



João Pedro Bastos de Matos

Licenciatura em Ciências da Engenharia Civil

**Efeito da temperatura no comportamento
de caldas de injeção à base de cal
hidráulica natural na presença de
policarboxilato**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Civil – Perfil de Construção

Orientador: Prof. Doutor Fernando Manuel Anjos Henriques

Júri

Presidente: Prof. Doutor Nuno Manuel da Costa Guerra

Vogais: Prof.^a Doutora Maria Teresa Varanda Cidade

Prof. Doutor Fernando Manuel Anjos Henriques

‘Copyright’ João Pedro Bastos de Matos, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

PREÂMBULO

A presente dissertação foi elaborada no âmbito do projecto de investigação *Optimização de caldas para consolidação de alvenarias* (PTDC/ECM/104376/2008) financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia do Ministério da Educação e Ciência, integrando-se no trabalho desenvolvido pela equipa de investigação coordenada pelo orientador desta dissertação, à qual o autor se juntou no período em que a esteve a preparar. Por essa razão, a dissertação usa metodologias e conhecimentos desenvolvidos anteriormente no desenrolar do projecto e que em alguns casos não foram ainda publicados ou aguardam aceitação nas revistas a que foram submetidos.

Os diferentes horizontes temporais em que se desenvolvem as várias acções que integram o projecto, designadamente as teses de doutoramento em curso, as dissertações de mestrado já terminadas e a conclusão do próprio projecto, levam a que esta situação de utilização de conhecimentos, metodologias e informação ainda não publicados não seja condicionada, sob pena de inviabilizar a conclusão dos trabalhos cujo âmbito ou duração sejam mais reduzidos. Daí decorre que alguma informação não publicada utilizada nesta dissertação seja propriedade intelectual de membros individuais da equipa ou da equipa de investigação em geral.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Doutor Fernando M. A. Henriques, por me ter proporcionado a oportunidade de realizar a presente dissertação e pelos ensinamentos prestados, não só no âmbito deste trabalho, mas também durante a minha vida académica.

Um especial agradecimento ao Mestre Luís Baltazar, pelos seus conselhos, apoio no desenvolvimento da campanha experimental no DEC e DCM da FCT-UNL, e disponibilidade na discussão dos resultados.

Agradeço igualmente à professora Maria Teresa Cidade, coordenadora da secção de reologia do DCM/CENIMAT e ao professor João Pedro Veiga responsável pela realização do ensaio de caracterização por fluorescência raio-x igualmente no DCM/CENIMAT.

A todos os meus amigos e colegas que me acompanharam ao longo do percurso académico, quer na Faculdade de Ciências e Tecnologias, quer na minha cidade natal, o Barreiro. Sem os momentos de convívio todo este caminho seria muito mais difícil.

À Inês Reis, por toda a paciência, amizade e companheirismo.

Por último, aqueles que sempre estarão presentes;

Aos meus pais, Carlos e Glória, ao meu irmão, Pedro, aos meus avós José, Lourdes, Hermínia e com especial carinho ao meu avô João, a eles, por todo o seu apoio, carinho e compreensão em todos os aspectos da vida.

Resumo

A injeção de caldas constitui uma das técnicas mais comuns utilizadas actualmente na consolidação e reparação de paredes antigas em alvenaria de pedra. O seu objectivo é incrementar a compacidade da alvenaria e ao mesmo tempo criar ligações entre os elementos da parede, melhorando também o seu comportamento monolítico.

No caso das caldas de injeção, a temperatura tem uma influência a considerar, nomeadamente nas propriedades reológicas e consequentemente no sucesso da intervenção de consolidação das alvenarias em pedra. De acordo com o referencial teórico analisado, a temperatura tem significativa influência na aplicabilidade, trabalhabilidade, hidratação e durabilidade de materiais à base de ligantes hidráulicos.

A grande falta de informação acerca da influência da temperatura no comportamento de caldas de injeção à base de cal hidráulica natural na presença de policarboxilato justifica a realização de um trabalho de investigação sobre o assunto.

