583	588	591	590
Quantidade de SP adicionado (g) b)	34,5	15	22,5	15	12	13,5
Quantidade de polímero adicionado (g) c)	6,98	5,41	5,98	3,27	2,60	3,65

a) usando 1500 g de CEM 1C b) quantidade de solução aquosa de SP c) quantidade de solução aquosa de SP expressa em resíduo seco

Os resultados da análise química das fases aquosas das pastas com um tempo de cura de 2 e 30 minutos, obtidos nas condições referidas no Quadro 24, são apresentados no Quadro 25.

Quadro 25 – Análise química das fases aquosas das pastas das 6 combinações.

<i>Combinações</i>	<i>Parâmetros</i>						
	<i>Tempo de cura (min)</i>	<i>Volume fase aquosa (ml)</i>	<i>pH</i>	<i>Condutividade (mS/cm)</i>	<i>Na⁺ (%)</i>	<i>K⁺ (%)</i>	<i>SO₄²⁻ (%)^{a)}</i>
<i>CEM 1C</i>	2	190	13,60	51,50	0,020	0,21	0,24
	30	198	13,66	57,60	0,021	0,22	0,23
<i>CEM 1C/ SP A_B</i>	2	196	13,40	51,10	0,023	0,22	0,25
	30	205	13,45	53,40	0,024	0,24	0,23
<i>CEM 1C/ SP B_B</i>	2	190	13,60	48,40	0,022	0,22	0,23
	30	190	13,69	51,60	0,023	0,22	0,22
<i>CEM 1C/ SP C_B</i>	2	210	13,84	47,40	0,024	0,25	0,25
	30	190	13,79	50,50	0,021	0,23	0,25
<i>CEM 1C/ SP D_G</i>	2	206	13,41	50,10	0,023	0,23	0,26
	30	172	13,46	51,60	0,020	0,21	0,20
<i>CEM 1C/ SP E_G</i>	2	200	13,81	49,50	0,023	0,23	0,25
	30	198	13,90	50,90	0,022	0,22	0,24
<i>CEM 1C/ SP F_S</i>	2	200	13,65	45,00	0,021	0,21	0,24
	30	190	13,92	52,50	0,022	0,23	0,22

NOTA: a) determinação por HPIC.

A Figura 72 mostra os gráficos relativos ao volume das fases aquosas das pastas, do pH e da condutividade. Em relação aos restantes parâmetros analisados não se apresentam gráficos uma vez que as diferenças entre as 6 combinações cimento/superplastificante são pouco

significativas. Os cromatogramas relativos à concentração de sulfatos, expresso em SO_4^{2-} , das fases aquosas das pastas encontram-se no Anexo B.

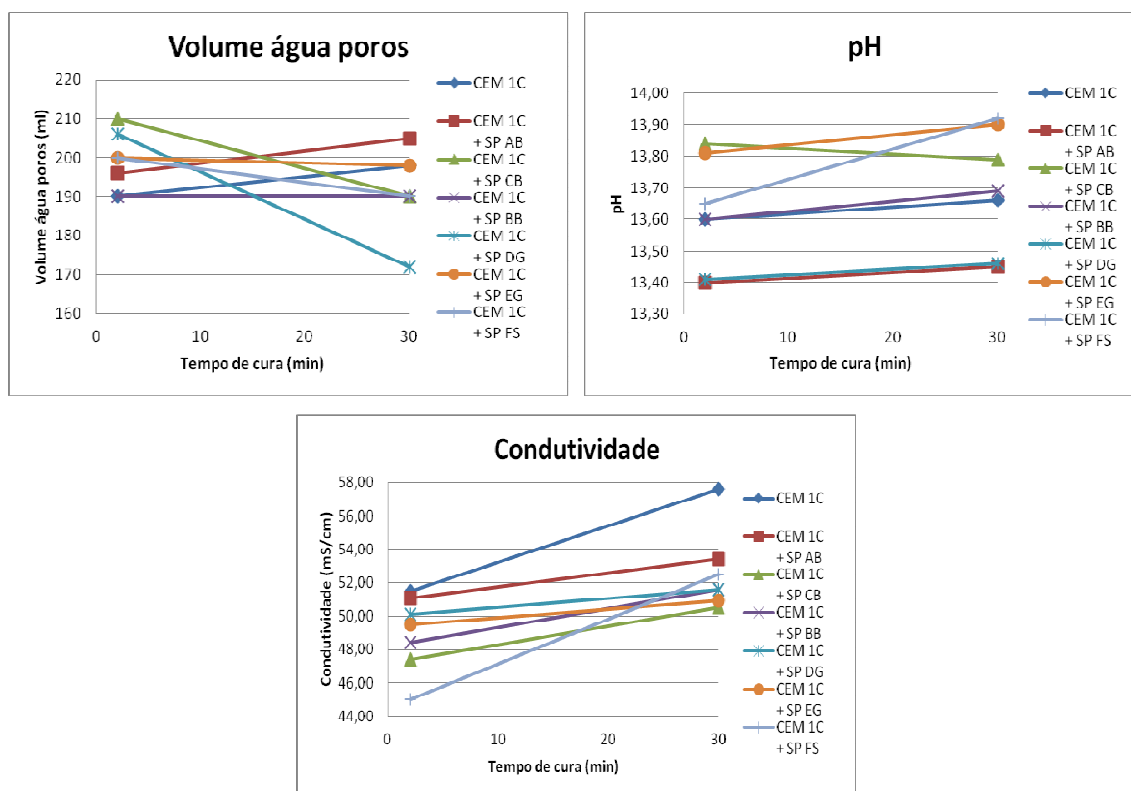


Figura 72 – Determinação do volume da água dos poros, pH e condutividade nas 6 combinações.

Como se pode observar no Quadro 25, a introdução dos SP na mistura cimento/água não implicou alterações significativas nos teores de álcalis e de sulfatos relativamente à pasta sem adição (pasta de referência), o que pode indicar que a sua ausência nas fases aquosas das pastas pode estar associada à sua adsorção na pasta.

No que diz respeito à Figura 72, relativamente ao volume extraído das fases aquosas das pastas, verifica-se que a adição dos SP produz um aumento no volume aos 2 min em comparação com a pasta de referência, exceto no caso do CEM 1C/SP B_B que mantém o volume. Dos 2 aos 30 min apenas a pasta CEM 1C/SP A_B mostra um comportamento semelhante à pasta de referência, enquanto se observa uma diminuição significativa de volume de líquido extraído nas pastas CEM 1C/SP C_B e CEM 1C/SP D_G.

Em relação ao pH, observa-se um ligeiro aumento deste parâmetro dos 2 aos 30 min em todas as combinações, exceto na pasta CEM 1C/SP C_B. A adição dos SP aumentou o pH da fase aquosa das pastas aos 2 min em relação à pasta de referência em quase todas as combinações, exceto no caso das pastas CEM 1C/SP A_B e CEM 1C/SP D_G. Este comportamento pode

indicar que o pH dos SP parece não influenciar o pH da fase aquosa das pastas nos primeiros minutos de hidratação, uma vez que o pH é bastante alcalino. Após os 30 minutos, a maioria das combinações cimento/SP mantém o pH, no entanto existem duas combinações que apresentam variações dos 2 aos 30 minutos: o CEM 1C/SP E_G e o CEM 1C/SP F_S. Em ambos os casos o pH aumenta dos 2 aos 30 minutos e, sendo estes os dois SP com pH mais ácido, pode significar que, à medida que o processo de hidratação do cimento foi ocorrendo, o pH da fase aquosa das pastas foi-se tornando mais básico.

Em termos de análise da condutividade, a adição dos SP às pastas fez diminuir a condutividade da água dos poros aos 2 min em relação à pasta de referência. Verifica-se que a combinação CEM 1C/ SP A_B é a que mais se aproxima do comportamento da pasta de referência, sendo o SP A_B o SP adicionado em maior quantidade e também o SP que possui a segunda maior condutividade. A combinação CEM 1C/ SP F_S é a que apresenta uma condutividade mais baixa aos 2 minutos, observando-se o maior aumento nesta combinação aos 30 minutos quando comparada com as restantes combinações. O SP F_S é o SP com menor condutividade, podendo-se admitir que à medida que a hidratação foi ocorrendo assim como a adsorção do SP, este deixou de estar em solução e, conseqüentemente, aumentou a condutividade da solução. A passagem de espécies iônicas para a solução também veio contribuir para o aumento da condutividade. Assim, parece existir relação entre a condutividade dos SP e a condutividade da solução da água dos poros no processo de hidratação do cimento.

De um modo geral, não se observam diferenças significativas entre PEC e PNS, nem entre PEC, exceto no caso do pH nas pastas CEM 1C/SP A_B e CEM 1C/SP D_G.

4.7. Determinação da Quantidade Consumida de Superplastificante

Com o objetivo de determinar a quantidade consumida de superplastificante nas pastas cimentícias, foi efetuado o ensaio da determinação do TOC no resíduo seco dos SP e posteriormente nas fases aquosas das pastas produzidas com a dosagem de saturação determinada para cada SP.

A quantidade consumida de superplastificante, designada como a diferença entre a quantidade de SP adicionada no início do fabrico da amassadura (pasta) e o que permanece em solução (fase aquosa das pastas) após terem sido iniciados os processos de hidratação.

4.7.1. Carbono Orgânico Total (TOC)

Os resultados obtidos na análise por TG/DSC, apresentados na secção 4.5.2., mostram que os PEC sofrem degradação a partir de, aproximadamente 400 °C e que o PNS é o único que ainda não se encontra completamente degradado a essa temperatura. Assim, a determinação do TOC foi efetuada a 600 °C, enquanto no resíduo seco das fases aquosas das pastas foi determinado a 1000 °C, de acordo com o constante na literatura (Plank, 2008).

O resultado obtido a 600 °C no resíduo seco a 105 °C são apresentados no Quadro 26.

Quadro 26 – Determinação do TOC no resíduo seco dos SP.

<i>Temperatura</i>	<i>TOC (%C)</i>					
	<i>SP A_B</i>	<i>SP C_B</i>	<i>SP B_B</i>	<i>SP D_G</i>	<i>SP E_G</i>	<i>SP F_S</i>
600°C	54,55	52,02	54,62	54,59	52,36	54,96

Como se pode verificar no Quadro 26 e na Figura 73, os SP apresentam teores semelhantes no que diz respeito ao carbono orgânico total (a maior diferença é de 2%), verificando-se, também que não existem diferenças entre os PEC e o PNS.

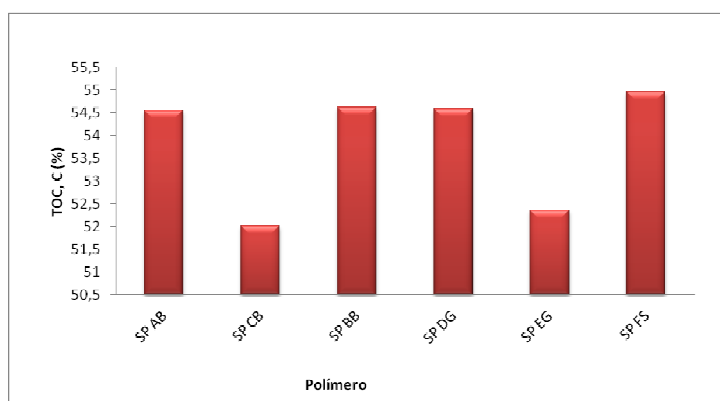


Figura 73 – Determinação do TOC no resíduo seco dos SP a 600°C.

Os resultados obtidos no ensaio do TOC podem ser comparados com aqueles obtidos para os modelos das várias estruturas tipo das unidades de repetição dos SP (cf. Quadro 21).

Com base nos Quadros 21 e 26, verifica-se que, exceto no caso do PNS SP B_B, os resultados experimentais do teor de C são inferiores aos valores determinados para os modelos considerados (estruturas tipo das unidades de repetição), sendo as maiores diferenças registadas no SP C_B e SP E_G. No entanto, e como as diferenças observadas não são

consideradas significativas, pode-se admitir que as estruturas das unidades de repetição apresentadas para os SP estarão próximo das estruturas reais.

Após ter sido determinado o carbono orgânico no resíduo seco dos SP, determinou-se o carbono orgânico nas fases aquosas das pastas após a adição do SP, para se calcular a quantidade de SP adsorvido na pasta. O Quadro 27 mostra os resultados obtidos na fase aquosa extraída das pastas com uma cura de 2 e de 30 min. As quantidades de cimento, água e solução aquosa de SP são as referidas no Quadro 24.

Quadro 27 – Determinação do TOC na fase aquosa extraída das pastas com cura de 2 e 30 minutos.

<i>Tempo de cura (min)</i>	<i>TOC (%C) a)</i>						
	<i>CEM 1C + SP A_B</i>	<i>CEM 1C + SP C_B</i>	<i>CEM 1C + SP B_B</i>	<i>CEM 1C + SP D_G</i>	<i>CEM 1C + SP E_G</i>	<i>CEM 1C + SP F_S</i>	<i>CEM 1C</i>
2	1,21	1,13	0,52	0,71	0,75	1,18	1,73
30	0,06	0,00	0,53	0,17	0,05	0,09	0,13

a) os resultados apresentados para as fases aquosas das pastas com o SP estão subtraídos do resultado correspondente à fase aquosa da pasta só com cimento.

Pode-se verificar que, de um modo geral o teor de carbono orgânico é mais baixo aos 30 minutos do que aos 2 minutos, com exceção da pasta com SP B_B que manteve o teor durante os 30 minutos, o que pode significar que a quantidade consumida (adsorvida/intercalada) de SP, expressa em % de adsorção, aumenta à medida que ocorre a hidratação do cimento, o que pode ser observado no Quadro 28 e, graficamente, na Figura 74.

Quadro 28 – Determinação da quantidade consumida na fase aquosa extraída das pastas com cura de 2 e 30 minutos.

<i>Tempo de cura (min)</i>	<i>Quantidade consumida (% adsorção)</i>					
	<i>SP A_B</i>	<i>SP C_B</i>	<i>SP B_B</i>	<i>SP D_G</i>	<i>SP E_G</i>	<i>SP F_S</i>
2	68,22	63,69	82,40	60,23	44,97	41,25
30	98,42	100,00	82,06	90,76	96,33	94,30

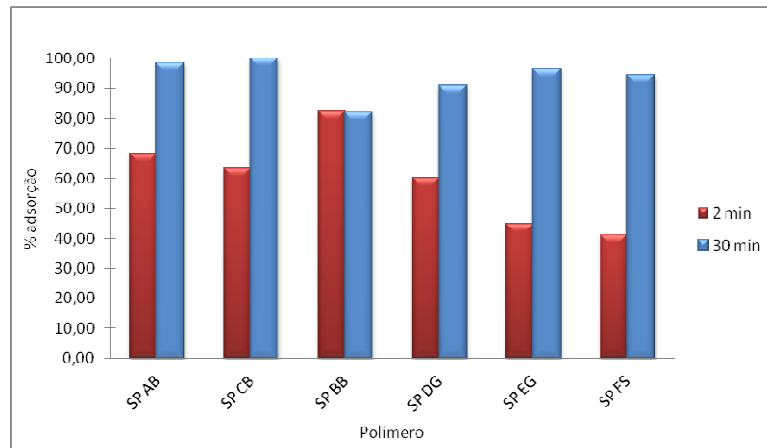


Figura 74 – Determinação da quantidade consumida, expressa em % adsorção, nas fases aquosas das pastas com cura de 2 e 30 min a 1000°C.

Pode-se verificar na Figura 74 que, em todos os SP analisados, a quantidade consumida, expressa em % de adsorção, é superior aos 30 minutos em relação aos 2 minutos, exceto no caso do PNS. Verifica-se que o SP B_B é o SP que apresenta maior adsorção aos 2 minutos e o SP F_S o que apresenta menor adsorção, observando-se que o SP C_B e o SP D_G possuem uma adsorção semelhante. Relativamente à adsorção aos 30 minutos, o SP C_B adsorve-se completamente na pasta cimentícia, enquanto o SP B_B mantém a adsorção durante os 30 minutos de cura, o que pode significar que a adsorção do PNS ocorre durante os primeiros minutos de hidratação. No que diz respeito aos restantes PEC, o que apresenta uma menor adsorção após os 30 minutos é o SP D_G. Assim, a partir dos resultados obtidos pode-se verificar que os dois PEC com maior adsorção no final do ensaio (SP A_B e SP C_B) foram aqueles onde a quantidade de polímero adicionada foi maior (6,98 e 5,98%, respetivamente).

Pode-se admitir, portanto, que a quantidade consumida se deve exclusivamente ao SP pois o cimento é o mesmo. O SP F_S foi o menos consumido aos 2 minutos e é aquele que apresenta uma razão CO₂R/CO₂⁻ mais elevada, enquanto o SP C_B, que foi o único totalmente consumido ao fim dos 30 minutos é aquele que apresenta uma cadeia lateral de éter mais longa.

4.8. Compatibilidade Cimento/ Superplastificante

Os superplastificantes afetam as propriedades dos sistemas cimentícios de variadas formas, as quais podem ocorrer simultaneamente, como por exemplo, a interferência química nas reações de hidratação e a ação física com os produtos de hidratação (Ramachandran *et al.*, 1998).

Devido a tais interferências, podem surgir problemas tais como uma rápida perda de trabalhabilidade ou o retardar do tempo de presa. O atraso pode ser resultado de uma sobredosagem do superplastificante ou de uma diminuição da temperatura ambiente (Bedard, 2005). Por outro lado, se a trabalhabilidade se mantém por um longo período de tempo, sem ocorrer segregação, pode-se dizer que existe compatibilidade entre o cimento e o superplastificante (Vieira, 2008).

Com o ensaio de escoamento pretende-se aferir principalmente a viscosidade das pastas em função do tipo de cimento e superplastificante (para a dosagem de saturação determinada para o superplastificante). Assim, com a realização deste ensaio determina-se o tempo que determinado volume de pasta demora a fluir através do orifício do funil. A determinação do tempo de escoamento permite avaliar a compatibilidade do cimento com o superplastificante.

Os resultados dos ensaios realizados para determinar a compatibilidade das combinações cimento/adjuvante são apresentados nos Quadros 29, 30 e 31. A compatibilidade é aqui considerada como a capacidade de uma pasta com um determinado par cimento/adjuvante preservar as suas propriedades reológicas num nível elevado com o tempo sem que a pasta apresente exsudação ou segregação significativas (Custódio *et al.*, 2012). A Figura 75 ilustra os resultados obtidos. Não são apresentados os resultados referentes à pasta de referência, uma vez que não ocorreu escoamento e no espalhamento obteve-se um diâmetro muito pequeno.

