

Síntese e Caracterização de um Superplastificante para Betão

M. B. Pessoa¹, P. Brito¹, F. Pinho de Almeida², M. F. Coelho², R. Pereira da Costa² e A. Portugal^{1*}

¹ Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Pólo II – Pinhal de Marrocos, 3030-290 Coimbra – Portugal

² BRESFOR, Indústria do Formol SA, Estrada da Sacor, 3830 Gafanha da Nazaré – Portugal

RESUMO

A maior parte das estruturas da construção civil exigem um betão fresco com elevados níveis de trabalhabilidade. Estes níveis são conseguidos com a adição de uma quantidade de água várias vezes superior à teoricamente necessária, limitando as propriedades físicas do betão resultante. A solução para este problema consiste na adição, na mistura inicial, de substâncias fluidificantes, que proporcionem uma diminuição da quantidade de água. Estas substâncias são conhecidas por superplastificantes ou agentes redutores de água de alta gama. Estes aditivos são compostos químicos à base de polímeros orgânicos solúveis em água, que contêm grupos sulfito ligados às cadeias poliméricas em intervalos regulares. A maior parte das formulações comerciais pertencem às seguintes famílias: condensados de melamina-formaldeído sulfonados (SMF), condensados de naftaleno-formaldeído sulfonados (SNF) e linhosulfonatos modificados (MLS). Mais recentemente, surgiram no mercado produtos de natureza diferente conhecidos por polímeros de éter carboxílico (CE). Na prática, as partículas de cimento aderem umas às outras, delimitando água no seu interior. Deste modo, parte da superfície das partículas de cimento não fica disponível para a hidratação, nem mesmo a água que permanece no interior. Como consequência, a mistura torna-se muito viscosa e origina betões com baixas resistências mecânicas. Os superplastificantes vão provocar a dispersão dos aglomerados de partículas, reduzindo assim a viscosidade da pasta, aumentando a trabalhabilidade e as resistências mecânicas. No presente trabalho foram sintetizados condensados SMF em três etapas reaccionais consecutivas: metilolação, sulfonação e polimerização. O processo foi desenvolvido em meio aquoso, onde o pH do meio é o parâmetro operativo mais importante. Outras condições operatórias, nomeadamente a temperatura e a proporção de reagentes, têm também que ser tomadas em consideração. As condições processuais foram ajustadas por forma a melhorar as propriedades mecânicas do betão. Procedeu-se à caracterização do produto final por espectroscopia FTIR (*Fourier Transform Infrared*) e cromatografia GFC (*Gel Filtration Chromatography*). O mecanismo de actuação dos superplastificantes foi identificado e estudado recorrendo a técnicas de microscopia óptica.

Palavras-chave: superplastificante, betão, síntese, caracterização, microscopia óptica, FTIR, GFC.

INTRODUÇÃO

O cimento Portland é um ligante hidráulico: mistura em pó que dispersa em água, formando uma pasta, que posteriormente endurece e não se desintegra, em virtude de processos e reacções de hidratação. Quando combinado com areia e pedra miúda (agregados inertes) dá origem ao chamado betão, material extremamente rígido e muito resistente à compressão.

A maior parte das estruturas da construção civil exigem um betão fresco com elevados níveis de trabalhabilidade. Este termo genérico da tecnologia do betão designa a maior ou menor facilidade com que o betão é transportado e colocado. Entre as principais propriedades elementares que intervêm na trabalhabilidade destacam-se, entre outras, o ângulo de atrito interno, a coesão, a viscosidade ou a massa volúmica.¹

Os elevados níveis de trabalhabilidade são conseguidos com a adição de uma quantidade de água várias vezes superior à teoricamente necessária, limitando as propriedades físicas do betão resultante. A solução para este problema consiste na adição de substâncias fluidificantes na mistura inicial. Estes aditivos são compostos químicos à base de polímeros orgânicos e são conhecidos como superplastificantes ou agentes redutores de água de alta gama.¹

As principais vantagens da utilização dos superplastificantes no betão são as seguintes: alta trabalhabilidade, resultando assim uma fácil colocação sem diminuir a consistência ou a resistência final; altas resistências mecânicas para uma trabalhabilidade normal, mas menores