Pretendeu-se assim compreender o efeito da temperatura nas propriedades da calda de injeção, no período em que esta se comporta como uma suspensão. Com recurso a ensaios reológicos, é possível aferir a temperatura mais favorável à injeção.

Na preservação de alvenarias antigas, é indispensável atender a critérios de durabilidade, para além da eficácia da injeção aquando da intervenção de consolidação. O estudo da temperatura nas reacções de hidratação surge como consequência dessa necessidade.

Paralelamente analisa-se, a longo prazo, a influência da temperatura e da adição de policarboxilato na presa e endurecimento das caldas de injeção à base de cal hidráulica natural, através da análise termogravimetria e da resistência mecânica à compressão. A análise termogravimétrica permite conhecer a massa relativa dos silicatos e aluminatos hidratados, do hidróxido de cálcio e do carbonato de cálcio presentes numa amostra. Assim é possível estudar ao longo do tempo as reacções de hidratação e carbonatação e a influência da temperatura nestas.

Concluindo, neste trabalho é feito um estudo temporal de caldas de cal hidráulica natural sujeitas a temperaturas entre os 5 e os 40°C, com o recurso a diferentes técnicas experimentais, desde os primeiros 5 minutos após o início da hidratação até aos 91 dias de idade.

Termos chave: Cal Hidráulica Natural, Policarboxilato, Hidratação, Temperatura, Reologia, Análise Termogravimétrica.

Abstract

Grouting constitutes one of the most common techniques applied for repair and strengthening masonry buildings. The main purpose of this technique is to increment the masonry compactness and, at the same time, to create bonds between the different parts of the wall, therefore improving the masonry mechanical strength and monolithic behavior.

This means that temperature should be taken in count in grouts design because it has influence on rheological properties and thereafter in the quality of grouting intervention. According to the theoretical frame of reference, temperature has a significant influence in the applicability, workability, hydration and the durability of hydraulic binders based materials.

The scarcity of knowledge about the effect of temperature in the behavior of natural hydraulic lime based grouts with polycarboxylate justifies carrying out a research work in this subject.

The intent of this work is to assess the temperature effect on grout properties, in the period that the grout behaves has a suspension.

In the framework of heritage masonry conservation it is indispensable to attend the durability criteria besides the success of the grouting intervention. The study of temperature effect on the hydration reactions arises as a result of this requirement.

Moreover, a long term analysis about the influence of temperature and the addition of polycarboxylate in setting and hardening of natural hydraulic lime grouts was carried out based on thermogravimetric technique and compressive strength analysis. The thermogravimetry and derivate thermogravimetry were used as tools to evaluate the amount of hydrates, calcium hydroxide and calcium carbonate in the grouts samples. Thereby, it was possible to study the effect of different temperatures on the hydration and carbonation of natural hydraulic lime grouts.

As a conclusion, this work aims to study the performance of natural hydraulic lime grouts under different temperatures (from 5 to 40°C) and at several maturity ages (since the first 5 minutes after the beginning of hydration until 91 days old) using several analysis techniques.

Keywords: Natural Hydraulic Lime, Polycarboxylate, Temperature, Rheology, Thermogravimetric Analysis