Quadro 29 – Ensaio de escoamento para as combinações cimento/ SP ensaiadas.

<i>Tempo após o início da amassadura</i>	<i>Escoamento (s)</i>					
	<i>SP A_B</i>	<i>SP B_B</i>	<i>SP C_B</i>	<i>SP D_G</i>	<i>SP E_G</i>	<i>SP F_S</i>
10 min	40	26	43	33	22	26
30 min	47	26	49	33	22	27
60 min	45	27	52	35	25	27

Sendo o escoamento uma grandeza que permite aferir da fluidez da pasta, pode-se verificar no Quadro 29 que a pasta que obteve uma maior fluidez foi a CEM 1C/SP E_G e a que apresentou uma maior perda de fluidez foi a pasta CEM 1C/SP C_B. No entanto, e de um modo geral, verifica-se que o desempenho do cimento CEM 1C pode ser considerado bom tanto com os

PEC como com o PNS. As pastas produzidas com os SP E_G, SP B_B e SP F_S apresentaram a fluidez mais elevada, enquanto as pastas menos fluidas foram aquelas produzidas com os SP C_B, SP A_B e SP D_G.

A perda de fluidez ao longo do ensaio por parte da pasta CEM 1C/SP C_B pode estar relacionada com a quantidade consumida e com o comprimento da cadeia lateral de éter, uma vez o SP C_B foi o que apresentou uma maior quantidade consumida aos 30 minutos (100%) e uma cadeia lateral de éter mais longa (com cerca de 14 unidades estruturais de repetição de éter por cada unidade de repetição de éster), o que pode ter produzido pastas mais viscosas.

Com o ensaio de espalhamento (Quadro 30) pretende-se aferir principalmente da tensão de cedência das pastas em função do tipo de cimento e do superplastificante (para a dosagem de saturação determinada para o superplastificante). A determinação do espalhamento permite avaliar a compatibilidade do cimento com o superplastificante.

Quadro 30 – Ensaio de espalhamento para as combinações cimento/ SP ensaiadas.

<i>Tempo após o início da amassadura</i>	<i>Espalhamento (mm)</i>					
	<i>SP A_B</i>	<i>SP B_B</i>	<i>SP C_B</i>	<i>SP D_G</i>	<i>SP E_G</i>	<i>SP F_S</i>
10 min	110	160	146	137	138	146
30 min	113	168	137	133	147	150
60 min	115	168	138	135	155	157

Relativamente ao espalhamento das pastas, a que apresentou um maior espalhamento foi a CEM 1C/SP B_B, e a CEM 1C/SP A_B a que apresentou o menor espalhamento. Cinco combinações apresentaram um ligeiro aumento do diâmetro de espalhamento durante o período avaliado (CEM 1C/SP A_B, CEM 1C/SP E_G e CEM 1C/SP F_S).

Pode-se, então, verificar, que o maior espalhamento ocorreu na pasta com menor quantidade consumida de SP e que o espalhamento mais baixo se obteve na pasta com a segunda maior quantidade consumida. Note-se, também, que as pastas que verificaram, de um modo geral ao longo do ensaio, um espalhamento mais baixo são as que são constituídas por superplastificantes com rácio CO₂R/CO₂⁻ mais baixo (SP A_B e SP D_G). Aliás, pode-se admitir que o espalhamento poderá estar relacionado com o rácio CO₂R/CO₂⁻, uma vez que a pasta com o superplastificante que possui o rácio CO₂R/CO₂⁻ mais elevado (SP F_S) é a que obteve um melhor espalhamento, entre os PEC.

A exsudação consiste na avaliação da quantidade de água que reflui à superfície da pasta repousada, durante um certo período de tempo (3 horas), com impedimento de qualquer evaporação da água (Coutinho, 1997).

O objetivo deste ensaio, e cujos resultados são apresentados no Quadro 31, prende-se em averiguar se a dosagem de superplastificante utilizada provoca exsudação ou não, atendendo-se a que nas situações em que ocorre demasiada exsudação, as pastas não são aplicadas na prática.

Quadro 31 – Ensaio de exsudação para as combinações cimento/ SP ensaiadas.

<i>Tempo após o início da amassadura</i>	<i>Exsudação (g)</i>					
	<i>SP A_B</i>	<i>SP B_B</i>	<i>SP C_B</i>	<i>SP D_G</i>	<i>SP E_G</i>	<i>SP F_S</i>
3h	2,0	2,4	0,6	4,2	4,4	5,3

No Quadro anterior pode-se verificar que a pasta com maior exsudação foi a CEM 1C/SP F_S e a que apresentou menor exsudação foi a CEM 1C/SP C_B, enquanto as pastas CEM 1C/SP D_G e CEM 1C/SP E_G apresentaram exsudações muito semelhantes, embora o nível de exsudação não seja significativo.

Aliás, a pasta que exibiu maior exsudação foi aquela que tem o SP com o rácio CO₂R/CO₂⁻ mais elevado e cadeia lateral de éter mais curta, enquanto a exsudação mais baixa foi demonstrada pela pasta com SP com uma cadeia lateral de éter mais longa, mas em que também se observa uma maior quantidade consumida de polímero. Pode-se admitir que existe uma relação entre a quantidade consumida de polímero com a exsudação, pois quanto maior a quantidade consumida de polímero mais baixa foi a exsudação, no que diz respeito aos PEC.

Na Figura 75 apresenta-se um resumo dos Quadros anteriores.

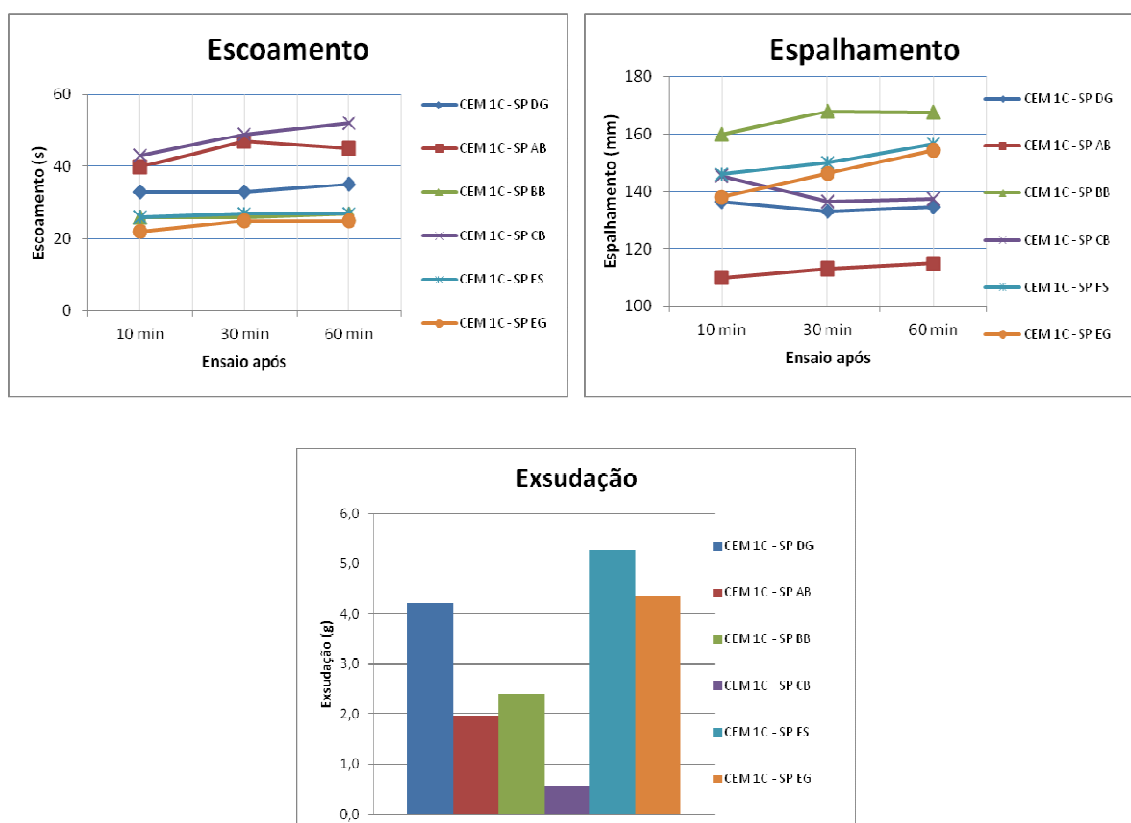


Figura 75 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação das 6 combinações.

De um modo geral, pode-se admitir que o cimento estudado CEM 1C mostrou-se compatível com todos os SP, quer se tratassem de PEC ou de PNS. Parece, também, não haver diferenças de comportamento entre os PEC e o PNS, apenas notando-se que o PNS apresentou um maior espalhamento, sendo também este SP que apresenta um maior teor de polímero na solução aquosa do SP (36,06%).

4.8.1. Momento da Adição do Superplastificante

O efeito dos superplastificantes na trabalhabilidade do betão é descrito pela capacidade dos SP se adsorverem nas partículas de cimento. Assim, fatores como o tipo, a dosagem e o momento de adição dos SP, podem provocar diferentes efeitos de fluidez nas pastas cimentícias (Kung, 1999). Com os ensaios do momento da adição efetuados no decurso do trabalho experimental desta tese, pretendeu-se verificar qual a influência da adição faseada do superplastificante. Também se pretendeu analisar se haveria diferenças no comportamento entre cada tipo de superplastificantes, PNS e PEC, com o cimento em estudo.

Com o objetivo de determinar a influência do momento da adição do SP, consideraram-se os resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação do cimento em estudo

CEM 1C com os 6 superplastificantes no teor de saturação e, com o objetivo de obter mais informação acerca deste parâmetro, foram efetuados ensaios também com os cimentos designados por CEM 2C e CEM 1S, cujos resultados estão reportados no Anexo E. Os gráficos resultantes são apresentados na Figura 76.

As combinações cimento/superplastificante sujeitas a este ensaio foram selecionadas através do critério da pior combinação, ou seja, a combinação que produziu piores resultados em termos de escoamento e espalhamento ao longo dos 60 minutos de ensaio, isto é, a combinação considerada mais incompatível.

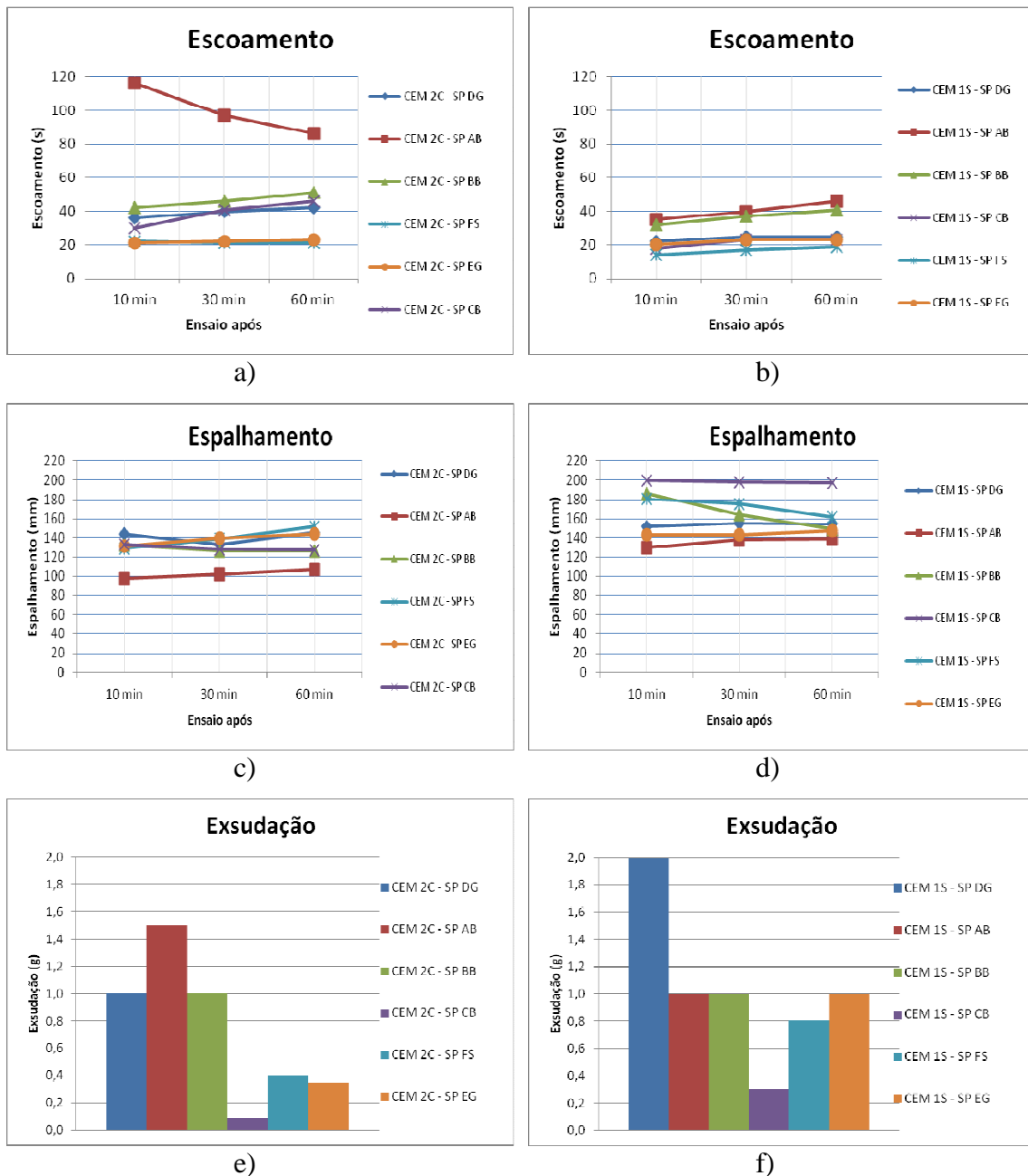


Figura 76 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação das 6 combinações com o cimento CEM 2C (a, c, e) e com o cimento CEM 1S (b, d, f).

O primeiro objetivo consistiu em selecionar duas combinações cimento/SP que demonstrassem ser menos compatíveis. A base para se efetuar a seleção foram os resultados obtidos, principalmente, nos ensaios de escoamento e espalhamento.

Verificou-se, após análise de todos os escoamentos, espalhamentos e exsudações do cimento CEM 1C com os 6 SP que este cimento tinha demonstrado ser compatível durante os 60 minutos.

A combinação do CEM 2C com o SP A_B demonstrou diferenças relativamente ao comportamento apresentado com o cimento CEM 1C, onde se observa um escoamento mais lento (uma menor fluidez) ao longo dos 60 minutos, acompanhado por um menor espalhamento. No entanto, a exsudação foi a mais elevada de todas as combinações.

No caso das combinações do CEM 1S com os 6 SP, em termos de escoamento não se verificaram diferenças significativas; no entanto, a combinação CEM 1S/ B_B foi a que demonstrou um maior decréscimo no espalhamento, ou seja, perda de trabalhabilidade, ao longo dos 60 minutos. Observa-se, porém, que as combinações com este cimento foram as que apresentaram maiores espalhamentos em relação aos cimentos CEM 1C e CEM 2C.

A exsudação dos 6 superplastificantes com cimento CEM 1C foi sempre superior comparativamente aos resultados obtidos no mesmo ensaio com os outros dois cimentos. Aliás, observa-se que o SP C_B é o superplastificante que mantém a mesma tendência nos três ensaios qualquer que seja o cimento.

Após se ter efetuado a análise dos 6 SP com os 3 cimentos e o seu comportamento no escoamento, espalhamento e exsudação, selecionou-se a combinação CEM 1S/ SP B_B por ter apresentado uma diminuição significativa no espalhamento ao longo do tempo de ensaio.

A outra combinação selecionada foi a CEM 2C/ SP A_B, uma vez que possui o menor espalhamento ao longo dos 60 min, a menor fluidez e a maior exsudação.

Após a seleção das duas combinações com maior incompatibilidade, CEM 2C/ SP A_B e CEM 1S/ SP B_B, realizou-se o ensaio alterando o momento da adição do SP e da quantidade adicionada.

Os resultados obtidos encontram-se no Anexo F e os gráficos representativos podem ser visualizados na Figura 77. Relembra-se que por “método alternativo” designou-se a alteração

do momento da adição e por “método fabricante” o método adotado pelos fabricantes de SP e que se baseia na adição de todo o SP (relativo à dosagem de saturação) após os 90 segundos de amassadura.

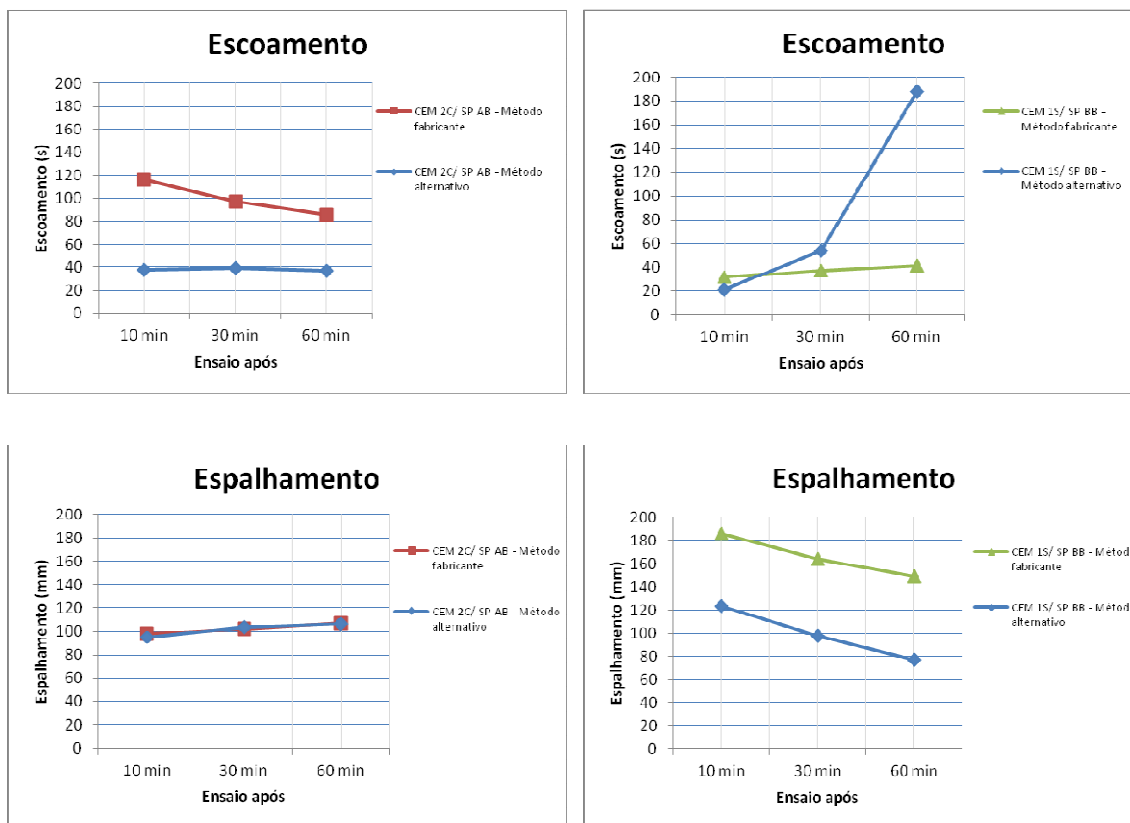


Figura 77 – Ensaio do momento da adição com as combinações CEM 2C/ SP A_B e CEM 1S/ SP B_B.