* Autor para o qual a correspondência deve ser endereçada:
Tel.: +351239798741; Fax: +351239798703; E-mail: atp@eq.uc.pt

quantidades de água; misturas com menos cimento, mas com trabalhabilidade e resistências normais.¹

Ora na prática, as partículas de cimento aderem umas às outras delimitando água no seu interior. Deste modo, parte da superfície das partículas não fica disponível para a hidratação, nem mesmo a água que permanece no interior. Como consequência, a mistura torna-se muito viscosa e origina betões com baixas resistências mecânicas. Os superplastificantes vão provocar a dispersão dos aglomerados de partículas, reduzindo assim a viscosidade da pasta, aumentando a trabalhabilidade do betão e as suas resistências mecânicas.²

Estes materiais são polímeros lineares solúveis em água que contêm grupos sulfito ligados às cadeias poliméricas em intervalos regulares. A maior parte das formulações comerciais pertencem às seguintes famílias: condensados de melamina-formaldeído sulfonados (SMF), condensados de naftaleno-formaldeído sulfonados (SNF) e linhosulfonatos modificados (MLS).³ Mais recentemente, surgiram no mercado produtos de natureza diferente conhecidos por polímeros de éter carboxílico (CE). Os produtos pertencentes às famílias SMF, SNF e MLS, são os mais comercializados, sobretudo sob a forma de sais de sódio. As respectivas estruturas químicas são apresentadas na Figura 1.

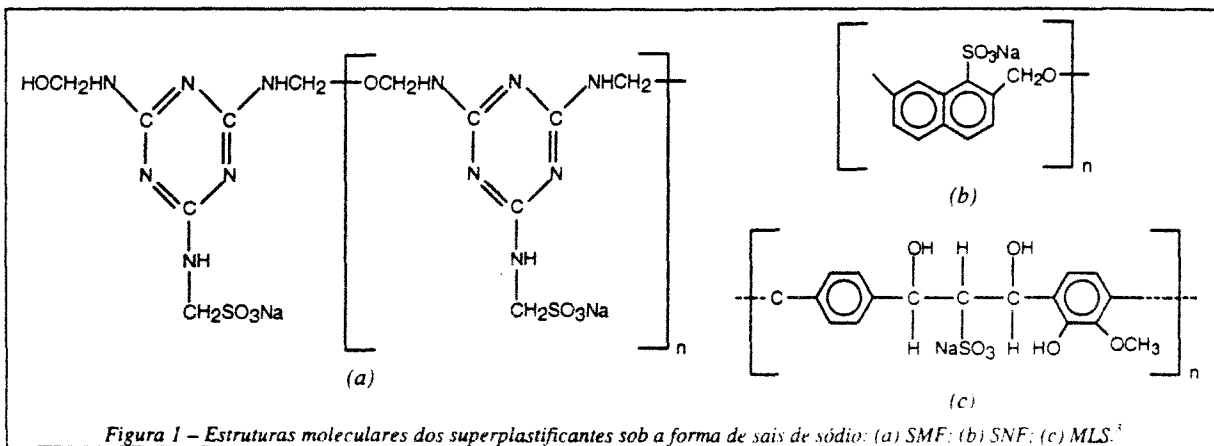


Figura 1 – Estruturas moleculares dos superplastificantes sob a forma de sais de sódio: (a) SMF; (b) SNF; (c) MLS.³

A razão A/C (relação entre as quantidades de água e cimento, em massa) é um parâmetro fundamental na avaliação da resistência mecânica do betão e da sua trabalhabilidade. Este factor é directamente proporcional à trabalhabilidade, mas inversamente proporcional à resistência mecânica. Deste modo, para um betão ser muito resistente, deve incluir um substância redutora de água na sua composição, por forma a baixar a razão A/C, aumentando as resistências e mantendo um elevado nível de trabalhabilidade. Os superplastificantes podem induzir uma redução de água da ordem dos 25%, sem afectar a trabalhabilidade.¹

No presente trabalho foram sintetizados condensados SMF em três etapas reaccionais consecutivas: metilação, sulfonação e polimerização.^{4,5} O processo foi desenvolvido em meio aquoso e foram identificadas as condições operatórias mais importantes. Estas foram ajustadas por forma a melhorar as propriedades mecânicas e a capacidade de escoamento das pastas de cimento.