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação e enquadramento do tema.....	1
1.2. Caldas de injeção	2
1.3. Objectivos da dissertação	4
1.4. Metodologia e organização da dissertação	4
2. ANÁLISE DO CONHECIMENTO	7
2.1. Cal Hidráulica	7
2.1.1. Introdução.....	7
2.1.2. Cal Hidráulica Natural.....	7
2.1.3. Hidratação da Cal Hidráulica	9
2.1.4. Influência da temperatura nas propriedades mecânicas	10
2.2. Reologia	11
2.2.1. Perspectiva prática.....	11
2.2.2. Noções gerais da Reologia	12
2.2.3. Reologia das Suspensões.....	13
2.2.4. Influência da temperatura nas propriedades reológicas.....	18
2.2.5. Influência do tempo na reologia – Tixotropia e hidratação.....	20
2.3. Adjuvantes.....	23
2.3.1. Superplastificantes.....	24
2.3.2. Composição e classificação dos superplastificantes.....	26
2.3.2. Mecanismos de acção dos superplastificantes.....	31
2.3.3. Influência das características do ligante no desempenho do superplastificante	35
2.3.4. Dosagem de superplastificante e tempo de adição	40
2.3.5. Influência da temperatura no comportamento dos superplastificantes.....	40
2.4. Análise Térmica	44
2.4.1. Introdução.....	44
2.4.2. Termogravimetria.....	44
2.4.3. Análise térmica diferencial e calorimetria diferencial de varrimento	46
2.4.4. Condições experimentais: massa, taxa de aquecimento e atmosfera.....	47
2.4.6. Análise Termogravimétrica	48
2.4.7. Influência da idade e da temperatura de hidratação na perda de massa pela TG	51
3. CAMPANHA EXPERIMENTAL	55
3.1. Introdução.....	55
3.2. Caracterização dos materiais utilizados na produção das caldas.....	55
3.3. Amassadura	57
3.3.1. Equipamentos	57
3.3.2. Procedimentos	58

3.4. Campanha reológica	59
3.4.1. Reometria	59
3.4.2. Tratamento dos dados.....	61
3.5. Ensaio de espalhamento.....	62
3.5.1. Material	62
3.5.2. Procedimento experimental.....	63
3.5.3. Controlo da temperatura.....	63
3.5.4. Resultados	64
3.6. Termogravimetria.....	64
3.6.1. Equipamento.....	65
3.6.2. Programa experimental.....	65
3.6.3. Análise termogravimétrica	67
3.6.4. Controlo da temperatura de hidratação.....	68
3.7. Determinação da resistência à compressão	68
3.7.1. Execução dos provetes	68
3.7.2. Determinação da Resistência à Compressão (Rcomp).....	69
4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS.....	72
4.1. Introdução.....	72
4.2. Campanha reológica preliminar – Determinação da razão A/L e dosagem de policarboxilato	72
4.3. Caracterização reológica das caldas de cal hidráulica natural (NHL5).....	74
4.3.1. Testes sem adição de policarboxilato	74
4.3.2. Testes com adição de policarboxilato.....	82
4.3.3. Comparação das caldas de NHL5 com e sem adição de policarboxilato	87
4.3.4. Sumário de resultados – Reologia	88
4.4. Ensaio de espalhamento.....	89
4.5. Caracterização Mineralógica das Caldas de Cal Hidráulica Natural.....	91
4.5.1. Efeito da idade na termogravimetria	91
4.5.2. Influência da idade e da adição de policarboxilato na composição das caldas.....	98
4.5.4. Influência da temperatura na composição das caldas.....	102
4.5.5. Sumário de resultados – Análise Termogravimétrica.....	106
4.6. Resistência mecânica das caldas	107
5. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	111
5.1. Reologia	111
5.2. Análise Térmica	112
5.3. Resistência mecânica à compressão	113
5.4. Análise conjunta da reologia, termogravimetria e resistência mecânica.....	113
5.5. Desenvolvimentos futuros.....	113
BIBLIOGRAFIA.....	115
ANEXOS.....	123