Como se pode observar nos gráficos acima, na combinação CEM 2C/ SP A_B, a alteração do momento da adição do superplastificante fez aumentar a velocidade do escoamento da pasta, ou seja, permitiu melhorar a sua fluidez. No que diz respeito ao espalhamento, não se registaram alterações entre os dois métodos.

Na combinação CEM 1S/ SP B_B registaram-se diferenças significativas nos resultados no “método alternativo” relativamente ao “método fabricante”. No ensaio de escoamento, a alteração do momento da adição fez diminuir drasticamente a fluidez da pasta, o que está de acordo com o ensaio de espalhamento, em que apesar de se manter a tendência do “método fabricante”, a perda de trabalhabilidade é mais significativa neste “método alternativo”. Pode-se, então, verificar que o polímero que atuará por repulsão electrostática e por repulsão estereoquímica, o SP A_B, revela um melhor comportamento quando é adicionado no início da

amassadura. O SP B_B, sendo um PNS e que, portanto, atuará apenas por repulsão electrostática demonstra um pior comportamento quando se altera o momento da adição.

Seguidamente, e para verificar qual o comportamento das pastas, trocaram-se as combinações cimento/SP: CEM 2C/ SP B_B e CEM 1S/ SP A_B. Os Quadros de resultados encontram-se no Anexo F e os gráficos estão representados na Figura 78.

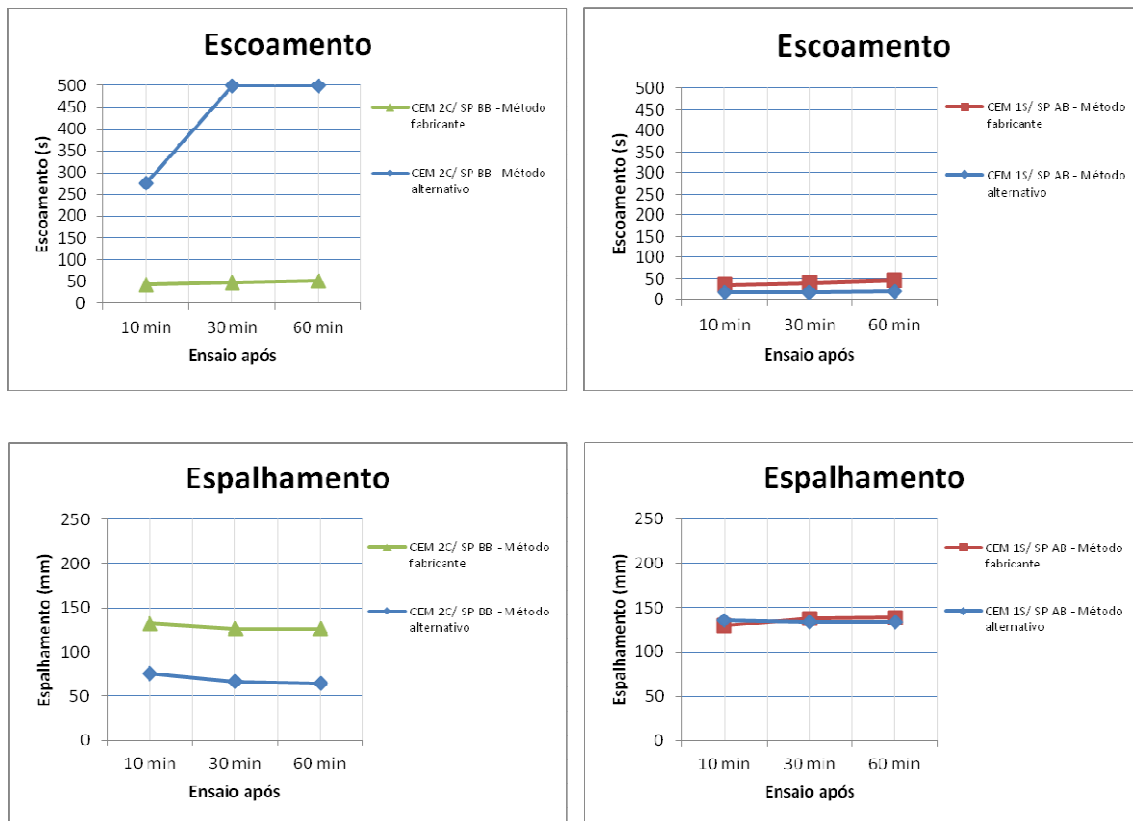


Figura 78 – Ensaio do momento da adição com as combinações CEM 2C/ SP B_B e CEM 1S/ SP A_B.

Como se pode observar, a pasta produzida com o SP B_B volta a ter o mesmo comportamento com o “método alternativo” agora com o cimento CEM 2C, ou seja, uma perda significativa de fluidez pois ao fim de apenas 30 min de ensaio já não ocorre qualquer escoamento da pasta CEM 2C/ SP B_B, o que também é verificado pelo ensaio do espalhamento representado na Figura 79, com a perda rápida de trabalhabilidade.



Figura 79 – Resultado do espalhamento com o “método alternativo” da combinação CEM 1S/ SP B_B.

A pasta produzida com o SP A_B verifica o mesmo comportamento em termos de espalhamento com o cimento CEM 1S que já se tinha observado com o cimento CEM 2C, isto é, verifica-se um espalhamento semelhante nos dois métodos ensaiados. O escoamento da combinação CEM 1S/ SP A_B demonstra um aumento da fluidez com a alteração do momento da adição, como já tinha sucedido com o cimento CEM 2C.

Assim, pode-se concluir que o método da alteração do momento da adição pode ser benéfica em termos de fluidez para as pastas produzidas com PEC. Pelo contrário, as pastas produzidas com o PNS demonstra uma alteração significativa no comportamento reológico da pasta no que diz respeito à perda de fluidez quando se muda o momento da adição do SP. Assim, pode-se admitir que a alteração do momento da adição pode ser benéfica para os PEC mas pode tornar-se prejudicial para o PNS, o que pode estar relacionado com os mecanismos de atuação de cada tipo de SP.

Após se verificar o comportamento demonstrado pelos dois SP com os cimentos CEM 2C e CEM 1S, tomou-se a decisão de efetuar o mesmo tipo de ensaio também com o cimento CEM 1C e os dois superplastificantes SP A_B e SP B_B, com o objetivo de verificar se o SP B_B manteria o comportamento demonstrado com os cimentos anteriores. Os resultados encontram-se no Anexo F e os gráficos são apresentados na Figura 80.

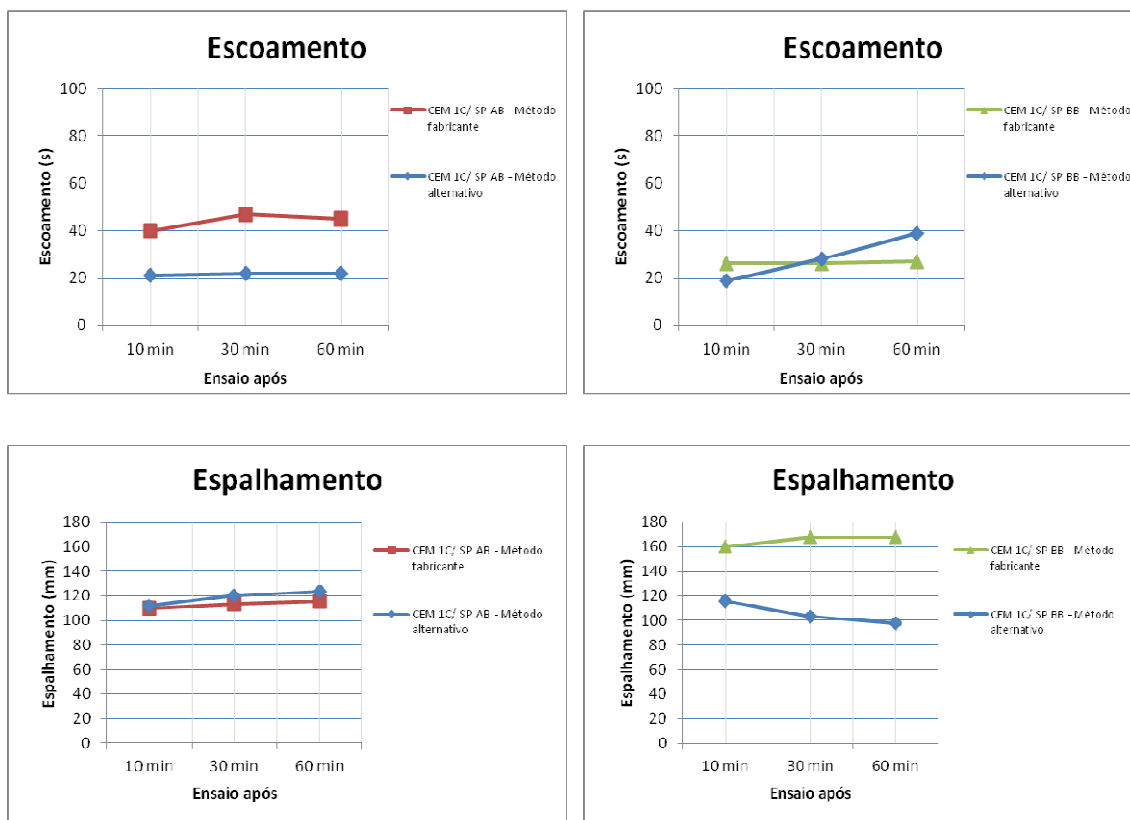


Figura 80 – Ensaio do momento da adição com as combinações CEM 1C/ SP B_B e CEM 1C/ SP A_B.

Observa-se que o comportamento da pasta com o SP A_B é semelhante ao verificado com as pastas anteriores, isto é, a alteração do momento da adição produz pastas mais fluidas e mantém a tensão de cedência ao longo do tempo de ensaio. O SP B_B demonstra o mesmo comportamento já verificado nas pastas anteriores, em que com a alteração do momento da adição do SP ocorre uma diminuição da velocidade de escoamento e também do diâmetro de espalhamento (Figura 81). No entanto, deve-se salientar que, com este cimento, apesar da fluidez ter diminuído com o aumento do tempo de ensaio, o comportamento aos 10 e aos 30 minutos foi muito semelhante ao do “método fabricante”.



a)



b)



c)

Figura 81 – Resultado do espalhamento aos 10 (a), 30 (b) e 60 min (c) com o “método alternativo” da combinação CEM 1C/ SP B_B.

Com base nos resultados obtidos com cada um dos SP, SP A_B e SP B_B, com os 3 cimentos, refez-se os gráficos somente com o “método alternativo”, para se poder comparar as diferenças de comportamento dos dois SP (Figura 82).

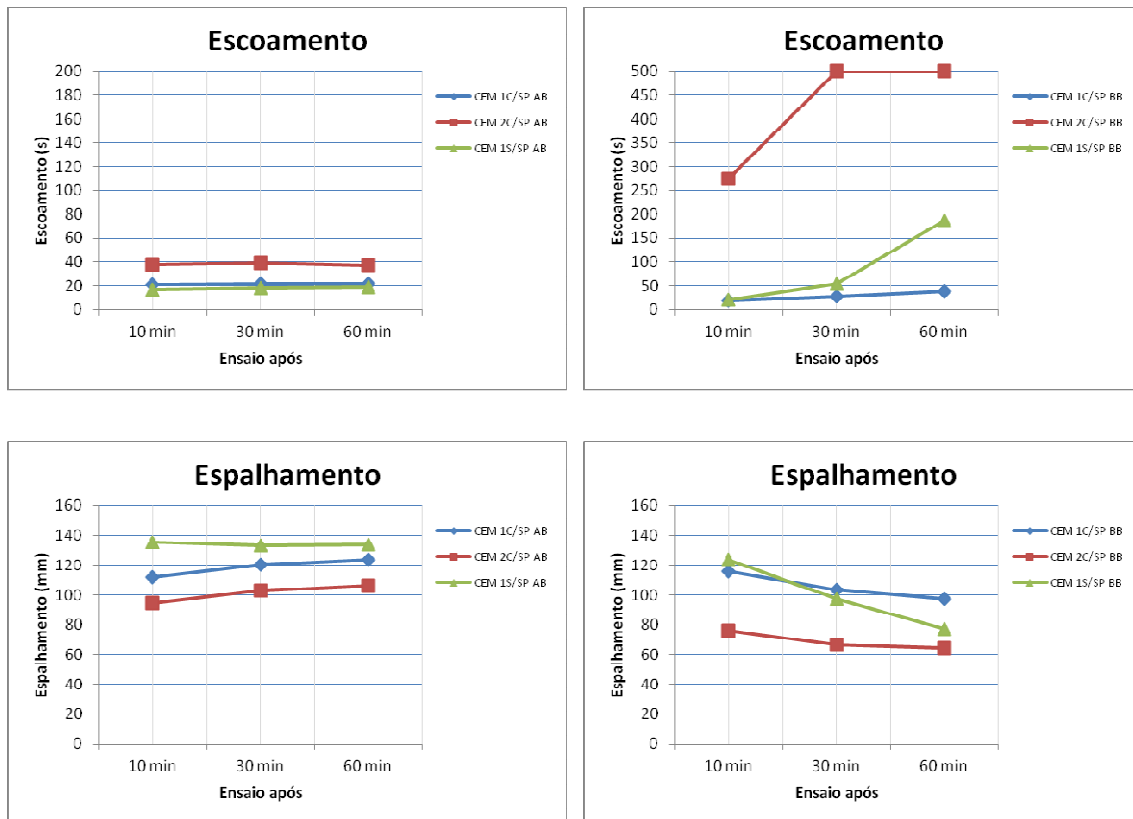


Figura 82 – Resultados do momento da adição com os 3 cimentos e os dois SP: SP B_B e SP A_B.

Como se pode verificar na Figura 82, o PNS foi mais sensível à alteração de método de adição do SP do que o PEC, observando-se que a diferença de comportamento foi mais notada com o cimento CEM 2C. Assim, pode-se admitir que existe uma relação entre o mecanismo de atuação dos SP com o momento de adição do SP, ou seja, no caso do PNS deverá manter-se a adição do SP, na dosagem de saturação, após 90 segundos de amassadura.

Para os PEC, que têm um mecanismo de atuação por repulsão electrostática e por repulsão estereoquímica, a alteração do momento da adição demonstrou uma melhoria mais significativa com o cimento CEM 2C, com maior teor de C₃A e maior superfície específica (finura). Também houve melhoria com o cimento CEM 1C, o qual tem menor superfície específica e menor rácio C₂S/C₃A.

5. Conclusões e Desenvolvimentos Futuros

5.1. Considerações Finais

Ao longo das últimas décadas, alguns aditivos, designados por superplastificantes, começaram a ser utilizados na produção de pastas cimentícias. A sua função é aumentar a trabalhabilidade das pastas de cimento, diminuindo a razão água/cimento, mantendo uma baixa viscosidade e aumentando o tempo de presa. A água é necessária para que o cimento forme presa e para controlar a sua viscosidade, no entanto um excesso de água diminui as propriedades mecânicas após a presa. Os superplastificantes evitam o fenómeno de aglomeração melhorando a dispersão entre as partículas.

Para que a utilização dos superplastificantes seja efetuada de modo mais racional no fabrico dos betões, é fundamental compreender as propriedades que têm influência na compatibilidade superplastificante/cimento. Foi com o intuito de contribuir para o aprofundamento do conhecimento dessas características que decorreu a presente investigação, a qual teve como principal objetivo o estudo das propriedades dos superplastificantes na compatibilidade superplastificante/cimento em função do tipo de superplastificante fornecido.

5.2. Conclusões Gerais

Com a realização deste trabalho final de mestrado ficou patente que, a informação disponibilizada pelos métodos empregues é extremamente rica e constitui uma ferramenta bastante importante e útil para perceber quais as características mais relevantes dos dois tipos de superplastificantes estudados: poli(étercarboxilatos) e poli(naftalenossulfonatos). Os métodos e técnicas instrumentais utilizadas permitem entender quais as diferenças principais entre os dois tipos de SP e compreender de que modo essa informação pode vir a ser benéfica no presente estudo.

A análise química dos SP mostrou não existirem diferenças muito significativas em termos de pH entre os PEC e o PNS, no entanto no que diz respeito à condutividade e teor de contrações, esta afirmação já não é verdadeira. O PNS apresentou uma maior condutividade, assim como maiores teores de sódio e de cálcio. Entre os PEC, de salientar as diferenças de condutividade com o SP A_B a apresentar a mais elevada e o SP F_S a apresentar a mais baixa, enquanto o SP A_B o teor mais elevado em sódio e o SP C_B o teor mais elevado em potássio.

No entanto, estas características parecem não ter influência em termos de compatibilidade cimento/SP.