Os produtos finais foram caracterizados por espectroscopia FTIR (*Fourier Transform Infrared*) e cromatografia GFC (*Gel Filtration Chromatography*). As suas propriedades foram comparadas com as de um produto comercial da mesma natureza química. O mecanismo de actuação dos superplastificantes foi identificado e estudado recorrendo a técnicas de microscopia óptica.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Síntese de condensados SMF

As proporções mais comuns de reagentes são as seguintes (para 1 mole de melamina): 35 – 45 moles de água, 2,8 – 3,2 moles de formaldeído e 1,10 – 1,35 moles de Na_2SO_3 .

Na primeira etapa faz-se reagir a melamina e o formaldeído. Trata-se duma reacção de metilolação da melamina, isto é, de condensação de uma molécula de melamina com três moléculas de formaldeído. A reacção tem lugar em meio aquoso, com um pH na gama 8 – 10, a 55 °C. O tempo de reacção ronda os 30 minutos. O pH é ajustado com NaOH 30% ainda antes da adição de melamina à solução aquosa de formaldeído.

Segue-se a etapa de sulfonação do trimetilol melamina. O agente sulfonante utilizado foi Na_2SO_3 . O pH é mantido na gama 11 – 12,5. A temperatura do meio não deve ultrapassar os 80 °C. O tempo de reacção é cerca de 45 minutos.

A terceira e última etapa do processo de síntese, a polimerização, foi condicionada a dois estágios: o primeiro em ambiente muito ácido, onde é favorecida a condensação, e o segundo em ambiente neutro, para estabilização das cadeias. Para tal a solução é arrefecida para 50 °C e o pH reduzido para a gama 3 – 4 com H_2SO_4 . A solução deve permanecer nestas condições durante cerca de 90 minutos. No final deste período é neutralizada com NaOH 30%. Finalmente é aquecida para 80 °C e assim permanece durante aproximadamente 60 minutos.

No final a solução é arrefecida para a temperatura ambiente, filtrada para eliminar alguns sólidos existentes e, por fim, ajustado o pH para a gama 10 – 12.

Testes de escoamento

Para comparar a capacidade de dispersão dos vários produtos recorreu-se ao método da Taça Ford. Esta técnica consiste na medição do tempo de escoamento duma mistura, contida num recipiente metálico de 250 cm^3 , através de um orifício de diâmetro conhecido, existente na parte inferior do recipiente. A quantidade de superplastificante a adicionar à mistura foi determinada tendo em conta a concentração de sólidos em cada produto. A fluidez de cada pasta condicionou a escolha do diâmetro do orifício. Foram testados dois tipos de dosagem de água, cimento e superplastificante.

Microscopia óptica

O efeito dispersante dos superplastificantes foi identificado ao microscópio óptico. O aparelho utilizado foi um *Olympus BH2-UMA*, com um sistema de aquisição de imagem *Olympus CUE-CCD*. As pastas de cimento, com e sem aditivo, foram colocadas em lamelas de vidro e fotografadas a diferentes ampliações.

Espectroscopia FTIR

A estrutura química dos produtos foi estudada por espectroscopia de infravermelhos, técnica analítica muito útil na identificação deste tipo de compostos.⁶ Os espectros foram obtidos a partir de amostras sólidas dos produtos secos, em discos de KBr, com uma concentração entre 0,2 e 0,3%. O espectrómetro utilizado foi um *NICOLET 750*, para uma banda espectral entre 4 000 e 400 cm^{-1} .

Cromatografia GFC

A cromatografia de filtração gel (*GFC*) foi a técnica utilizada para determinar a distribuição de pesos moleculares dos produtos sintetizados. Esta técnica é baseada no princípio da

cromatografia de exclusão por tamanho molecular (*SEC - Size Exclusion Chromatography*), em meio aquoso. As análises foram realizadas num equipamento composto por uma bomba da *KNAUER* acoplada a um refractómetro *LC-25* da *PERKIN-ELMER*. O sistema de colunas utilizado era constituído por uma associação de uma pré-coluna com duas colunas *PL Aquagel OH-30* ($8 \mu\text{m}$) da *POLYMER LABORATORIES*. O enchimento destas colunas está preparado para separar moléculas com pesos moleculares na gama 100 – 30 000.