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Esquematização do processo de fabrico da cal hidráulica natural.....	8
Figura 2.2 – Formação das ligações entre as partículas de cal hidráulica.....	10
Figura 2.3 – Modelo representativo da fórmula de Isaac Newton.....	12
Figura 2.4 – Curvas de fluxo para diferentes tipos de fluidos.....	13
Figura 2.5 – Representação gráfica dos modelos reológicos.....	15
Figura 2.6 – Representação do comportamento de diversas soluções com a variação de temperatura.....	19
Figura 2.7 – Ciclos de fluxo obtidos em pastas de cimento ao longo do tempo, sendo (a) o mais recente e (d) obtida após cerca de 36min.....	20
Figura 2.8 – Representação da curva de fluxo e medição da tixotropia.....	21
Figura 2.9 – Efeito do plastificante ou superplastificante nas propriedades do sistema água-ligante-agregado.....	26
Figura 2.10 – Unidade molecular do linhossulfonato modificado.....	27
Figura 2.11 – Moléculas de SNF e SMF, respectivamente.....	28
Figura 2.12 – Formas genéricas da estrutura química das moléculas de policarboxilato. Legenda: M-metal, Me-metil (CH ₂), EO-Oxido de etileno, R-Me,H.....	28
Figura 2.13 – Composição química dos PCE.....	29
Figura 2.14 – Esquema do modelo de Stern.....	32
Figura 2.15 – Esquema ilustrando o modelo de interface entre C ₃ S/CSH (cima), enttringite (baixo) sem a adição de policarboxilato (esquerda) e com a adição (coluna da direita).....	33
Figura 2.16 – Modelação do funcionamento do PNS.....	34
Figura 2.17 – Efeito da adição de sais numa pasta de cimento.....	36
Figura 2.18 – Efeito dos iões sulfato na relação entre o rácio de absorção do superplastificante e a fluidez do cimento portland normal.....	36
Figura 2.19 – Diminuição de iões sulfato em função da adição de CaCl ₂	37
Figura 2.20 – Relações entre as diferentes características do ligante incluindo com a adição de policarboxilato.....	38
Figura 2.21 – Valor da tensão de cedência relativa para adição directa e adição atrasada do superplastificante.....	40
Figura 2.22 – Variação da concentração de iões sulfato com o tempo a várias temperaturas, sem adição de PC (esquerda) e com adição de PC (direita).....	42
Figura 2.23 – Diagrama esquemático do funcionamento do mecanismo da mudança de fluidez com a variação do tempo de uma calda com policarboxilato (PC).....	43
Figura 2.24 – Resultados típicos da termogravimetria, (A) curva TG, (B) curva DTG.....	44
Figura 2.25 – Definição da decomposição das temperaturas na curva TG.....	45
Figura 2.26 – Esquematização dos diferentes instrumentos utilizados na análise térmica.....	46
Figura 2.27 – Reacção da sílica com carbonato de sódio a várias taxas de aquecimento.....	48
Figura 2.28 – Resultados de uma experiência TG, Curva TG.....	49

Figura 2.29 – TGA/DTG para cimento Portland resistente a sulfatos (A/L=0,4) a A) 5°C e B) 50°C em função do tempo	52
Figura 3.1 – Esquematização temporal da campanha experimental.....	55
Figura 3.2 – Matérias-primas utilizadas no fabrico das caldas. Da esquerda para a direita: Cal NHL5, recipiente de plástico com o superplastificante.....	56
Figura 3.3 – Material utilizado no processo de amassadura da campanha experimental	58
Figura 3.4 – Reómetro.....	60
Figura 3.5 – Programa definido para os ensaios reométricos, constituído por pré-carga de 30s, rampas ascendente e descendente de 10min intercaladas por um patamar de 60s à taxa de corte de 300s ⁻¹	60
Figura 3.6 – Mini-cone adaptado utilizado no ensaio de espalhamento.....	62
Figura 3.7 – Ensaio de espalhamento e equipamento utilizado.....	63
Figura 3.8 – Aparato criado para simular a temperatura ambiente de 5 ou 40°C. Da esquerda para a direita: Termómetro digital, saco térmico e banho-maria.....	64
Figura 3.9 – TG-DTA/DSC STA 449 F3 Jupiter da Netzsch-Gerätebau GmbH.	65
Figura 3.10 – Cadinhos utilizado na termogravimetria. No caso do TG-DTA/DSC do DEC é utilizado o cadinho da esquerda (TG – “crucible”).....	66
Figura 3.11 – Comparação da TG com e sem peneiração da amostra.....	66
Figura 3.12 – Programa de análise térmica. Identificação das temperaturas de pico (T _p) e das perdas de massa.....	67
Figura 3.13 – Presa e endurecimento dos provetes a 5°C (esquerda), 20°C (centro) e 40°C (direita).....	69
Figura 3.14 – Equipamento preparado para a realização dos ensaios de resistência à compressão.	70
Figura 4.1 – Evolução da viscosidade plástica das caldas de NHL5 em função da dosagem de policarboxilato.....	73
Figura 4.2 – Evolução da tensão de cedência das caldas de NHL5 em função da dosagem de policarboxilato.....	73
Figura 4.3 – Curvas de fluxo para caldas sem adição de policarboxilato.....	74
Figura 4.4 – Modelo Bingham adaptado à curva descendente a 5°C sem policarboxilato.....	75
Figura 4.5 – Evolução da viscosidade plástica em função da temperatura para caldas de NHL 5 sem policarboxilato.	75
Figura 4.6 – Tensão de cedência de Bingham em função da temperatura para caldas de NHL 5 sem policarboxilato.	76
Figura 4.7 – Tensão de cedência dinâmica em função da temperatura para caldas de NHL 5 sem policarboxilato.	77
Figura 4.8 – Tensão de cedência estática em função da temperatura para caldas de NHL 5 sem policarboxilato.....	78
Figura 4.9 – Comparação entre a tensão de cedência estática e dinâmica em função da temperatura para caldas de NHL 5 sem policarboxilato.	78
Figura 4.10 – Áreas da tixotropia em função da temperatura para caldas de NHL 5 sem policarboxilato.....	80
Figura 4.11 – Curvas de fluxo para 35 e 40°C sem policarboxilato.....	81
Figura 4.12 – Curvas de fluxo para 45 e 50°C sem policarboxilato.....	81
Figura 4.13 – Efeito de escorregamento do prato visível na superfície da amostra.	81