Relativamente aos ensaios realizados para verificar a influência da natureza química e do grau de funcionalização do superplastificante, concluiu-se que os métodos baseados na análise instrumental revelaram ser importantes na caracterização dos superplastificantes, quer em termos qualitativos, quer em termos quantitativos. A Espectroscopia de IV forneceu a este trabalho de investigação um apoio fulcral no que diz respeito à identificação das bandas características dos dois tipos de superplastificantes estudados, permitindo determinar se estamos na presença de polímeros à base de poli(étercarboxilatos) ou à base de poli(naftalenossulfonatos), pois o seu modo de atuação sobre o cimento depende da sua natureza química. As bandas dos grupos funcionais características de cada tipo de SP, mais propriamente para os grupos éster (CO_2R), éter (C-O-C), sulfonato (R-SO_3) e grupo carboxilato (CO_2^-), foram localizadas e identificadas de acordo com o seu número de onda. Verificou-se que existem diferenças nos espectros dos PEC e do PNS, e que também existem diferenças entre os PEC, principalmente no que diz respeito à intensidade das bandas de éster, éter e carboxilato. A análise quantitativa, a qual se baseou na determinação da concentração molar do grupo funcional por massa de polímero através do estabelecimento de curvas de calibração dos grupos funcionais de interesse, veio fornecer informação sobre a quantidade, expressa em concentrações molares, de cada grupo funcional e permitiu determinar o rácio $\text{CO}_2\text{R}/\text{CO}_2^-$ nos PEC e também a determinação das unidades de repetição estrutural mais prováveis para os PEC e para o PNS, assim como a proporção molar mais provável de cada contra-íão. Da análise quantitativa dos PEC, constatou-se que o SP F_S possui o maior rácio $\text{CO}_2\text{R}/\text{CO}_2^-$, enquanto o SP A_B e o SP D_G são os SP com rácios mais baixos. Estes resultados permitiram verificar qual a sua influência nas características macroscópicas das pastas cimentícias.

A análise por TG/DSC permitiu determinar as temperaturas de degradação dos SP e, conseqüentemente, acerca da sua estabilidade térmica. No caso dos SP estudados pôde-se verificar que a sua decomposição se encontra na gama entre os 200°C e os 420°C. Em termos de estabilidade térmica global na gama de temperaturas estudada, verifica-se que o PNS sofre menos decomposição do que os PEC por se tratar de um SP de base aromática.

No que diz respeito à influência do teor de sulfatos/sulfonatos dos superplastificantes, os ensaios realizados mostram que existem diferenças entre os PEC e o PNS. A análise

cromatográfica permitiu determinar não só o teor de sulfatos inorgânicos presentes nas soluções aquosas dos PEC, mas também determinar o teor de sulfonatos orgânicos presentes no PNS. No entanto, a diferença entre os resultados obtidos no PNS por cromatografia e por IV podem estar relacionados com as condições de ensaio utilizadas na cromatografia, tais como o tipo de eluente, o qual pode não ser o mais apropriado para a determinação deste tipo de aniões orgânicos.

Constatou-se, também, que o método gravimétrico apenas permite a análise de sulfatos inorgânicos presentes na solução aquosa dos superplastificantes, tais como sulfatos de sódio e/ou sulfatos de cálcio.

O método do TOC veio trazer uma mais-valia aos estudos efetuados, pois além da determinação da quantidade consumida de SP, também contribuiu para a determinação do teor de carbono presente nas unidades de repetição estrutural dos PEC e do PNS e, assim, correlacionar com os resultados obtidos para os modelos das várias estruturas tipo das unidades de repetição dos diversos polímeros.

Relativamente à quantidade consumida de SP durante o processo de hidratação do cimento, verificou-se que a adsorção do PNS ocorre maioritariamente durante os primeiros minutos de hidratação. No grupo dos PEC, o que apresentou uma menor adsorção após os 30 minutos foi o SP D_G. Também se verificou que o PEC mais adsorvido foi o que apresentou uma cadeia lateral de éter mais longa.

Os ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação permitiram determinar a ocorrência de compatibilidade entre o cimento estudado e os SP, sendo possível determinar alguns indicadores de compatibilidade, tais como, a quantidade consumida de SP, o comprimento da cadeia lateral de éter e o rácio $\text{CO}_2\text{R}/\text{CO}_2^-$. Todos estes parâmetros parecem ter influência no comportamento do SP na pasta cimentícia. Em termos de espalhamento, o PNS revelou-se o SP com melhor comportamento, sendo dos vários SP estudados o que possui a maior massa volúmica, o teor de resíduo seco mais elevado, o teor de álcalis mais elevado e a maior condutividade.

Relativamente ao ensaio do momento da adição, ficou demonstrado que a adição do SP de forma faseada (2/3 ao início e 1/3 após 90 segundos) pode ser benéfica em termos de fluidez para as pastas produzidas com PEC. Pelo contrário, as pastas produzidas com o PNS demonstram uma alteração significativa no comportamento reológico da pasta no que diz

respeito quer à perda de fluidez, quer à perda de espalhamento. Os PEC, que atuam por repulsão electrostática e por repulsão estereoquímica, a alteração do momento da adição demonstrou uma melhoria mais significativa com o cimento com maior teor de C_3A e maior superfície específica (finura), observando-se, também, melhoria com o cimento com menor superfície específica e menor rácio C_2S/C_3A . Para o cimento com finura intermédia e menor C_3A não ocorreu grande alteração.

Através do trabalho de investigação desenvolvido tornou-se possível obter mais informações acerca das propriedades dos superplastificantes e fornecer as respostas aos objetivos iniciais do trabalho, que, resumidamente, se podem enunciar em seguida:

- ✓ Os métodos utilizados na determinação das características químicas quer das soluções aquosas dos SP quer dos polímeros revelaram-se extremamente importantes, nomeadamente no que diz respeito às análises por HPIC, TOC, fotometria de chama, TG/DSC, mas devendo dar-se especial importância à Espectroscopia de IV, a qual se revelou ser uma importante ferramenta na análise qualitativa e quantitativa de polímeros, permitindo a construção de modelos de estruturas tipo de unidades de repetição de polímeros.
- ✓ A natureza química e o grau de funcionalização dos superplastificantes tem influência nas características macroscópicas da compatibilidade adjuvante/cimento no caso dos PEC, mais propriamente no que diz respeito ao comprimento da cadeia lateral de éter e ao rácio CO_2R/CO_2^- . Nos PNS, como só foi avaliada uma amostra, não foi possível tirar ilações;
- ✓ O tipo de contra-íão assim como o teor de sulfatos/sulfonatos presentes, quer na solução aquosa do SP quer na unidade de repetição estrutural do SP, não permitem inferir da compatibilidade/incompatibilidade das pastas; no entanto a eficácia da atuação dos superplastificantes depende da quantidade consumida;
- ✓ A dosagem e o momento da adição do superplastificante têm influência na compatibilidade, sendo vantajosa para os PEC e prejudicial para o PNS, o que pode estar associado ao mecanismo de atuação dos SP.

5.3. Propostas de Desenvolvimentos Futuros

A realização do presente trabalho de investigação permitiu aprofundar os conhecimentos sobre as propriedades dos adjuvantes e a sua influência na compatibilidade adjuvante/cimento, assim como avaliar os métodos de determinação dessas características. Espera-se que o estudo desenvolvido possa vir a contribuir quer para o desenvolvimento da indústria cimenteira, quer venha trazer benefícios para os fabricantes de superplastificantes.

Porém, após o término deste trabalho, subsistem ainda algumas questões que necessitam de esclarecimento e que futuras investigações possam vir a determinar, com maior detalhe, outras propriedades dos adjuvantes que venham a influenciar a compatibilidade adjuvante/cimento.

Neste sentido, julga-se interessante desenvolver, no futuro, os seguintes temas:

- ✓ Estudo de outras propriedades dos adjuvantes e a sua influência na compatibilidade adjuvante/cimento, tais como a massa molar, a densidade da carga aniónica e a espessura adsorvida;
- ✓ A influência do efeito dos adjuvantes na hidratação do cimento, assim como o estudo alargado a outros tipos de adjuvantes, não só os superplastificantes, de modo a reunir a informação necessária para que se reduzam os custos associados aos problemas de incompatibilidade cimento/SP verificados atualmente;
- ✓ Realização do mesmo tipo de estudo, mas em betões, a partir dos resultados obtidos com as pastas, de forma a conferir uma aplicação prática mais abrangente aos resultados;
- ✓ Efetuar processos de extração aos SP (eg. a partir das soluções aquosas) com o objetivo de melhor separar e caracterizar individualmente os componentes orgânicos e inorgânicos.
- ✓ Realizar a determinação da quantidade consumida nas pastas com adição do SP no início da amassadura (ensaio da alteração do momento da adição);
- ✓ Avaliar cimentos mais incompatíveis e efetuar o ensaio do espalhamento acima da dosagem de saturação;

- ✓ Síntese de novos polímeros com variação do número e do tamanho médio das cadeias principais e dos grupos funcionais.

Referências Bibliográficas

Livros/Artigos/Dissertações

Aïtcin, P.-C., Jolicoeur, C., MacGregor, J.G. (1994) - *Superplasticizers: how they work and why they occasionally don't*. Concrete International, 16, 45-52.

Alonso, M.M.; Vázquez, T.; Puertas, F. (2011) – *Compatibility between PCE admixtures and calcium aluminate cement*. Project BIA 2007-61380.

Andersson, M.; Ervanne, H. (2008) – *Development of Methodology for Evaluation of Long term Safety Aspects of Organic Cement Paste Components*. Working Report 2008-28, Finland, http://posiva.fi/files/826/WR_2008-28web.pdf, consultado em novembro 2011.

Azevedo, A. C. (2002) - *Betões de elevado desempenho com incorporação de cinzas volantes*. Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Minho.

Banfill, P.F.G. (2003) - *The rheology of fresh cement and concrete – A review*. Proceedings of 11th International Cement Chemistry Congress, Durban, <http://www.bsr.org.uk/rheology-reviews/RheologyReviews/fresh-cement-concreteBanfill.pdf>, consultado em outubro 2011.

Barnes, H.A.; Hutton, J.F.; Walters, K. (1989) - *An introduction to rheology*. Elsevier, Amsterdam, <http://www.scribd.com/doc/42892162/An-Introduction-to-Rheology>, consultado em dezembro 2011.

Bassioni, G. (2010) – *The influence of cement composition on superplasticizers efficiency*. Int. J. Eng.,3, 577-587.

Bedard, C.; Mailvaganam, N. (2005) – *The use of Chemical Admixtures in Concrete. Part I: Admixture –Cement Compatibility*. J. Perform. Constr. Facil., 19, 263-266.

Bellamy, L.J. (1975) – *Infrared Spectra of Complex Molecules*. Vol.1, Chapman & Hall, New York.

Çaykara, T.; Güven, O. (1999) - *UV degradation of poly(methyl methacrylate) and its vinyltriethoxysilane containing copolymers*. Polym. Degrad. Stab., 65, 225-229.

Canto, L.; Pessan, L. (2002) – *Determination of the composition of styrene–glycidyl methacrylate copolymers by FTIR and titration*. Polym. Testing, 21, 35-38.

Catarino, J. (2012) – *Avaliação da influência do cimento na interação cimento-superplastificante*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL), Portugal.

Chandra, S.; Bjornstrom, J. (2002) – *Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars—Part I*. Cem. Concr. Res., 32, 1605-1611.

Chandra, S.; Bjornstrom, J. (2002) – *Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the slump loss of Portland cement mortars—Part II*. Cem. Concr. Res., 32, 1613-1619.

Colleparidi, M. (2005) – *Admixtures-enhancing concrete performance*. 6th International Congress, Global Construction, Ultimate Concrete Opportunities, <http://www.encosrl.it/enco%20srl%20ITA/servizi/pdf/additivi/94.pdf>, consultado em setembro 2011.

Costa, A.I. (2001) – *Síntese de diazenocarbonilos e a sua conversão em heterociclos de azoto*. Tese de Mestrado, Fac. Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

Coutinho, A. de S. (1997) - *Fabrico e propriedades do betão*. Vol. I, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.

Custódio, J; Coelho, S.; Catarino, J.; Vieira, M.; Ribeiro, A. (2012) – *Compatibilidade cimento-adjuvante: fator de homogeneidade dos betões autocompactáveis*. Encontro Nacional Betão Estrutural - BE 2012, FEUP.

Ding, Q.; Zhu, Y.; Wnag, Y. (2012) - *Effects of Molecular Structure of Polycarboxylate-type Superplasticizer on the Hydration Properties of C₃S*. J. Wuhan Univ. Tech.-Mater. Sci. Ed, 27, 4, Wuhan.

Dodson, V. H. (1990) - *Concrete Admixtures*. 1st edition., Van Nostrand Reinhold: New York.

Donald, A. J.; Poole, A. W.; Sims, I. (1998) - *Concrete Petrography*. Handbook of investigative techniques, first edition, New York.

Eberhardt, M.; Mruk, R.; Zentel, R.; Théato, P. (2005) - *Synthesis of pentafluorophenyl(meth)acrylate polymers: New precursor polymers for the synthesis of multifunctional materials*. Eur. Polym. J., 41, 1569-1575.

Ervanne, H.; Hakanen, M. (2007) – *Analysis of cement superplasticizers and grinding aids. A literature survey*. Working Report 2007-15, Olkiluoto,
<http://www.posiva.fi/files/183/WR2007-15web.pdf>, consultado em outubro 2011.

Ferraris, C. F. (1999) - *Measurement of the rheological properties of high performance concrete: State of the art report*. J. Res. (National Institute of Standards and Technology), 104(5), 461-478,
<http://fire.nist.gov/bfrlpubs/build99/PDF/b99060.pdf>, consultado em outubro 2012.

Ferraris, C. F. (2001) - *The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete*. Cem. Concr. Res., 31, 245-255.

Ferreira, R., Jalali, S. (2002) – *Betão autocompactável – Influência dos superplastificantes (carboxilatos modificados) na fluidez e deformabilidade das pastas ligantes*. Engenharia Civil, Universidade do Minho, 15, 29-44,
http://www.civil.uminho.pt/cec/revista/Num15/Pag_29-44.pdf, consultado em maio 2011.

Flatt, R. (2004) – *Towards a prediction of superplasticized concrete rheology*. Mat. Struct., 37, 289-300.

Flatt, R.; Houst, Y. (2001) – *A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers*. Cem. Concr. Res., 31, 1169-1176.

Glaus, M.A.; Van Loon, L.R. (2004) - *A generic procedure for the assessment of the effect of concrete admixtures on the retention behaviour of cement for radionuclides: Concept and case studies*. Nuclear Energy and Safety Research Department, Laboratory for Waste Management, 04-02,
<http://les.web.psi.ch/publications/PSI-Bericht-04-02.pdf>, consultado em novembro 2012.

Griesser, A. (2002) – *Cement-Superplasticizer Interactions at Ambient Temperatures*. A dissertation submitted to Swiss Federal Institute of Technology for the degree of Doctor of Technical Sciences, Zurich,

<http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:26155/eth-26155-01.pdf>, consultado em março 2010.

Heikal, M.; Aiad, I. (2008) – *Influence of delaying addition time of superplasticizers on chemical process and properties of cement pastes*. Petrochemical Department, Egyptian Petroleum Research Institute, Cairo, 8-15,

http://www.ceramics-silikaty.cz/2008/pdf/2008_01_08.pdf, consultado em junho 2012.

Ho, K-C.; Balamurugan, A., Chen, S-M.; Lin, K-C. (2011) - *A Simple Method To Synthesize Poly(Aminonaphthalene Sulfonic Acid) and Silver Nanocomposite and Its Characterization*. Int. J. Electrochem. Sci., 6, 4822-4828.

Hooper, A.; Tompkins, H. (2001) – *Convenient calibration of FTIR peak ‘size’ for thin organic/polymer films*. Surf. Interface Anal., 31, 805-808.

Houst, Y.; Bowen, P.; Perche, F. (2008) – *Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project)*. Cem. Concr. Res., 38, 1197-1209.

Hsu, K-C.; Chiu, J-J. (1999) – *Effect of addition time of a superplasticizer on cement adsorption and on concrete workability*. Cem. Concr. Comp., 21, 425-430.

Jolicoeur, C., Simard, M-A. (1998) – *Chemical Admixture-Cement interactions: Phenomenology and Physico-Chemical concepts*. Cem. Concr. Comp., 20, 87-101.

Kantro, D.L. (1980) - *Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste - A Miniature Slump Test*. Cem. Concr Aggr., .2, 95-102.

Kim, B-G., Jiang, S. (2000) – *The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste*. Cem. Concr. Res., 30, 887-893.

Larrard, F. (2000) – *Structures granulaires et formulation des bétons* OA 34, Laboratoire Central des Pontes et Chaussées (LCPC), Paris.

Leemann, A; Winnefeld, F. (2007) – *The effect of viscosity modifying agents on mortar and concrete*. Cem. Concr. Comp., 29, 341-349.

Mannonen, R. (1996) - *Effects of addition time of sulphonated naphthalene-based superplasticizers on the properties of concrete*. Dissertation Helsinki University of Technology,
http://www.esdred.info/medias/Mod5-WP2-D4_ProceedingsLowpHWorkshop_27Aug07.pdf,
consultado em Outubro 2012.

McNeill IC; Ahmed S; Memetea L. (1995) - *Thermal degradation of vinyl acetate e methacrylic acid copolymer and homopolymers. I. An FTIR spectroscopic investigation of structural changes in the degrading material*. Polym. Degrad. Stab., 47, 423.

Metha, P. K.; Monteiro, P. J. M. (1994) - *Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais*. 1ª edição, Pini, São Paulo.

Melo, K.; Martins, V.; Reppete, W. (2008) – *Estudo da compatibilidade entre cimento e aditivo redutor de água*. Centro Tecnológico Universidade Federal de Santa Catarina, 45-56,
<http://seer.ufrgs.br/ambienteconstruido/article/>, consultado em junho 2012.

Milstein, N. (1992) – *Process for making alkil naphthalene sulfonate surfactants*. United States Patent, USA, <http://www.google.com/patents/EP0593551B1?cl=en>, consultado em setembro 2012.

Nanthagopalan, P.; Santhanan, M. (2010) - *A new empirical test method for the optimisation of viscosity modifying agent dosage in self-compacting concrete*. Mat. Struct. 43, 203-212.

Nawa, T.; Izumi, T.; Edamatsu, Y. (1998) - *State-of-the-art on materials and design of selfcompacting concrete*. International Workshop on Self-Compacting Concrete, Kochi University of Technology, Kochi, 160-190.
http://www.j-act.org/headers/1_5.pdf, consultado em janeiro 2012.