Foi demonstrado que utilizando água desionizada, as interacções electrostáticas entre a fase estacionária e as moléculas de polímero condicionam a separação por exclusão molecular.⁷ Deste modo, foi necessária a utilização de soluções aquosas de sais como fase móvel para eliminar os efeitos da exclusão iónica. O eluente que proporcionou a melhor separação foi uma solução aquosa de NaNO_3 0,3 M e NaH_2PO_4 0,01 M, com $\text{pH} = 9,8$. O caudal de eluição foi 1 ml/min, para uma concentração das amostras de 1%. Antes das análises, todos os produtos foram submetidos a diálise em água com membranas de celulose *Spectra/Por 1 000*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Condensados SMF

As proporções relativas de reagentes foram modificadas de ensaio para ensaio (ver Tabela I). Contudo, a maior modificação registou-se na quantidade de água, que por sua vez se traduz em importantes diferenças de concentração do produto final.

Tabela I - Proporções relativas de reagentes, para uma mole de melamina.

Reagente	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Formaldeído	3,2	3,2	3,2
Na_2SO_3	0,96	1,2	1,2
Água	43,0	40,0	32,0

Para uma reacção ser bem sucedida é fundamental um controlo apertado do pH do meio, sobretudo na etapa de sulfonação. Se esta etapa não é bem sucedida pode pôr em causa todo o processo. Após a adição de Na_2SO_3 o pH deve ser mantido abaixo de 13, a uma temperatura de cerca de 80°C , caso contrário tem lugar uma reacção irreversível, altamente exotérmica, que faz precipitar a melamina. Na Tabela II são apresentados os valores de pH , as quantidades de reagentes utilizadas e as quantidades de ácido e de base adicionadas durante os acertos de pH , para cada etapa reaccional.

Tabela II - Quantidades de reagentes e valores de pH para cada etapa reaccional.

	Metilolação	Sulfonação	Polimerização	
Ensaio 1	Quantidade de reagentes	1 650 ml de água 376 ml de formol 55% 20 ml de NaOH 30% 296 g de melamina	297 g de Na_2SO_3	± 100 ml de H_2SO_4 50 % / ± 100 ml de NaOH 30 %
	pH inicial	10,70	10,72	3,98 / 6,06
	pH final	10,72	12,32	3,78 / 6,41
Ensaio 2	Quantidade de reagentes	2 983 ml de água 1 297 ml de formol 37% 30 ml de NaOH 30% 630 g de melamina	± 100 ml de H_2SO_4 50 % 756 g de Na_2SO_3	± 300 ml de H_2SO_4 50 % / ± 300 ml de NaOH 30 %
	pH inicial	9,40	10,06	3,50 / 6,08
	pH final	10,06	12,68	3,50 / 6,67
Ensaio 3	Quantidade de reagentes	1 982 ml de água 1 297 ml de formol 37% 15 ml de NaOH 30% 630 g de melamina	± 120 ml de H_2SO_4 50 % 756 g de Na_2SO_3	± 170 ml de H_2SO_4 50 % / ± 250 ml de NaOH 30 %
	pH inicial	9,47	10,06	4,02 / 6,92
	pH final	10,06	11,45	4,05 / 6,34

Para uma primeira caracterização dos produtos das reacções foram analisadas as seguintes propriedades das soluções finais: percentagem de sólidos, viscosidade, pH e densidade. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela III.

Tabela III – Características dos produtos finais.

Ensaio	Produto	Cor	% Sólidos	pH a 25 °C	Viscosidade a 25 °C (cp)	Densidade a 25 °C
1	SMF1	Azul	29,9%	12,05	6,5	1,18
2	SMF2	Verde	33,9%	10,01	10,0	1,24
3	SMF3	Amarelo	41,5%	10,14	11,0	1,30

Os valores de pH da Tabela III correspondem aos valores de ajuste depois do arrefecimento e filtração das soluções finais. Os diferentes valores de concentração de polímero e de sais residuais serão responsáveis pelas diferentes colorações das soluções finais.