Figura 4.14 – Curvas de fluxo para caldas com 0,6% de policarboxilato – pormenor das curvas descendentes.....	82
Figura 4.15 – Evolução da viscosidade plástica em função da temperatura para caldas de NHL 5 com adição de policarboxilato.....	83
Figura 4.16 – Evolução da tensão de cedência dinâmica (A) e de Bingham (B) em função da temperatura para caldas de NHL 5 com adição de policarboxilato.....	83
Figura 4.17 – Evolução da tensão de cedência estática em função da temperatura para caldas de NHL 5 com adição de policarboxilato.	84
Figura 4.18 – Áreas de tixotropia em função da temperatura para caldas de NHL 5 com adição de policarboxilato.....	86
Figura 4.19 – Comparação da viscosidade plástica para caldas de NHL5 com e sem adição de policarboxilato.....	87
Figura 4.20 – Comparação da tensão de cedência dinâmica (esquerda) e estática (direita) para caldas de NHL5 com e sem adição de policarboxilato.	88
Figura 4.21 – Espalhamento para caldas de NHL5 com adição de policarboxilato em função do tempo de hidratação.	89
Figura 4.22 – Ensaio de espalhamento para calda de NHL5 sem policarboxilato.	90
Figura 4.23 – Identificação das principais reacções detectadas na termogravimetria.	91
Figura 4.24 – Resultados da termogravimetria a diferentes idades para caldas de NHL5 sem policarboxilato a 5°C.....	92
Figura 4.25 – Resultados da termogravimetria a diferentes idades para caldas de NHL5 sem policarboxilato a 20°C.....	93
Figura 4.26 – Resultados da termogravimetria a diferentes idades para caldas de NHL5 sem policarboxilato a 40°C.....	94
Figura 4.27 – Resultados da termogravimetria a diferentes idades para caldas de NHL5 com 0,6% de policarboxilato a 5°C.....	95
Figura 4.28 – Resultados da termogravimetria a diferentes idades para caldas de NHL5 com 0,6% de policarboxilato a 20°C.....	96
Figura 4.29 – Resultados da termogravimetria a diferentes idades para caldas de NHL5 com 0,6% de policarboxilato a 40°C.....	97
Figura 4.30 – Principais comportamentos identificados na termogravimetria e representados pela derivada da perda de massa (dTG).	98
Figura 4.31 – Comparação da % de água de mistura para diferentes temperaturas em função da idade de hidratação.....	102
Figura 4.32 – Comparação da % de água quimicamente ligada aos produtos da hidratação (aqui referenciados como H ₂ O _{CSH}) para diferentes temperaturas em função da idade de hidratação.	103
Figura 4.33 – Comparação da % Ca(OH) ₂ para diferentes temperaturas em função da idade de hidratação.	104
Figura 4.34 – Comparação da % CaCO ₃ para diferentes temperaturas em função da idade de hidratação.	104
Figura 4.35 – Progresso da reacção de carbonatação em função da temperatura.....	105
Figura 4.36 – Resistência à compressão dos provetes de cal hidráulica natural (NHL5) sem adição de policarboxilato (linha tracejada) e com adição de policarboxilato (linha contínua) para 5, 20 e 40°C.	107