Neville, A. M. (1995) - *Properties of concrete*. Fourth edition, Longman Group Limited.

Nkinamubanzi, P.-C.; Aïtcin, P.-C. (2004) - *Cement and superplasticizer combinations: compatibility and robustness*. Cem. Concr. Aggr., 26, 1-7.

Ohta, A.; Sugiyama, T.; Tanaka, Y. (1997) - *Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers*. Proceedings of 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, SP173, ACI, 359-378,

<http://www.concrete.org/PUBS/JOURNALS/OLJDetails.asp?Home=MJ&ID=6193>,
consultado em dezembro 2011.

Palacios, M; Sierra, C., Puertas, F. (2003) – *Techniques and methods of characterization of admixtures for the concrete*. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (Madrid), 89-105.

Palacios, M; Puertas, F. (2005) – *Effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars*. Cem. Concr. Res., 35, 1358-1367.

Perche, F. (2004) – *Adsorption de Polycarboxilates et de Lignosulfonates sur poudre modele et ciments*. Tese de Doutorado, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne.

Plank, J.; Dai, Z.; Andres, P.R. (2006) - *Preparation and characterization of new Ca–Al–polycarboxylate layered double hydroxides*. Mat. Lett., 60, 3614-3617.

Plank, J.; Winter, C. (2008) – *Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface*. Cem. Concr. Res., 38, 599-605.

Plank, J.; Sachsenhauser, B. (2009) – *Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution*. Cem. Concr. Res., 39, 1-5.

Platel, D. (2005) – *Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment*. Tese de Doutorado, Université Pierre et Marie Curie, Paris.

Polacco, G.; Cascone, M.G; Petarca, L. (2000) - *Thermal behaviour of poly(methacrylic acid)/poly(N-vinyl-2- pyrrolidone) complexes*. Eur. Polym. J., 36, 2541-2544.

Pourchet, S.; Comparet, C.; Nonat, A. (2006) – *Influence of three types of superplasticizer on tricalciumaluminate hydration in presence of gypsum*. 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, version 1,

Sorrento, <http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/45/31/94/PDF/canmet06SPourchet2006.pdf>, consultado em agosto 2011.

Pretsch, E. (2009) – *Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data.* Fourth, Revised and Enlarged Edition, Springer, <http://www.scribd.com/doc/36543274/Structure-Determination-of-Organic-Compounds-Tables-of-Spectral-Data>, consultado em agosto 2012.

Price, D.M.; Hourston, D.J.; Dumond, F. (2000) – *Thermogravimetry of polymers.* Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Myers, 8094-8105, <http://sump4.com/publications/book001.pdf>, consultado em agosto 2012.

Puertas, F.; Santos, H.; Palacios, M. (2005) – *Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes.* Adv. Cem. Res., 17, 77-89.

Ramachandran, V. S., Malhotra, V. M., Jolicoeur, C. & Spiratos, N. (1998) - *Superplasticizers: properties and applications in concrete.* Canada Centre for Mineral and Energy Technology - CANMET Publication MTL 97-14 (TR): Ottawa, 1998.

Rixom, R.; Mailvaganam, N. (1999) - *Chemical Admixtures for Concrete.* 3rd ed.. E & FN Spon, <http://www.concrete.org/general/fE4-03.pdf>, consultado em janeiro 2012.

Rodrigues, M. P.; Almeida, I. (1989) *Adjuvantes superplastificantes para o betão: Características e identificação por espectrofotometria de infravermelhos.* Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.

Roncero, J. (2000) – *Effect of superplasticizers on the behaviour of concrete in the fresh and hardened states: implications for high performance concretes.* Tese de Doutoramento, UPC, Barcelona, <http://joanaroncero.files.wordpress.com/2011/09/thesis-roncero-2000-lr.pdf>, consultado em janeiro 2012.

Ruckstuhl, S. (2001) - *Environmental exposure assesment of sulfonated naphthalene formaldehyde condensates and sulfonated naphthalenes applied as concrete superplasticizers.* Dissertation, University of Zürich, Zürich,

<http://fex-dev2.ethz.ch/eserv/eth:25080/eth-25080-02.pdf>, consultado em novembro 2011.

Sadeghi, G.; Morshedian, J.; Barikani, M. (2003) – *Determination of OH-number and functionality of polybutadiene-ol by FTIR and NMR spectroscopy*. Polym. Test., 22, 165-168.

Santos, A.L.S.; Dias, M.L.; Antonelli, D. (2009) - *Structure and thermal properties of naphthalene sulfonated resin/mesoporous niobium oxide nanostructured composites*. Chem. Chem. Techn., 3, 177-182.

Schmidt, W; Brouwers, H. (2009) – *Correlation between setting, heat evolution, and deformations of cementitious binder systems depending on type and amount of superplasticizer*. BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin,
<http://josbrouwers.bwk.tue.nl/publications/Conference72.pdf>, consultado em abril 2012.

Silverstein, R.; Webster, F.; Kiemle, D. (2005) – *Spectrometric Determination of Organic Compounds*. College of Environmental Science & Forestry, Seventh Edition, John Wiley & Sons, Inc, USA.

Song, H.; PeiYu, Y.; (2011) – *Study on the compatibility of cement-superplasticizer system based on the amount of free solution*. Techn. Sci., 54, 183-189,
<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11431-010-4174-2?LI=true>, consultado em setembro 2011.

Tattersall, G.H.; Banfill, P.F.G. (1983) - *The Rheology of Fresh Concrete*. Pitman Books Ltd, Londres,
http://www.cipremier.com/e107_files/downloads/Papers/100/36/100036016.pdf, consultado em novembro 2012.

Vieira, M. (2008) – *Betões autocompactáveis. Reologia do betão no estado fresco*. Tese de Doutoramento, Instituto Superior Técnico (IST), Lisboa.

Vieira, J. (2010) – *Interacção Cimento-Superplastificante. Avaliação da estabilidade do comportamento*. Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico (IST), Lisboa.

Vikan, H. (2005) – *Rheology and Reactivity of cementitious binders with plasticizers*. Tese de Doutoramento, Norwegian University of Science and Technology, Norway.

Wallevik, J. (2003) – *Rheology of Particle Suspensions. Fresh concrete, mortar and cement paste with various types of lignosulfonates*. Department of Structural Engineering, The Norwegian University of Science and Technology, Doctoral thesis, Trondheim, <http://ntnu.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2:124984>, consultado em outubro 2010.

Weiss, J (1995) – *Ion Chromatography*. Second Edition, VCH, Weinheim.

Yamada, K.; Ogawa, S.; Hanehara, S. (2001) – *Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase*. *Cem. Concr. Res.*, 31, 385-383.

Yilmaz, V.T., Odabasoglu, M., Içbudak, H., Ölmez, H. (1993) - *The degradation of cement superplasticizers in a high alkaline solution*. *Cem. Conc. Res.*, 23, 152-156.

Yoshio, M.; Wang, H.; Lee, Y.S. (2003) - *Naphthalene sulfonate formaldehyde (NSF)-resin derived carbon beads as an anode material for Li-ion batteries*. *Electrochem. Acta*, 48, 791-797.

Zingg, A.; Winnefeld, F.; Holzer, L. et al. (2009) - *Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C₃A amounts*. *Cem. Concr. Comp.*, 31, 153-162.

Normas/Especificações de Ensaios

EN 13639 (2002) - *Determination of total organic carbon in limestone. Section 9*.

ISO 4316 (1977) – *Surface active agentes – Determination of pH of aqueous solutions – Potentiometric method*.

Método Interno MI 107 (2004) – *Adjuvantes: Determinação da massa volúmica – Método Expedito*. LNEC, Portugal.

NP 413 (1966) – *Água – Determinação do teor de sulfatos*.

NP 506 (1967) – *Água – Determinação do teor de cálcio em águas*.

NP EN 196-2 (2006) - *Métodos de Ensaio de Cimentos – Parte 2: Análise química de cimentos*. Instituto Português da Qualidade, Caparica, Portugal.

NP EN 196-6 (1990) – *Métodos de ensaio de cimentos. Parte 6: Determinação da finura.* Versão portuguesa da norma europeia EN 196-6:1989, IPQ.

NP EN 197-1 (2001) - *Cimento. Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes.* Instituto Português da Qualidade, Caparica, Portugal.

NP EN 445 (2008) *Caldas de injeção para armaduras de pré-esforço. Métodos de ensaio.* Instituto Português da Qualidade, Caparica, Portugal.

NP EN 447 (2008) *Caldas de injeção para armaduras de pré-esforço. Requisitos básicos.* Instituto Português da Qualidade, Caparica, Portugal.

NP EN 480-8 (1998) – *Adjuvantes para betão, argamassa e caldas de injeção. Parte 8: Determinação do teor de resíduo seco.* Instituto Português da Qualidade, Caparica, Portugal.

NP EN 480-10 (1998) – *Adjuvantes para betão, argamassa e caldas de injeção. Parte 10: Determinação do teor de cloretos solúveis em água.* Instituto Português da Qualidade, Caparica, Portugal.

NP EN 480-12 (1998) – *Adjuvantes para betão, argamassa e caldas de injeção. Parte 12: Determinação do teor de álcalis solúveis.* Instituto Português da Qualidade, Caparica, Portugal.

NP EN 934-1 (2008) - *Adjuvantes para betão, argamassa e caldas de injeção. Parte 1: Requisitos gerais.* Instituto Português da Qualidade, Caparica, Portugal.

NP EN 934-2 (2009) - *Adjuvantes para betão, argamassa e caldas de injeção. Parte 2: Adjuvantes para betão. Definições, requisitos, conformidade, marcação e etiquetagem.* Instituto Português da Qualidade, Caparica, Portugal.

Anexo A

Caracterização química dos cimentos CEM 2C e CEM 1S.

Quadro 32 – Caracterização química do cimento CEM 2C.

CEM 2C		
Composição química (%)	Perda ao fogo	1,61
	Resíduo insolúvel	1,04
	SiO ₂	19,19
	Al ₂ O ₃	5,93
	Fe ₂ O ₃	3,36
	CaO total	63,64
	MgO	1,79
	SO ₃	3,08
	K ₂ O	1,04
	Na ₂ O	0,14
	Cl ⁻	0,02
	SrO	0,070
	Mn ₂ O ₃	0,032
	TiO ₂	0,22
P ₂ O ₅	0,13	

Quadro 33 – Composição potencial Bogue do cimento CEM 2C.

CEM 2C		
Propriedade (%)	C ₃ S	59,81
	C ₂ S	9,90
	C ₃ A	10,03
	C ₄ AF	10,22

Quadro 34 – Propriedades físicas do cimento CEM 2C.

CEM 2C	
Massa volúmica (kg/m ³)	3130
Superfície específica Blaine (cm ² /g)	4430

Quadro 35 – Caracterização química do cimento CEM 1S.

CEM 1S		
Composição química (%)	Perda ao fogo	2,91
	Resíduo insolúvel	0,84
	SiO ₂	19,77
	Al ₂ O ₃	5,2
	Fe ₂ O ₃	3,61
	CaO total	64,32
	MgO	1,27
	SO ₃	2,66
	K ₂ O	0,66
	Na ₂ O	0,22
	Cl ⁻	0,07
	SrO	0,030
	Mn ₂ O ₃	0,030
	TiO ₂	0,23
P ₂ O ₅	0,03	

Quadro 36 – Composição potencial Bogue do cimento CEM 1S.

CEM 1S		
Propriedade (%)	C ₃ S	63,91
	C ₂ S	8,47
	C ₃ A	7,67
	C ₄ AF	10,99

Quadro 37 – Propriedades físicas do cimento CEM 1S.

CEM 1S	
Massa volúmica (kg/m ³)	3140
Superfície específica Blaine (cm ² /g)	4020

Anexo B

Análise cromatográfica do teor de sulfatos e sulfonatos (SO_4^{2-} e SO_3^-) nas soluções aquosas dos SP e nas fases aquosas das pastas.

Teor de sulfatos (SO_4^{2-}) por gravimetria

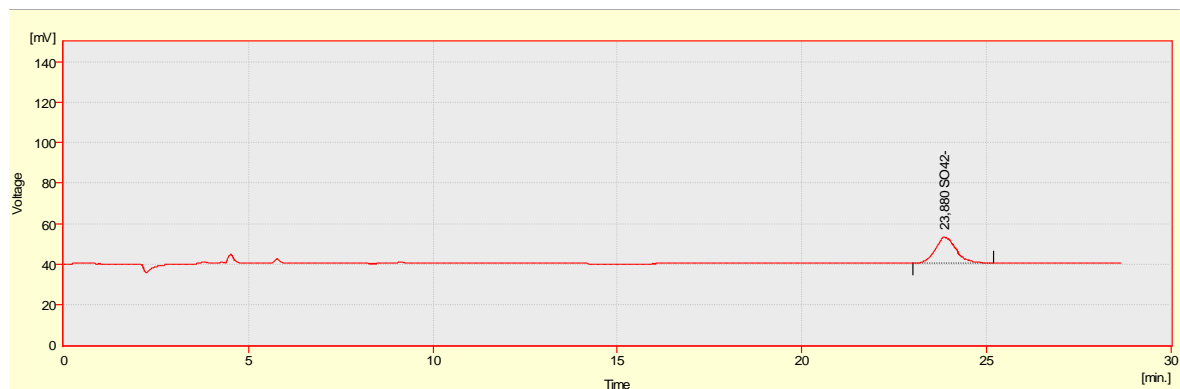


Figura 83 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra SP A_B (diluição 1:250).

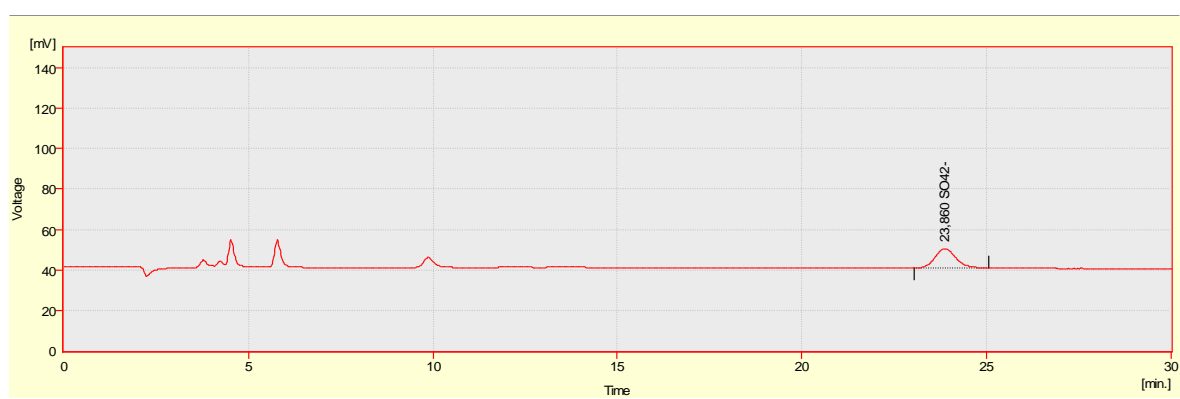


Figura 84 – Cromatograma do grupo SO_3^- da amostra SP B_B (diluição 0,1:1000).

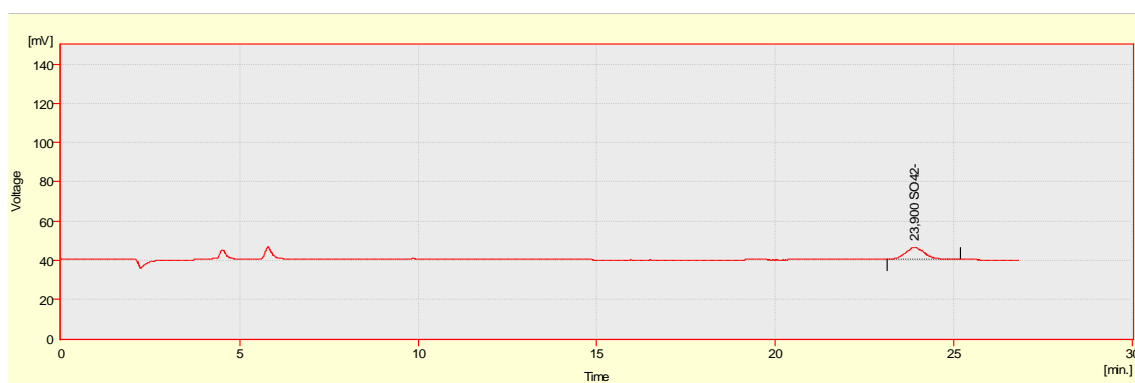


Figura 85 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra SP C_B (1:100).

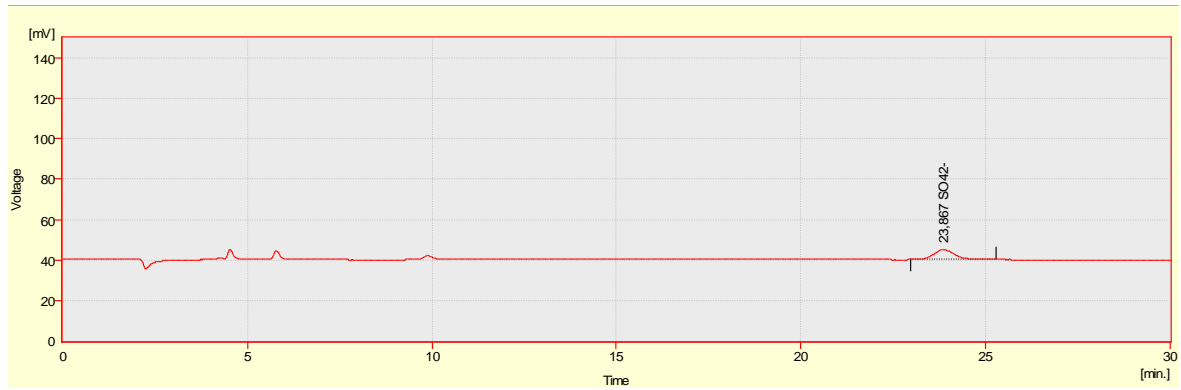


Figura 86 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra SP D_G (diluição 1:500).