Capacidade de escoamento das pastas de cimento

As dosagens das duas pastas testadas correspondem a (1) uma mistura muito fluida, com a dosagem máxima de superplastificante, e (2) uma mistura com a razão A/C muito baixa e uma dosagem de aditivo intermédia. Os resultados dos testes de escoamento, bem como as respectivas dosagens utilizadas, são apresentados na Tabela IV.

Tabela IV – Resultados dos testes de escoamento e respectivas dosagens.

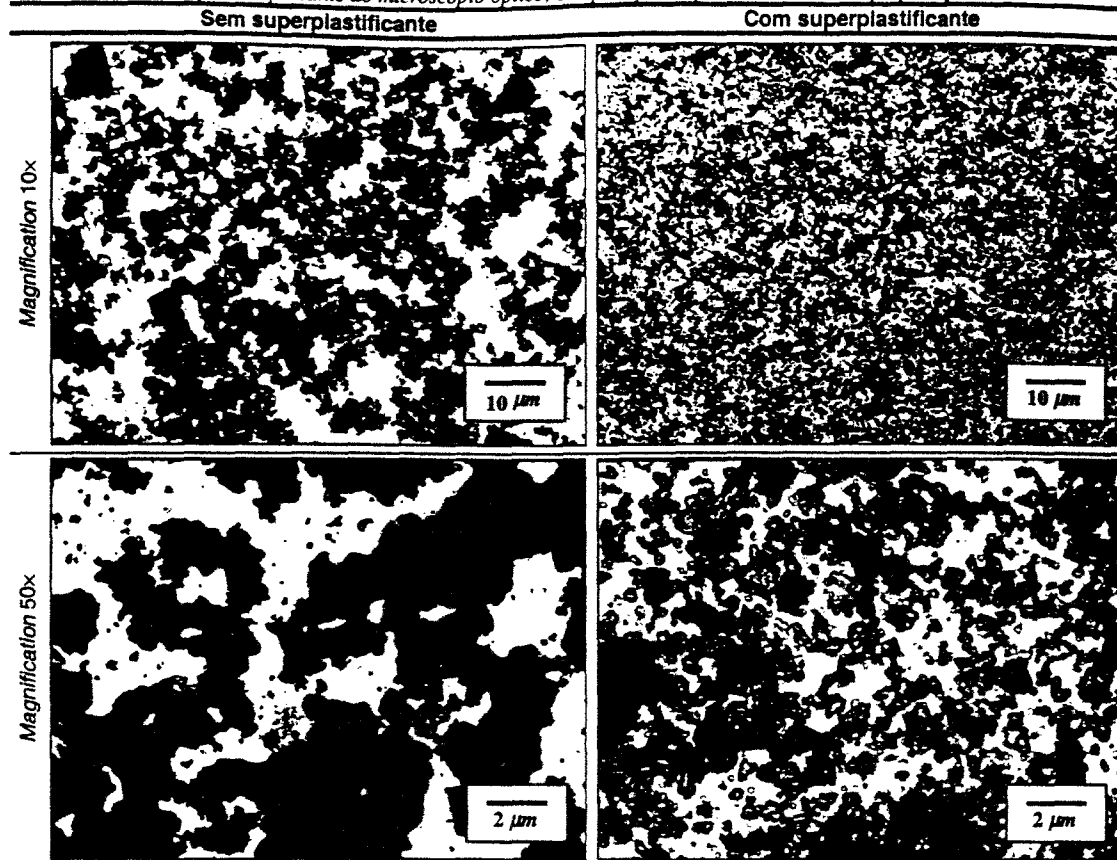
Aditivo	Tempo de escoamento (s)	
	Mistura 1 Taça Ford 4 mm Razão A/C = 0,4 ±1,2% de aditivo	Mistura 2 Taça Ford 6 mm Razão A/C = 0,3 ±0,8% de aditivo
Controlo	sem escoamento	sem escoamento
Comercial SMF	16,55	21,38
SMF1	16,98	20,30
SMF2	17,09	16,32
SMF3	17,65	29,21