Índice de Quadros

Quadro 1.1 – Resumo dos requisitos para assegurar a qualidade das caldas de injeção	3
Quadro 2.1 – Requisitos dos diferentes tipos de cal hidráulica natural segundo a NP EN 459- 1: 2011	8
Quadro 2.2 – Caracterização da trabalhabilidade	11
Quadro 2.3 – Relações entre a viscosidade e a concentração de suspensões	14
Quadro 2.4 – Relações entre tensão de corte e a taxa de corte	14
Quadro 2.5 – Relações entre os modelos reológicos	15
Quadro 2.6 – Grupos de Adjuvantes	24
Quadro 2.7 – Resumo do efeito da estrutura química nas propriedades dos superplastificantes à base de policarboxilato.	30
Quadro 2.8 – Correlação entre a constituição do ligante e o desempenho do superplastificante.....	39
Quadro 2.9 – Factores importantes que afectam o desempenho dos superplastificantes	39
Quadro 2.10 – Perda de massa experimental e teórica de uma experiência TG.....	49
Quadro 2.11 – Temperaturas e intervalos de reacção.....	50
Quadro 3.1 – Características da cal hidráulica natural NHL5	56
Quadro 3.2 – Características químicas da cal hidráulica natural NHL5.....	56
Quadro 3.3 – Características do Superplastificante.....	57
Quadro 3.4 – Temperatura ambiente e humidade relativa do laboratório durante os ensaios.....	64
Quadro 4.1 – Equações da recta descendente em função da temperatura para caldas de NHL 5 sem policarboxilato	79
Quadro 4.2 – Equações da recta descendente em função da temperatura para caldas de NHL 5 sem policarboxilato	79
Quadro 4.3 – Equações da recta descendente em função da temperatura para caldas de NHL 5 com adição de policarboxilato.	85
Quadro 4.4 – Equações da recta ascendente em função da temperatura para caldas de NHL 5 com adição de policarboxilato.	86
Quadro 4.5 – Percentagem de H ₂ O, água ligada aos produtos hidratados, Ca(OH) ₂ e CaCO ₃ em relação à massa inicial da amostra de calda de NHL5 hidratada a 5°C sem policarboxilato a diferentes idades.....	99
Quadro 4.6 – Percentagem de H ₂ O, água ligada aos produtos hidratados, Ca(OH) ₂ e CaCO ₃ em relação à massa inicial da amostra de calda de NHL5 hidratada a 5°C com 0,6% de policarboxilato a diferentes idades.	99
Quadro 4.7 – Percentagem de H ₂ O, água ligada aos produtos hidratados, Ca(OH) ₂ e CaCO ₃ em relação à massa inicial da amostra de calda de NHL5 hidratada a 20°C sem policarboxilato a diferentes idades.....	100
Quadro 4.8 – Percentagem de H ₂ O, água ligada aos produtos hidratados, Ca(OH) ₂ e CaCO ₃ em relação à massa inicial da amostra de calda de NHL5 hidratada a 20°C com 0,6% de policarboxilato a diferentes idades.	100

Quadro 4.9 – Percentagem de H ₂ O, água ligada aos produtos hidratados, Ca(OH) ₂ e CaCO ₃ em relação à massa inicial da amostra de calda de NHL5 hidratada a 40°C sem policarboxilato a diferentes idades.....	101
Quadro 4.10 – Percentagem de H ₂ O, água ligada aos produtos hidratados, Ca(OH) ₂ e CaCO ₃ em relação à massa inicial da amostra de calda de NHL5 hidratada a 40°C com 0,6% de policarboxilato a diferentes idades.....	101
Quadro 5.1 – Influência da adição de policarboxilato e o aumento da temperatura nas propriedades reológicas.....	111
Quadro 5.2 – Resumo da influência da adição de policarboxilato em função da temperatura.....	112