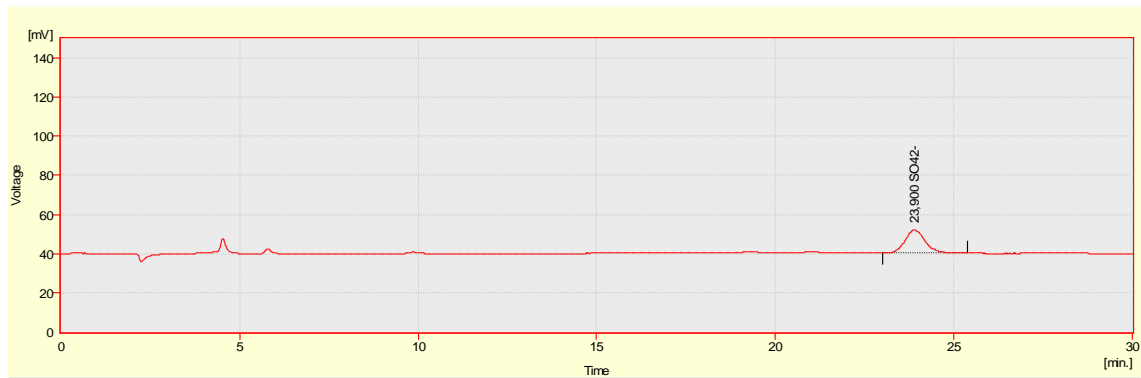


Figura 87 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra SP E_G (diluição 1:100).

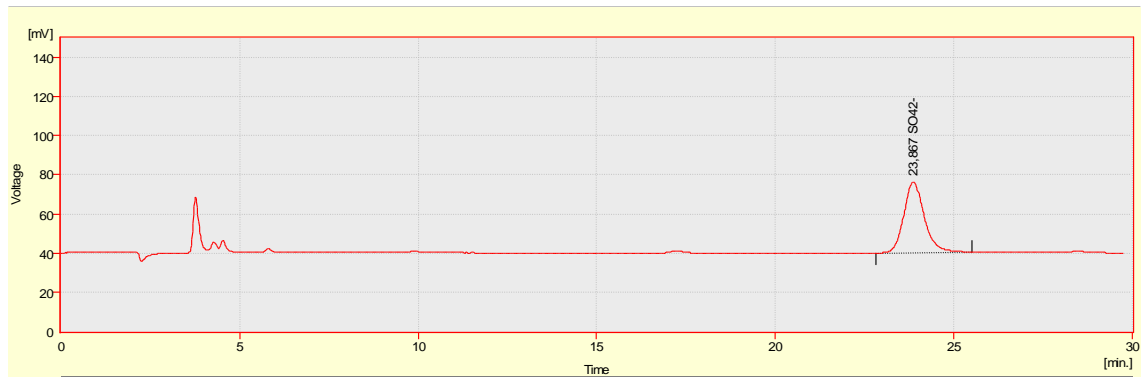


Figura 88 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra SP F_S (diluição 1:100).

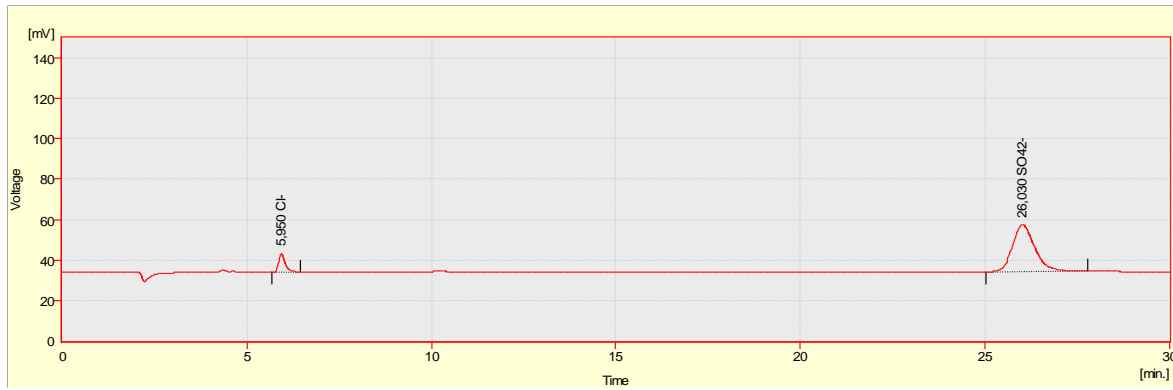


Figura 89 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C (2 min) (diluição 1:1000).

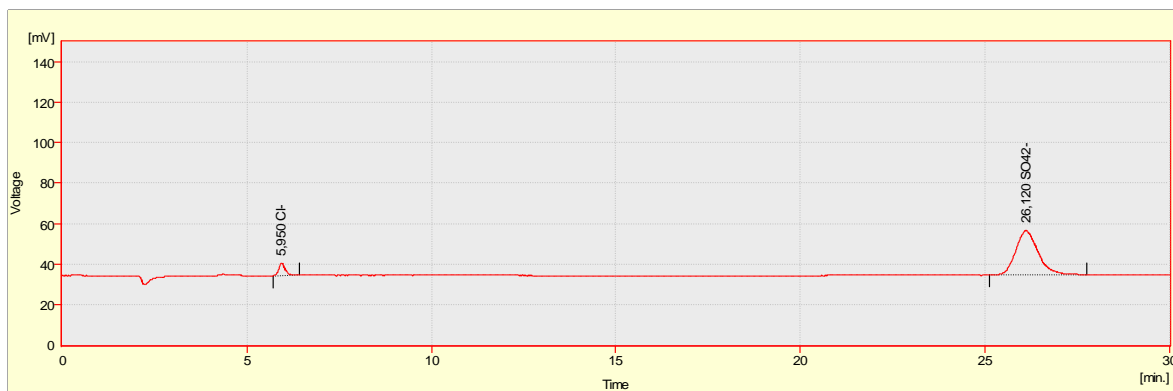


Figura 90 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C (30 min) (diluição 1:1000).

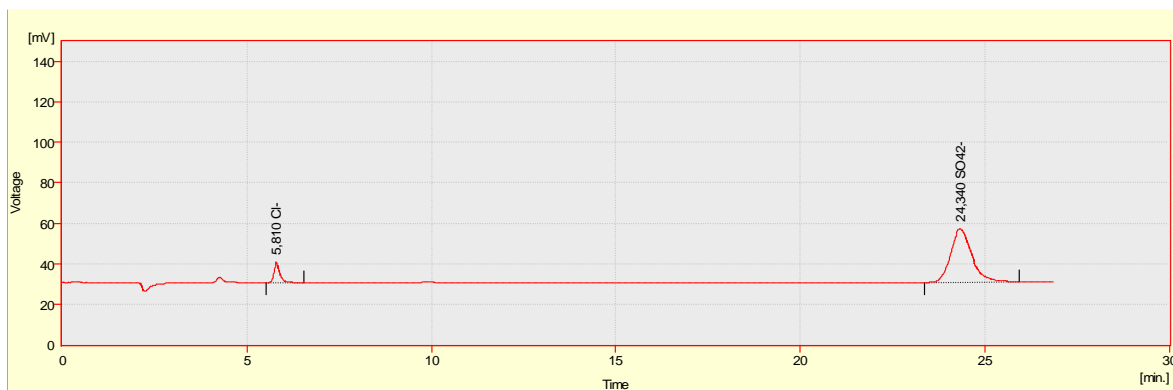


Figura 91 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP A_B (2 min) (diluição 1:1000).

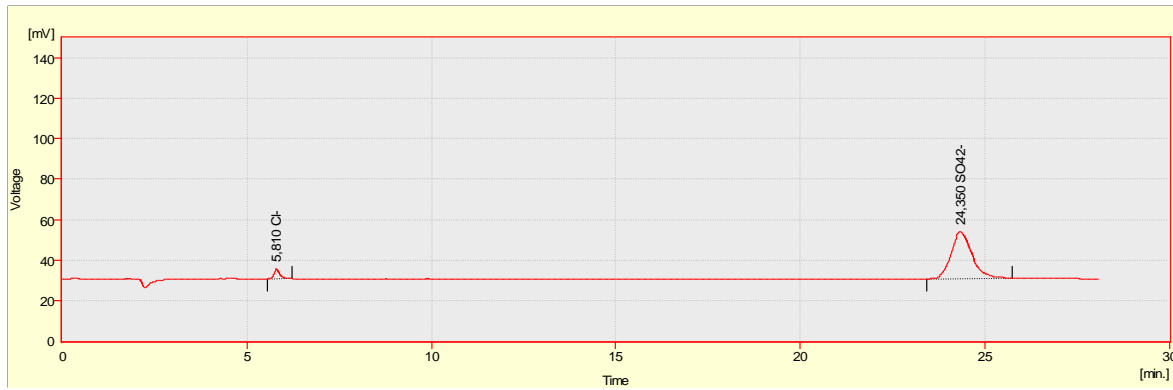


Figura 92 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP A_B (30 min) (diluição 1:1000).

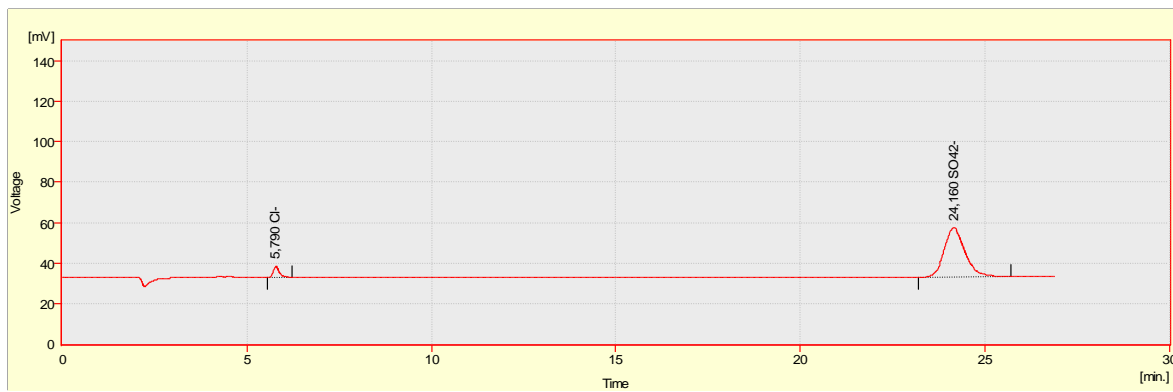


Figura 93 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP B_B (2 min) (diluição 1:1000).

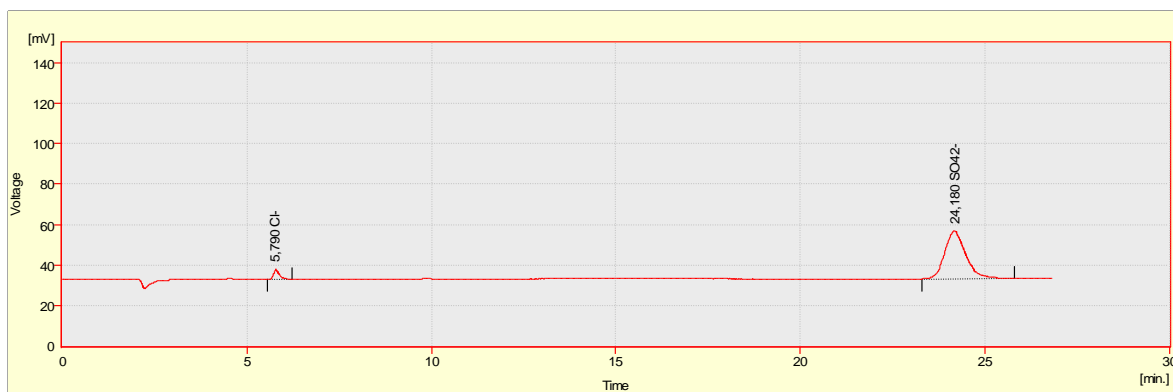


Figura 94 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP B_B (30 min) (diluição 1:1000).

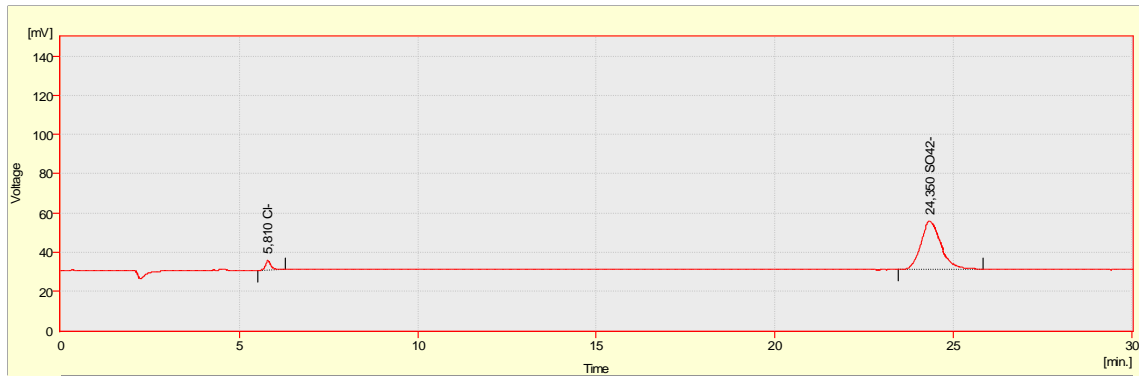


Figura 95 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP C_B (2 min) (diluição 1:1000).

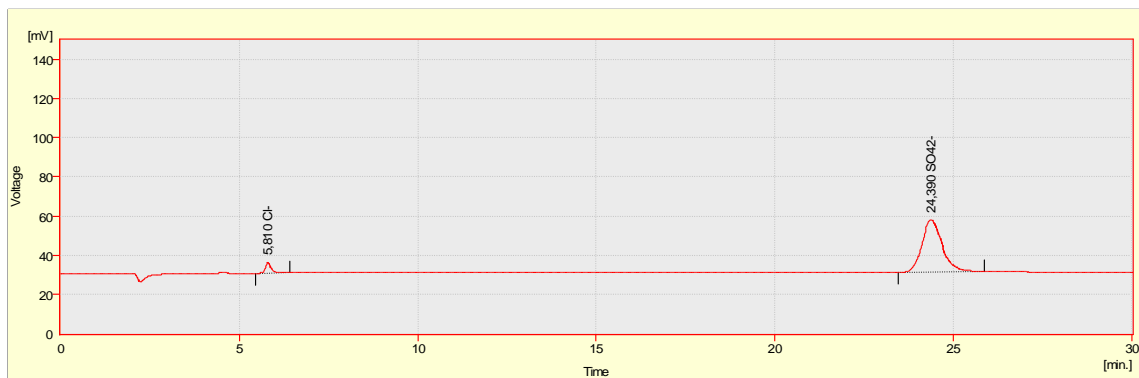


Figura 96 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP C_B (30 min) (diluição 1:1000).

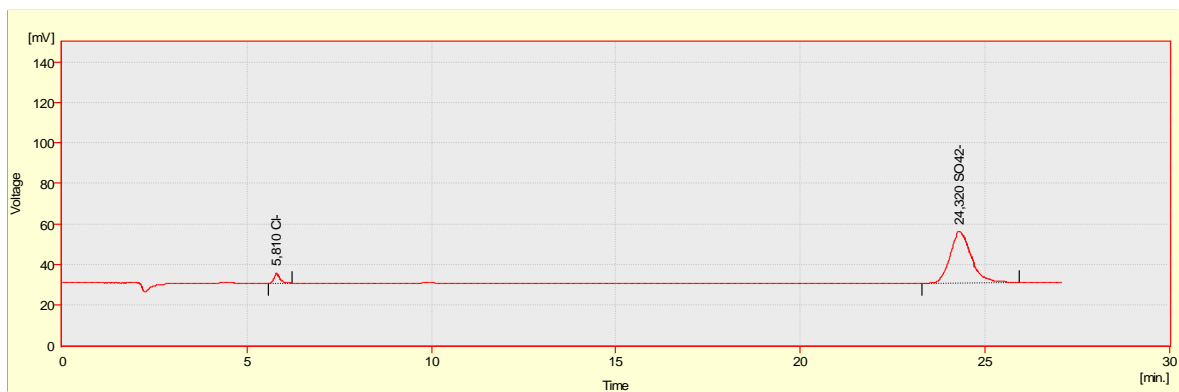


Figura 97 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP D_G (2 min) (diluição 1:1000).

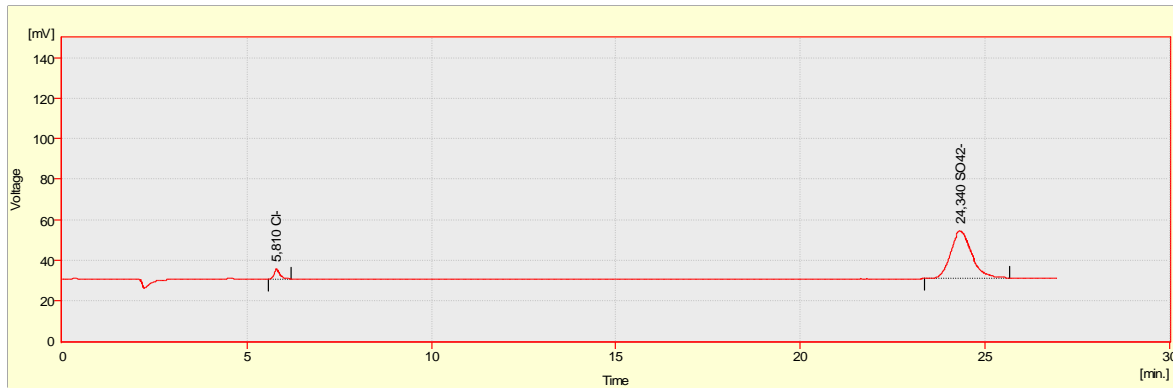


Figura 98 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP D_G (30 min) (diluição 1:1000).

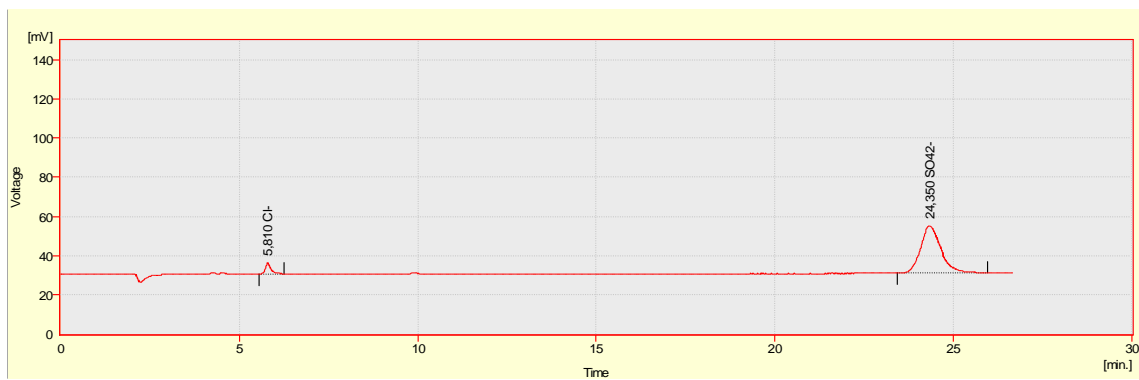


Figura 99 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP E_G (2 min) (diluição 1:1000).