Tal como esperado, as misturas sem superplastificante (ensaios de controlo) não conseguiram escoar através do orifício da Taça Ford. No que respeita ao primeiro teste, o produto comercial foi aquele que conseguiu menores tempos de escoamento, isto é, melhores propriedades de dispersão das partículas de cimento. Contudo, os tempos de escoamento das misturas com as resinas laboratoriais estiveram muito próximos deste valor. Quanto à segunda mistura, os resultados foram surpreendentes: os produtos SMF1 e SMF2 conseguiram menores tempos de escoamento que o produto comercial; o SMF2 melhorou em mais de 20% o escoamento da pasta de cimento. O produto SMF3 foi aquele que proporcionou os piores resultados, em ambas as misturas.

Visualização do efeito dispersante

As propriedades dispersantes dos superplastificantes provocam, de facto, um incremento evidente no escoamento das pastas de cimento. Para além do aumento da trabalhabilidade do betão verifica-se também uma melhoria das propriedades mecânicas, uma vez que a mistura torna-se mais homogénea e as partículas de cimento ficam mais disponíveis para as reacções de hidratação. Através de um microscópio óptico foi possível visualizar este efeito e assim perceber o aumento de mobilidade das partículas em água. Nas imagens da Tabela V são comparadas pastas de cimento e água com e sem superplastificante. Tal como foi referido, os aglomerados de partículas são mais pequenos e em menor número nas misturas com este tipo de aditivos.

Tabela V - Efeito dispersante ao microscópio óptico: comparação de pastas com e sem superplastificante SMF.



Caracterização química

Na Figura 2 são apresentados os espectros de infravermelho dos produtos SMF1, SMF2 e SMF3, simultaneamente com o espectro de um produto comercial de natureza SMF. De uma primeira análise destes espectros podem retirar-se as seguintes informações: sinal forte alargado, para todos os produtos, na banda espectral compreendida entre 3000 e 3700 cm^{-1} correspondente aos grupos OH de terminação das cadeias poliméricas, e consequentes ligações por pontes de hidrogénio, e às aminas secundárias; entre 1300 e 1750 cm^{-1} estão localizados os sinais correspondentes ao anel melamínico; as ligações dos grupos sulfito e as pontes metileno-éter das cadeias poliméricas serão responsáveis pelos sinais bem diferenciados a 1200 e 1050 cm^{-1} , respectivamente.

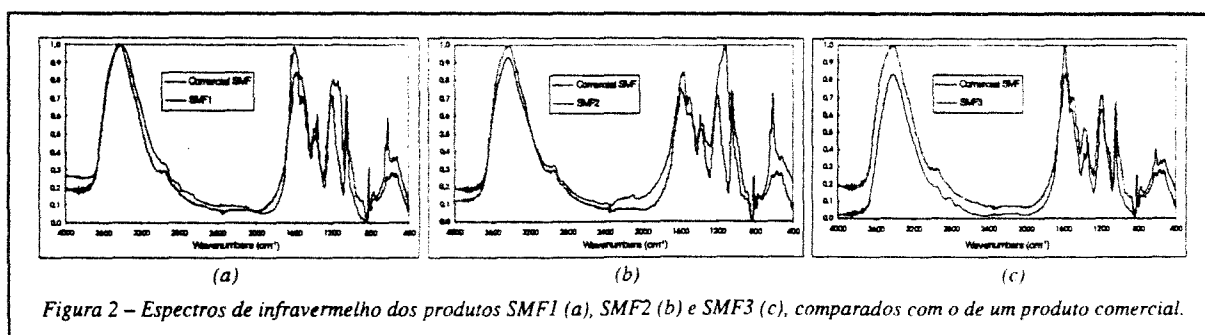
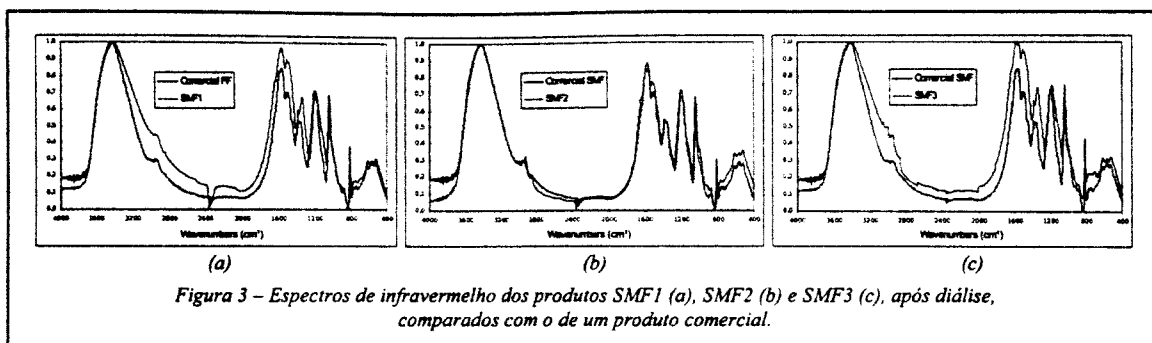