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

A/L	– Razão água-ligante
DCM	– Departamento de Ciências dos Materiais
DEC	– Departamento de Engenharia Civil
DSC	– Calorimetria Diferencial Exploratória
DTA	– Análise Térmica Diferencial
dTG	– Derivada da Termogravimetria
EN	– Norma Europeia
F_{comp}	– Carga de rotura à compressão [kN]
G	– Módulo de Rigidez [Pa]
ICTAC	– International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry
IPQ	– Instituto Português de Qualidade
LS	– Linhossulfonato
MLS	– Linhossulfonato modificado
SMF	– Policondensado de melanina formaldeído sulfonatado
SNF	– Policondensado de naftaleno formaldeído sulfonatado
NHL5	– Cal hidráulica natural 5
NP	– Norma Portuguesa
PC	– Policarboxilato
R_{comp}	– Resistência à compressão [MPa]
SP	– Superplastificante
TG	– Termogravimetria
TGA	– Análise Termogravimétrica
wt%	– Percentagem de superplastificante em relação à massa total da fase sólida
γ	– Deformação de corte [m/m]
$\dot{\gamma}$	– Taxa de corte [s^{-1}]
η	– Viscosidade plástica [Pa.s]
ζ	– Potência zeta ou potencial electrocinético [mV]
τ	– Tensão de corte [Pa]
τ_0	– Tensão de cedência [Pa]
τ_{0B}	– Tensão de cedência calculada a partir da recta de Bingham [Pa]
τ_{0d}	– Tensão de cedência dinâmica [Pa]
τ_{0e}	– Tensão de cedência estática [Pa]
ϕ	– Volume da fracção sólida [m^3]
ϕ_{max}	– Factor de compactação máxima

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação e enquadramento do tema

A preocupação que existe em manter o valor histórico dos monumentos ou preservar os edifícios como herança cultural das gerações passadas para as futuras encontra muitas vezes como obstáculo o desejo de manter esses mesmos edifícios em utilização ou, mesmo o de melhorar as suas condições de habitabilidade. Dado que muitas vezes as acções de manutenção já não são suficientes para manter o bom funcionamento da edificação ou das suas partes, é necessário partir para o âmbito da reparação (ou consolidação, quando as anomalias são de cunho estrutural). Para que estes dois aspectos (valor histórico vs. utilização) sejam satisfeitos, há que garantir que a reparação da edificação preserve as suas características históricas e que os materiais utilizados sejam compatíveis com os originais.

A compatibilidade entre os materiais utilizados no restauro (caldas, argamassas, etc.) e os materiais originais é uma grande preocupação que deve ser tida em conta; para tal, antes de qualquer intervenção deve identificar-se correctamente os materiais originais.

Segundo Callebaut *et al.* [13], existe uma grande quantidade de exemplos de danos causados pela má aplicação de materiais. O uso do cimento na conservação de edifícios históricos pode causar sérias anomalias devido à sua elevada resistência mecânica, elevado módulo de elasticidade e reduzida permeabilidade comparativamente aos materiais originais. O cimento também contém um maior teor de sais solúveis, que podem ser prejudiciais. Estes sais não só originam camadas pouco estéticas nas superfícies do edifício, como podem desenvolver grandes pressões devido à cristalização desses sais, danificando o edifício.

Deste modo, deve equacionar-se a utilização de materiais mais compatíveis. Sendo assim, neste estudo é utilizada uma cal hidráulica natural, material cuja utilização, em termos históricos, é anterior ao cimento Portland.