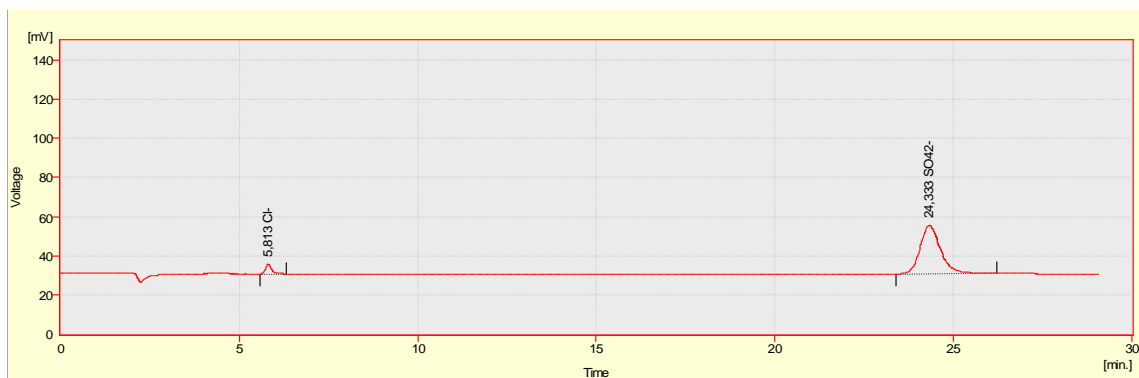


Figura 100 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP E_G (30 min) (diluição 1:1000).

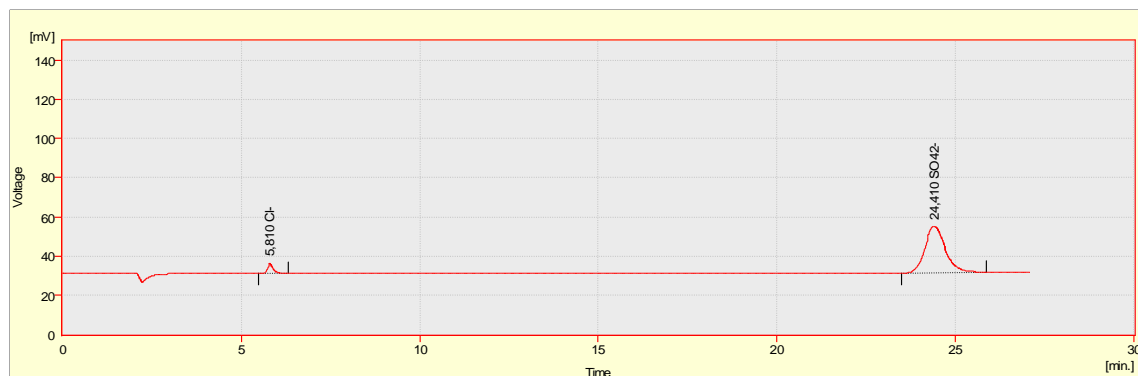


Figura 101 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP F_S (2 min) (diluição 1:1000).

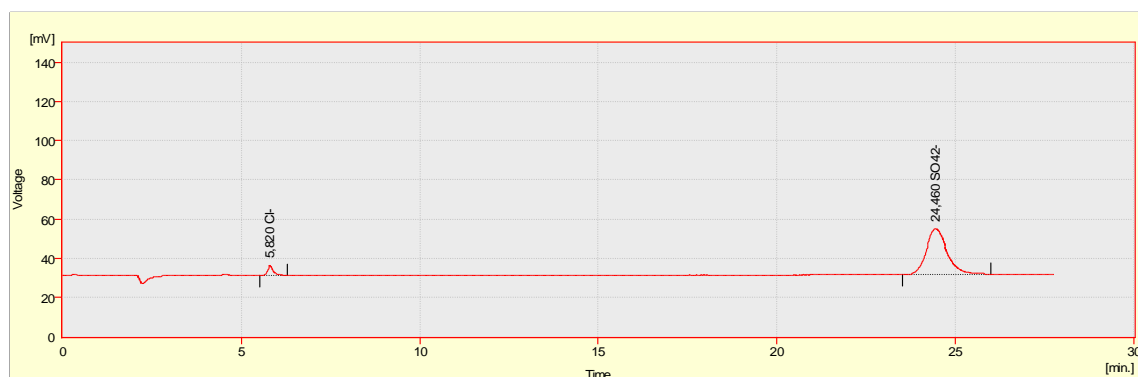


Figura 102 – Cromatograma do anião SO_4^{2-} da amostra de água dos poros do cimento CEM 1C com SP F_S (30 min) (diluição 1:1000).

Quadro 38 – Teor de sulfatos nos SP pelo método gravimétrico.

Identificação das amostras	Teor de sulfatos (SO_4^{2-}) por gravimetria (%)			
	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Desvio padrão
SP A_B	0,188	0,186	0,19	0,001
SP C_B	0,024	0,029	0,03	0,004
SP B_B	0,0660	0,0660	0,07	0,000
SP D_G	0,0578	0,0572	0,06	0,00
SP E_G	0,0713	0,0712	0,07	0,0001
SP F_S	0,204	0,206	0,205	0,001

Anexo C

Resultados das curvas de calibração do grupo éster (C=O), grupo carboxilato (CO₂⁻) e grupo sulfonato (SO₃⁻) obtidos por IV

Quadro 39 – Resultados da curva de calibração do grupo éster.

Grupo éster (C=O)					
Padrões (mmol 3-(3,4 – dimetoxifenil) propionato de metilo em 100mg KBr)		Média	Absorvância (u.a.)		Média
1	2		1	2	
$9,280 \times 10^{-4}$	$9,771 \times 10^{-4}$	$9,526 \times 10^{-4}$	2,26454	2,62745	2,445995
$1,869 \times 10^{-3}$	$1,803 \times 10^{-3}$	$1,836 \times 10^{-3}$	4,84709	6,43934	5,643215
$2,793 \times 10^{-3}$	$2,757 \times 10^{-3}$	$2,775 \times 10^{-3}$	10,3137	7,8833	9,0985
$3,668 \times 10^{-3}$	$3,654 \times 10^{-3}$	$3,661 \times 10^{-3}$	12,9887	10,7497	11,8692
$4,515 \times 10^{-3}$	$4,703 \times 10^{-3}$	$4,609 \times 10^{-3}$	14,0835	17,5631	15,8233
$5,800 \times 10^{-3}$	$5,818 \times 10^{-3}$	$5,809 \times 10^{-3}$	19,7692	--	19,7692
$6,693 \times 10^{-3}$	$6,693 \times 10^{-3}$	$6,693 \times 10^{-3}$	12,6451	15,5964	--
$8,923 \times 10^{-3}$	$8,923 \times 10^{-3}$	$8,923 \times 10^{-3}$	--	35,0413	35,0413
$\nu_{\text{máx}}$ (cm ⁻¹)	1733				
Intervalo de integração (cm ⁻¹)	1775,08 - 1700				

Quadro 40 – Resultados obtidos de grupo éster nos polímeros PEC.

Amostra SP	Intervalo integração (cm⁻¹)	Absorvância (u.a.)	mmol C=O (éster)	mmol C=O (éster)/ mg polímero em 100 mg KBr
A _B	1826,7 - 1690,88	3,30892	$1,369 \times 10^{-3}$	$3,509 \times 10^{-4}$
C _B	1775,69 - 1704,94	13,03	$3,780 \times 10^{-3}$	$2,908 \times 10^{-3}$
D _G	1844,7 - 1696,33	5,10182	$1,813 \times 10^{-3}$	$5,333 \times 10^{-4}$
E _G	1844,7 - 1696,33	2,79872	$1,242 \times 10^{-3}$	$4,283 \times 10^{-4}$
F _S	1798,2 - 1695,61	44,68	$1,163 \times 10^{-2}$	$6,843 \times 10^{-3}$

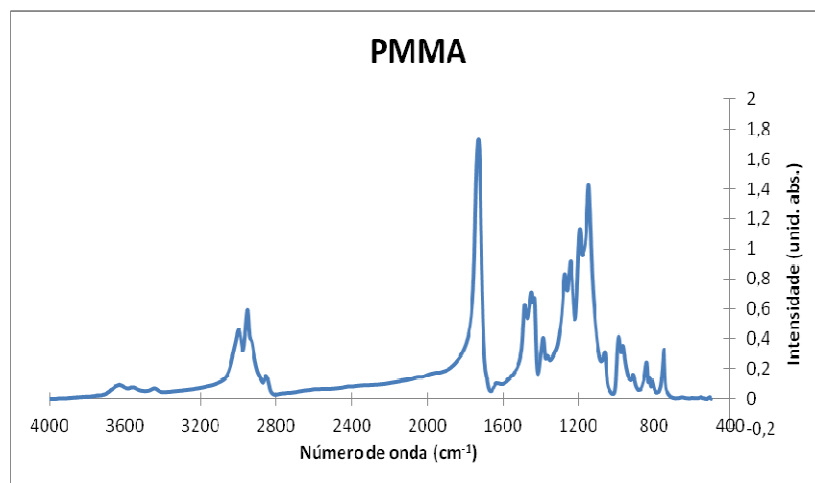


Figura 103 – Espectro de IV do poli(metilmacrilato).

Quadro 41 – Resultados da curva de calibração do grupo CO_2^- .

<i>Grupo CO_2^-</i>					
Padrões (mmol 3-(3,4-dimetóoxifenil) propionato de sódio em 100mg KBr)		Média	Absorvância (u.a.)		Média
1	2		1	2	
$9,473 \times 10^{-4}$	$9,473 \times 10^{-4}$	$9,473 \times 10^{-4}$	7,65107	12,0642	9,857635
$1,722 \times 10^{-3}$	$1,765 \times 10^{-3}$	$1,744 \times 10^{-3}$	17,7865	24,6843	21,2354
$2,713 \times 10^{-3}$	$2,541 \times 10^{-3}$	$2,627 \times 10^{-3}$	27,4917	29,3798	28,43575
$3,617 \times 10^{-3}$	$3,574 \times 10^{-3}$	$3,596 \times 10^{-3}$	--	40,336	40,336
$4,392 \times 10^{-3}$	$4,306 \times 10^{-3}$	$4,349 \times 10^{-3}$	48,0633	47,5219	47,7926
$5,512 \times 10^{-3}$	$5,555 \times 10^{-3}$	$5,533 \times 10^{-3}$	--	63,9308	63,9308
$8,655 \times 10^{-3}$	$8,741 \times 10^{-3}$	$8,698 \times 10^{-3}$	99,8527	102,138	100,99535
$\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1})	1589				
Intervalo de integração (cm^{-1})	1689 - 1539,8				

Quadro 42 – Resultados obtidos de grupo CO_2^- nos polímeros PEC.

<i>Amostra SP</i>	<i>Intervalo integração (cm^{-1})</i>	<i>Absorvância (u.a.)</i>	<i>mmol COO^-</i>	<i>mmol COO^- / mg polímero em 100 mg KBr</i>
A _B	1685,32 - 1518,39	6,73661	$6,808 \times 10^{-4}$	$1,746 \times 10^{-4}$
C _B	1674,22 - 1546,78	12,77	$1,197 \times 10^{-3}$	$9,211 \times 10^{-4}$
D _G	1696,33 - 1520,88	9,31802	$9,019 \times 10^{-4}$	$2,653 \times 10^{-4}$
E _G	1696,33 - 1520,88	5,22025	$5,510 \times 10^{-4}$	$1,900 \times 10^{-4}$
F _S	1676,8 - 1574,2	13,02	$1,219 \times 10^{-3}$	$7,170 \times 10^{-4}$

Quadro 43 – Resultados da curva de calibração do grupo SO_3^- .

<i>Grupo SO_3^-</i>					
Padrões (mmol p-toluenossulfonato de sódio em 100mg KBr)		Média	Absorvância (u.a.)		Média
1	2		1	2	
$2,874 \times 10^{-3}$	$2,874 \times 10^{-3}$	$2,874 \times 10^{-3}$	34,1609	36,6119	35,3864
$3,770 \times 10^{-3}$	$3,864 \times 10^{-3}$	$3,817 \times 10^{-3}$	47,3555	39,4392	43,39735
$4,712 \times 10^{-3}$	$4,759 \times 10^{-3}$	$4,736 \times 10^{-3}$	57,4681	59,3328	58,40045
$7,068 \times 10^{-3}$	$7,162 \times 10^{-3}$	$7,115 \times 10^{-3}$	92,1133	85,5668	88,84005
$9,424 \times 10^{-3}$	$9,801 \times 10^{-3}$	$9,613 \times 10^{-3}$	129,969	131,384	130,6765
$\nu_{\text{máx}}$ (cm^{-1})	--				
Intervalo de integração (cm^{-1})	1300 - 1150,45				

Quadro 44 – Resultados obtidos de grupo SO_3^- no polímero PNS.

<i>Amostra SP</i>	<i>Intervalo integração (cm^{-1})</i>	<i>Absorvância (u.a.)</i>	<i>mmol SO_3^-</i>	<i>mmol SO_3^-/ mg polímero em 100 mg KBr</i>
B _B	1293,58 - 919,48	85,7316	$6,990 \times 10^{-3}$	$3,495 \times 10^{-3}$

Anexo D

Ensaio de escoamento para a determinação da dosagem de saturação para o cimento CEM 1C.

Quadro 45 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1C/SP A_B.

CEM 1C - SP A _B			
Massa (g)	Teor (%)	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
0,8	0,2	0,04	Sem escoamento
3,2	0,8	0,16	205
3,6	0,9	0,18	142
4,8	1,2	0,24	101
6,4	1,6	0,32	80
7,2	1,8	0,36	64
8,0	2	0,40	63
8,4	2,1	0,42	56
8,8	2,2	0,45	56
9,2	2,3	0,47	49
12,8	3,2	0,647	36

Quadro 46 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1C/SP B_B.

CEM 1C - SP B _B			
Massa (g)	Teor (%)	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
0,8	0,2	0,07	Sem escoamento
2,4	0,6	0,22	35,0
2,8	0,7	0,25	30,0
3,2	0,8	0,29	29,0
3,6	0,9	0,32	27,0
4,0	1,0	0,361	24,0
4,8	1,2	0,43	23,0
5,6	1,4	0,50	22,0
6,0	1,5	0,54	22,0
12,0	3,0	1,08	18,0

Quadro 47 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1C/SP C_B.

CEM 1C - SP C _B			
Massa (g)	Teor (%)	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
0,8	0,2	0,05	425
2,4	0,6	0,16	68
2,8	0,7	0,19	66
3,2	0,8	0,21	56
4,0	1,0	0,27	49
4,8	1,2	0,319	45
5,2	1,3	0,35	45
5,6	1,4	0,37	44
6,0	1,5	0,40	38
12,0	3,0	0,80	30

Quadro 48 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1C/SP D_G.

CEM 1C – SP D _G			
Massa (g)	Teor (%)	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
0,8	0,2	0,04	233
1,2	0,3	0,07	105
1,6	0,4	0,09	75
2,0	0,5	0,11	50
2,4	0,6	0,13	45
2,8	0,7	0,15	43
3,2	0,8	0,17	37
4,0	1,0	0,218	32
4,8	1,2	0,26	28
5,2	1,3	0,28	27
5,6	1,4	0,31	26
12,0	3,0	0,65	18
12,8	3,2	0,70	18

Quadro 49 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1C/SP E_G.

CEM 1C - SP E _G			
Massa (g)	Teor (%)	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
0,8	0,2	0,04	213
1,2	0,3	0,07	105
1,6	0,4	0,09	68
2,0	0,5	0,11	50
2,4	0,6	0,13	45
2,8	0,7	0,15	43
3,2	0,8	0,174	34
4,0	1,0	0,22	30
4,8	1,2	0,26	28
5,2	1,3	0,28	27
5,6	1,4	0,30	25
12,0	3,0	0,65	19
12,8	3,2	0,69	19

Quadro 50 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1C/SP F_S.

CEM 1C - SP F _S			
Massa (g)	Teor (%)	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
0,8	0,2	0,05	186
1,6	0,4	0,11	59
2,0	0,5	0,14	55
2,4	0,6	0,16	38
2,8	0,7	0,19	36
3,2	0,8	0,22	34
3,6	0,9	0,24	30
4,0	1,0	0,27	29
4,4	1,1	0,298	27
4,8	1,2	0,325	28
6,4	1,6	0,433	24
12,0	3,0	0,81	21

Quadro 51 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1C/SP A_B.

CEM 1C - SP A _B		
log t _{escoamento}	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
2,3	0,16	205
2,2	0,18	142
2,0	0,24	101
1,9	0,32	80
1,8	0,36	64
1,8	0,40	63
1,7	0,42	56
1,7	0,45	56
1,7	0,47	49
1,6	0,647	36

Quadro 52 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1C/SP B_B.

CEM 1C - SP B _B		
log t _{escoamento}	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
1,5	0,22	35
1,5	0,25	30
1,5	0,29	29
1,4	0,32	27
1,4	0,361	24
1,4	0,43	23
1,3	0,50	22
1,3	0,54	22
1,3	1,08	18

Quadro 53 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1C/SP C_B.

CEM 1C - SP C _B		
log t _{escoamento}	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
1,8	0,16	68
1,8	0,19	66
1,7	0,21	56
1,7	0,27	49
1,7	0,319	45
1,7	0,35	45
1,6	0,37	44
1,6	0,40	38
1,5	0,80	30

Quadro 54 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1C/SP D_G.

CEM 1C - SP D _G		
log t _{escoamento}	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
2,4	0,04	233
2,0	0,07	105
1,9	0,09	75
1,7	0,11	50
1,7	0,13	45
1,6	0,15	43
1,6	0,17	37
1,5	0,218	32
1,4	0,26	28
1,4	0,28	27
1,4	0,31	26
1,3	0,65	18
1,3	0,70	18

Quadro 55 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1C/SP E_G.