Figura 2 - Espectros de infravermelho dos produtos SMF1 (a), SMF2 (b) e SMF3 (c), comparados com o de um produto comercial.

Da análise dos espectros das Figuras 2 verifica-se que os produtos laboratoriais têm a mesma natureza química do produto comercial, ou seja, tratam-se de condensados de melamina-formaldeído sulfonados. Estes resultados estão de acordo com o que se verificou nos testes de

escoamento do cimento, onde estes produtos se aproximaram das performances dispersantes do produto comercial.

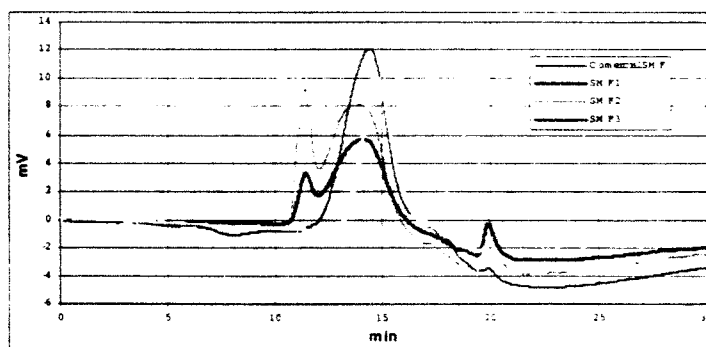
As diferenças encontradas, em algumas bandas espectrais, ficarão a dever-se, sobretudo, à existência de sais nas resinas laboratoriais, nomeadamente sulfato de sódio. Este sal é uma consequência dos acertos de pH com H_2SO_4 e $NaOH$. Após submeter os produtos SMF1, SMF2 e SMF3 a um processo de diálise em água foram repetidas as análises FTIR. As comparações entre os vários espectros são apresentadas nas Figuras 3.



Comparando os espectros dos produtos antes e após diálise podemos concluir que a quantidade de sais é suficiente para influenciar a análise FTIR e explicar as sobreposições de sinais verificadas entre 1050 e 1200 cm^{-1} . Supõe-se agora que os espectros da Figura 3 comparam exclusivamente as moléculas de polímero sem sais residuais. Deste modo, podemos confirmar as semelhanças estruturais entre as resinas laboratoriais e o produto do mercado.

Determinação dos pesos moleculares

Na Figura 4 são apresentados os cromatogramas GFC dos produtos laboratoriais e do produto comercial.



Os picos relativos aos polímeros encontram-se entre os 10 e os 17 minutos. No entanto, os primeiros picos para o SMF1 e o SMF2 aparecem fora do limite de linearidade das colunas, tratando-se de pesos moleculares superiores a 30 000, que são todos excluídos numa gama de tempos de eluição muito apertada.

A calibração do sistema foi feita com amostras de polietilenoglicol (PEG). A recta de calibração e a respectiva equação é apresentada na Figura 5. Na Figura 6 são apresentadas as distribuições dos pesos moleculares dos produtos.