CEM 1C - SP E _G		
log t _{escoamento}	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
2,3	0,04	213
2,0	0,07	105
1,8	0,09	68
1,7	0,11	50
1,7	0,13	45
1,6	0,15	43
1,5	0,174	34
1,5	0,22	30
1,4	0,26	28
1,4	0,28	27
1,4	0,30	25
1,3	0,65	19
1,3	0,69	19

Quadro 56 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1C/SP F_S.

CEM 1C - SP F _S		
log t _{escoamento}	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
2,3	0,05	186
1,8	0,11	59
1,7	0,14	55
1,6	0,16	38
1,6	0,19	36
1,5	0,22	34
1,5	0,24	30
1,5	0,27	29
1,4	0,30	27
1,4	0,32	28
1,4	0,43	24
1,3	0,81	21

Anexo E

Ensaio de escoamento para a determinação da dosagem de saturação para os cimentos CEM 2C e CEM 1S com os superplastificantes em estudo.

Quadro 57 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 2C/SP C_B.

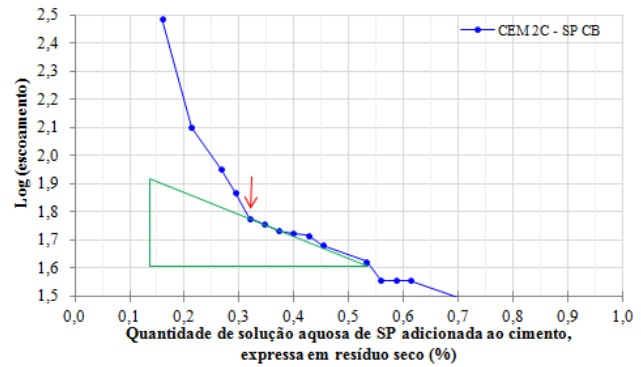
CEM 2C - SP C _B			
Massa (g)	Teor (%)	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
0,8	0,2	0,05	Sem escoamento
2,4	0,6	0,16	307
3,2	0,8	0,21	126
4,0	1,0	0,27	90
4,4	1,1	0,29	74
4,8	1,2	0,32	60
5,2	1,3	0,35	57
5,6	1,4	0,37	54
6,0	1,5	0,40	53
6,4	1,6	0,43	52
6,8	1,7	0,45	48
8,0	2,0	0,53	42
8,4	2,1	0,56	36
8,8	2,2	0,58	36
9,2	2,3	0,61	36
12,0	3,0	0,80	27

Quadro 58 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 2C/SP E_G.

CEM 2C - SP E _G			
Massa (g)	Teor (%)	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
0,8	0,2	0,04	Sem escoamento
2,0	0,5	0,11	178
2,4	0,6	0,13	78
2,8	0,7	0,15	59
3,2	0,8	0,17	49
3,6	0,9	0,20	44
4,0	1,0	0,22	39
4,4	1,1	0,24	33
4,8	1,2	0,26	30
5,2	1,3	0,28	24
5,6	1,4	0,30	22
12,0	3,0	0,65	16

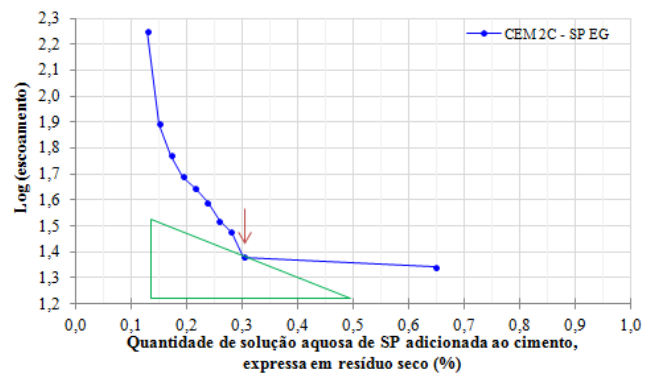
Quadro 60 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 2C/SP C_B.

CEM 2C - SP C _B		
log t _{escoamento}	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
2,49	0,16	307
2,10	0,21	126
1,95	0,27	90
1,87	0,29	74
1,78	0,32	60
1,76	0,35	57
1,73	0,37	54
1,72	0,40	53
1,72	0,43	52
1,68	0,45	48
1,62	0,53	42
1,56	0,56	36
1,56	0,58	36
1,56	0,61	36
1,43	0,80	27



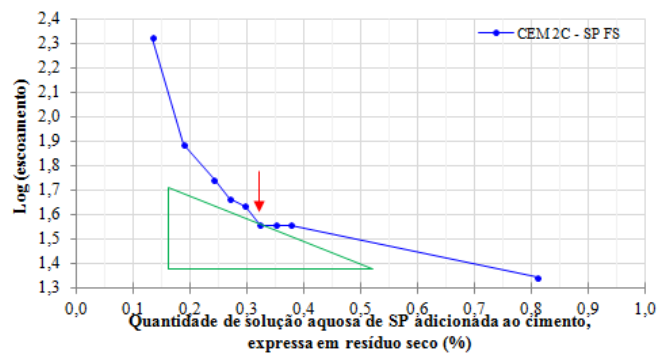
Quadro 61 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 2C/SP E_G.

CEM 2C - SP E _G		
log t _{escoamento}	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
2,3	0,11	178
1,9	0,13	78
1,8	0,15	59
1,7	0,17	49
1,6	0,20	44
1,6	0,22	39
1,5	0,24	33
1,5	0,26	30
1,4	0,28	24
1,3	0,30	22
1,2	0,65	16



Quadro 62 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 2C/SP F_S.

CEM 2C - SP F _S		
log t _{escoamento}	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
2,3	0,14	210
1,9	0,19	77
1,7	0,24	55
1,7	0,27	46
1,6	0,30	43
1,6	0,32	36
1,6	0,35	36
1,6	0,38	36
1,3	0,81	22

**Quadro 63** – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1S/SP C_B.

CEM 1S - SP C _B			
Massa (g)	Teor (%)	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
0,8	0,2	0,05	46
1,6	0,4	0,11	36
2,0	0,5	0,13	35
2,4	0,6	0,160	35
2,8	0,7	0,19	34
3,2	0,8	0,21	32
3,6	0,9	0,24	32
4,0	1,0	0,27	32
4,4	1,1	0,29	30
4,8	1,2	0,32	26
5,2	1,3	0,35	26
12,0	3,0	0,80	25

Quadro 64 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1S/SP E_G.

CEM 1S - SP E _G			
Massa (g)	Teor (%)	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
0,8	0,2	0,04	76
1,2	0,3	0,07	58
1,6	0,4	0,09	49
2,0	0,5	0,108	26
2,4	0,6	0,13	26
2,8	0,7	0,15	24
3,2	0,8	0,17	23
12,0	3,0	0,65	14

Quadro 65 – Determinação da dosagem de saturação para CEM 1S/SP F_S.

CEM 1S - SP F _S			
Massa (g)	Teor (%)	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
0,8	0,2	0,05	38
1,2	0,3	0,08	29
1,6	0,4	0,11	22
2,0	0,5	0,135	20
2,4	0,6	0,16	20
2,8	0,7	0,19	21
12,0	3,0	0,81	16

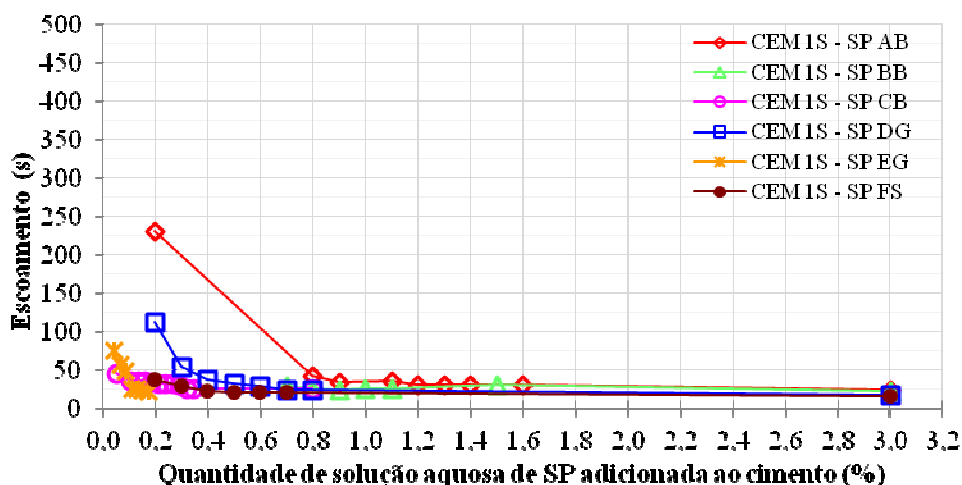
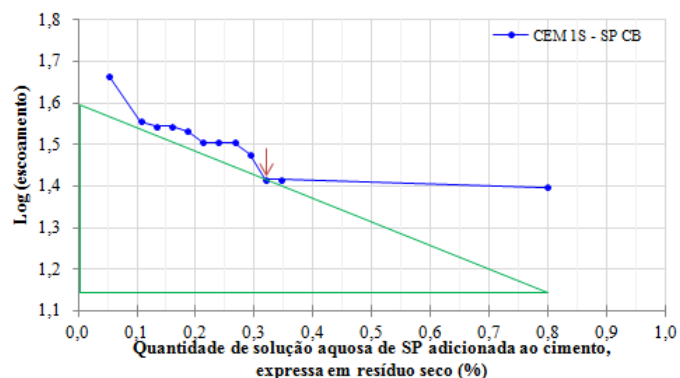


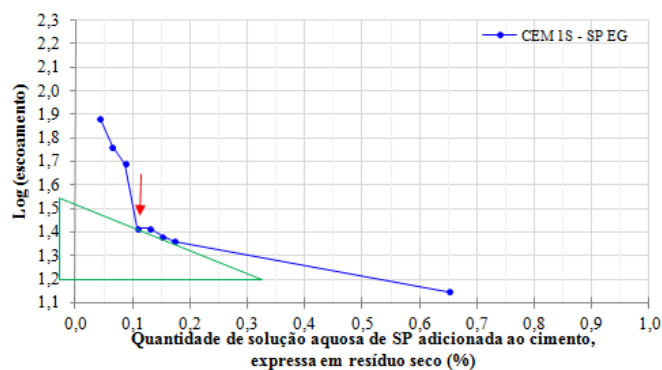
Figura 105 – Escoamento da pasta de cimento CEM 1S em função da quantidade de solução aquosa de SP adicionada ao cimento.

Quadro 66 – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1S/SP C_B.

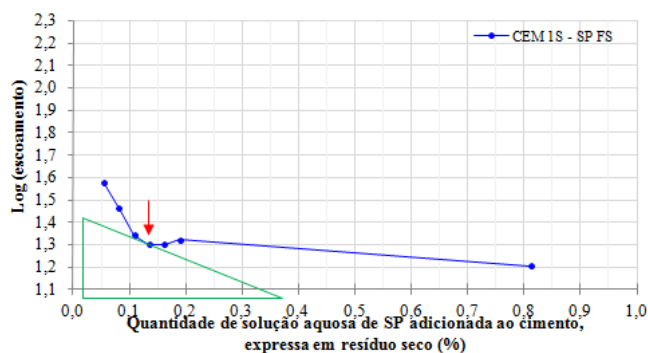
CEM 1S - SP C _B		
log t _{escoamento}	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
1,66	0,05	46
1,56	0,11	36
1,54	0,13	35
1,54	0,16	35
1,53	0,19	34
1,51	0,21	32
1,51	0,24	32
1,51	0,27	32
1,48	0,29	30
1,41	0,32	26
1,41	0,35	26
1,40	0,80	25

**Quadro 67** – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1S/SP E_G.

CEM 1S - SP E _G		
log t _{escoamento}	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
1,9	0,04	76
1,8	0,07	58
1,7	0,09	49
1,4	0,11	26
1,4	0,13	26
1,4	0,15	24
1,4	0,17	23
1,1	0,65	14

**Quadro 68** – Dosagem de saturação expressa em log do tempo de escoamento para CEM 1S/SP F_S.

CEM 1S - SP F _S		
log t _{escoamento}	Teor _{ef} (%)	Tempo escoamento (s)
1,6	0,05	38
1,5	0,08	29
1,3	0,11	22
1,3	0,14	20
1,3	0,16	20
1,3	0,19	21
1,2	0,81	16



NOTA: Os resultados da determinação da dosagem de saturação do CEM 2C e do CEM 1S com SP A_B, SP B_B e SP D_G podem ser consultados em Catarino (2012).

Anexo F

Ensaio de escoamento, espalhamento e exsudação dos 6 superplastificantes
com os cimentos CEM 1C, CEM 2C e CEM 1S.

Ensaio do momento da adição do superplastificante.

Quadro 69 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1C/SP A_B.

CEM 1C - SP A_B				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	40	47	45	
Espalhamento (mm)	110	113	115	
Exsudação (ml)				3,0
Exsudação (g)				2,0

Quadro 70 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1C/SP B_B.

CEM 1C - SP B_B				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	26	26	27	
Espalhamento (mm)	160	168	168	
Exsudação (ml)				2,0
Exsudação (g)				2,4

Quadro 71 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1C/SP C_B.

CEM 1C - SP C_B				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	43	49	52	
Espalhamento (mm)	146	137	138	
Exsudação (ml)				<1,0
Exsudação (g)				0,6

Quadro 72 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1C/SP D_G.

CEM 1C - SP D_G				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	33	33	35	
Espalhamento (mm)	137	133	135	
Exsudação (ml)				5,0
Exsudação (g)				4,2

Quadro 73 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1C/SP E_G.

CEM 1C - SP E _G				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	22	25	25	
Espalhamento (mm)	138	147	155	
Exsudação (ml)				5,0
Exsudação (g)				4,4

Quadro 74 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1C/SP F_S.

CEM 1C - SP F _S				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	26	27	27	
Espalhamento (mm)	146	150	157	
Exsudação (ml)				5,0
Exsudação (g)				5,3

Quadro 75 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 2C/SP C_B.

CEM 2C - SP C _B				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	30	41	46	
Espalhamento (mm)	133	128	128	
Exsudação (ml)				<1,0
Exsudação (g)				0,1

Quadro 76 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 2C/SP E_G.

CEM 2C - SP E _G				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	21	22	23	
Espalhamento (mm)	132	140	144	
Exsudação (ml)				<1,0
Exsudação (g)				0,4

Quadro 77 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 2C/SP F_S.

CEM 2C - SP F _S				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	22	21	21	
Espalhamento (mm)	129	139	152	
Exsudação (ml)				<1,0
Exsudação (g)				0,4

Quadro 78 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1S/SP C_B.

CEM 1S - SP C_B				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	18	23	23	
Espalhamento (mm)	200	198	198	
Exsudação (ml)				<1,0
Exsudação (g)				0,3

Quadro 79 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1S/SP E_G.

CEM 1S - SP E_G				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	20	23	23	
Espalhamento (mm)	143	144	147	
Exsudação (ml)				1,0
Exsudação (g)				1,0

Quadro 80 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para CEM 1S/SP F_S.

CEM 1S - SP F_S				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	14	17	19	
Espalhamento (mm)	180	176	162	
Exsudação (ml)				<1,0
Exsudação (g)				0,8

Quadro 81 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo “método fabricante” para CEM 2C/SP A_B.

CEM 2C/ SP A_B - método fabricante				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	116	97	86	
Espalhamento (mm)	98	102	107	
Exsudação (ml)				1,5

Quadro 82 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo método alternativo para CEM 2C/SP A_B.

CEM 2C/ SP A_B - método alternativo				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	38	39	37	
Espalhamento (mm)	95	103	107	
Exsudação (ml)				< 1,0
Exsudação (g)				0,35

Quadro 83 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo “método fabricante” para CEM 1S/SP B_B.

CEM 1S/ SP B_B - método fabricante				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	32	37	41	
Espalhamento (mm)	186	164	149	
Exsudação (ml)				1,0

Quadro 84 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo método alternativo para CEM 1S/SP B_B.

CEM 1S/ SP B_B - método alternativo				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	21	54	188	
Espalhamento (mm)	124	98	77	
Exsudação (ml)				< 1,0
Exsudação (g)				0,31

Quadro 85 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo “método fabricante” para CEM 2C/SP B_B.

CEM 2C/ SP B_B - método fabricante				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	42	46	51	
Espalhamento (mm)	132	126	126	
Exsudação (ml)				1,0

Quadro 86 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo método alternativo para CEM 2C/SP B_B.

CEM 2C/ SP B_B - método alternativo				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	275	500	500	
Espalhamento (mm)	76	67	65	
Exsudação (ml)				< 1,0
Exsudação (g)				0,05

Quadro 87 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo “método fabricante” para CEM 1S/SP A_B.

CEM 1S/ SP A_B - método fabricante				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	35	40	46	
Espalhamento (mm)	130	138	139	
Exsudação (ml)				1,0

Quadro 88 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo método alternativo para CEM 1S/SP A_B.

CEM 1S/ SP A_B - método alternativo				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	17	18	19	
Espalhamento (mm)	136	134	134	
Exsudação (ml)				< 1,0
Exsudação (g)				0,77

Quadro 89 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo “método fabricante” para CEM 1C/SP A_B.

CEM 1C/ SP A_B - método fabricante				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	40	47	45	
Espalhamento (mm)	110	113	115	
Exsudação (ml)				3,0
Exsudação (g)				2,0

Quadro 90 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo método alternativo para CEM 1C/SP A_B.

CEM 1C/ SP A_B - método alternativo				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3h
Escoamento (s)	21	22	22	
Espalhamento (mm)	112	121	124	
Exsudação (ml)				1,0
Exsudação (g)				0,96

Quadro 91 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo “método fabricante” para CEM 1C/SP B_B.

CEM 1C/ SP B_B - método fabricante				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3 h
Escoamento (s)	26	26	27	
Espalhamento (mm)	160	168	168	
Exsudação (ml)				2,0
Exsudação (g)				2,4

Quadro 92 – Resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação pelo método alternativo para CEM 1C/SP B_B.

CEM 1C/ SP B_B - método alternativo				
Ensaio após	10 min	30 min	60 min	3h
Escoamento (s)	19	28	39	
Espalhamento (mm)	116	104	98	
Exsudação (ml)				< 1,0
Exsudação (g)				0,77