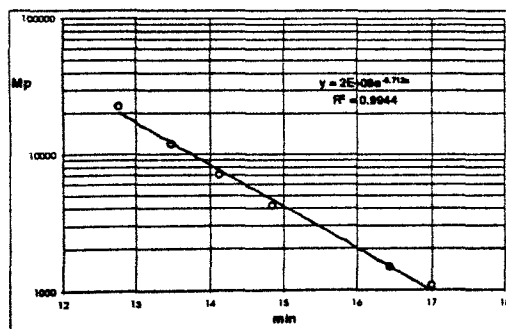


Figura 5 - Recta de calibração do sistema.

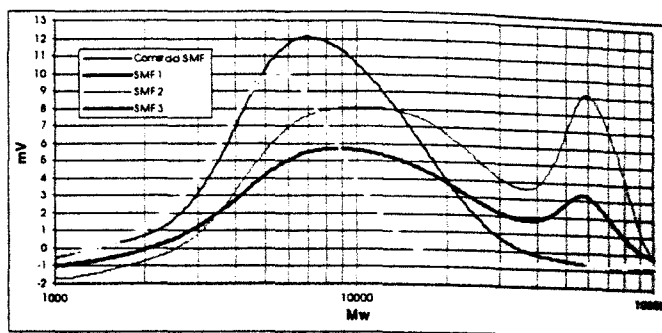


Figura 6 - Distribuições dos pesos moleculares dos produtos.

Da análise da Figura 6 verifica-se que os produtos SMF1 e SMF2 possuem fracções de moléculas com pesos moleculares superiores a 30 000 e este será o limite de linearidade das colunas utilizadas. Por outro lado, o SMF3 e o produto comercial têm distribuições com pesos moleculares mais baixos, dentro da gama de linearidade. Deste modo, só foi possível determinar valores médios para estes dois produtos (ver Tabela VI).

Tabela VI - Pesos moleculares médios e índices de polidispersividade.

Produto	Mw	Mw / Mn
Comercial SMF	8 225	1,33
SMF3	5 359	1,28

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram demonstradas as propriedades dispersantes dos superplastificantes de natureza SMF. O aumento da capacidade de escoamento das pastas de cimento após a adição deste tipo de substâncias foi verificado nos testes de escoamento e observado ao microscópio óptico.

Os espectros *FTIR* confirmaram a presença de sais residuais em quantidades significativas nos produtos sintetizados, bem como as semelhanças estruturais com o produto comercial. Podemos então supor que a linha de produção deste produto inclui um processo de separação de sais, ou um método sem a adição de grandes quantidades de ácido e base.

A etapa de polimerização deve ser estudada com maior pormenor, por forma a controlar os pesos moleculares e a estudar a sua influência na trabalhabilidade do betão. Ficou demonstrado que estas propriedades estão relacionadas: para uma mistura fluida (razão A/C = 0,4) existe um valor óptimo para o peso molecular do produto; para misturas mais secas (razão A/C = 0,3), o aumento do peso molecular proporciona melhores desempenhos no escoamento.

REFERÊNCIAS

1. Coutinho, A. S., "Fabrico e propriedades do betão", Vol. II, *Laboratório Nacional de Engenharia Civil*, Lisboa (1988);
2. Ramachandran, V. S., "Superplasticizers in concrete", *Canadian Building Digest*, **203**, fox.cisti.nrc.ca/irc/cbd/cbd203e.html (1979);
3. Chandra, S., e Ohama, Y., "Polymers in concrete", *Boca Raton: CRC Press* (1994);
4. Dupuis, M., e Spiratos, I., "Processes for manufacture of sulfonated melamine-formaldehyde resins", *U. S. Patent 5,424,390* (1995);
5. Lahalih, S., e Absi-Halabi, M., "Process for the synthesis of highly stable sulfonated melamine-formaldehyde condensates as superplasticizing admixtures in concrete", *U. S. Patent 4,677,159* (1987);
6. Rodrigues, M. P., e Almeida, I. R., "Adjuvantes superplastificantes para o betão – características e identificação por espectrofotometria de infravermelhos", *Laboratório Nacional de Engenharia Civil*, Lisboa (1989);
7. Pasch, H., Dairanich, I. S., e Khan, Z. H., "Investigations of the chemical structure of sulfonated amino-formaldehyde resins. II. Size exclusion chromatography of sulphonated urea-formaldehyde resins", *Journal of Polymer Science*, **28**, 2063-2074 (1990).