Grande parte dos edifícios e monumentos que constituem os centros históricos em meio urbano ou até em localizações isoladas com a sua devida relevância histórica e cultural, tanto em Portugal como na Europa, são construídos em alvenaria de pedra. A dispersão geográfica destes edifícios abrange diversos tipos de clima. Climas húmidos e frios, como no norte da Escócia ou países Bálticos, até climas secos e quentes, como no sul da Península Ibérica, Itália, norte de África ou Médio Oriente. Dentro destes climas, muitos pautam-se ainda por grandes variações térmicas entre períodos do ano ou até em períodos de 24 horas (dia-noite).

De acordo com o referencial teórico, a temperatura tem significativa influência na aplicabilidade, trabalhabilidade¹, hidratação e durabilidade dos materiais à base de ligantes hidráulicos. No caso das caldas de injeção, a temperatura tem uma influência a considerar, nomeadamente nas propriedades reológicas e na capacidade de consolidação e preenchimento dos vazios das alvenarias em pedra.

As caldas de injeção constituem uma das técnicas mais comuns utilizadas na reparação e consolidação de paredes em alvenaria [44]. Entre os elementos constituintes da calda, o superplastificante é essencial à melhoria das propriedades reológicas da calda, no entanto, se a sua adição não for controlada poderá ter consequências nefastas.

Para uma injeção bem-sucedida é necessário garantir o escoamento adequado da calda no meio poroso (núcleo da alvenaria). Sendo assim, é necessário acautelar a estabilidade da calda de injeção

¹ Para a definição de trabalhabilidade ver 2.2.1.

(resistência à segregação, à exsudação e à sedimentação) e controlar as suas propriedades reológicas, para que a calda de injeção preencha os vazios no interior da alvenaria [5].

Pegando nos três temas abordados anteriormente, desenvolveu-se então o mote desta dissertação, “efeito da temperatura no comportamento de caldas de injeção à base de cal hidráulica natural na presença de poliacrilato”. Estando a cal hidráulica natural associada à ideia da compatibilidade dos materiais e à preservação do valor histórico, analisou-se a adição de superplastificante do tipo poliacrilato de forma a controlar as propriedades reológicas para garantir uma eficiente injeção da calda, e por fim, a temperatura ligada às condições atmosféricas durante a injeção ou ainda à temperatura imposta de forma artificial à calda de injeção com o propósito de atingir um determinado objectivo (a curto e longo prazo).

A campanha experimental efectuada na presente dissertação insere-se no âmbito de um projecto de investigação mais vasto (Advanced Grouts for Masonry Consolidation - financiado pela Fundação para Ciência e Tecnologia) e decorreu em paralelo com a investigação desenvolvida pelo Mestre Luís Baltazar no âmbito da sua tese de doutoramento intitulada “Reologia de caldas de injeção para consolidação de alvenarias”.

1.2. Caldas de injeção

As caldas de injeção integram um grupo diversificado de técnicas de reabilitação e consolidação de alvenarias. O termo alvenaria aqui utilizado refere-se à construção em pedra. As construções de alvenaria são geralmente constituídas por matérias com baixa resistência à tração, contudo, este tipo de alvenaria funciona maioritariamente à compressão.

Deve dar-se particular preocupação às paredes constituídas com diferentes tipos de materiais, nomeadamente paredes com mais que um pano de alvenaria, paredes de alvenaria com enchimento irregular e com um núcleo de fraca qualidade. Tensões próximas da capacidade dos materiais podem causar fendas verticais como primeiro sinal de danos, levando finalmente a grandes deformações laterais, destacamentos e até mesmo ao colapso do elemento. As cargas laterais actuantes no plano da estrutura podem causar fendas diagonais ou deslizamento, e ainda cargas fora do plano ou cargas excêntricas podem causar separação dos panos, numa parede de panos múltiplos, ou rotação da totalidade da parede sobre a sua base [39].

Para que se evitem danos irreversíveis, existem diferentes possibilidades de intervenção para reforçar uma parede [39]:

- Refechamento das juntas de alvenaria existente e consolidação da parede com caldas de injeção;
- Inclusão de armaduras metálicas;
- Remoção e reposição do material deteriorado;
- Desmonte e reconstrução, parcial ou total.

As caldas de injeção ou “grouts”, em inglês, são o tema principal de estudo neste trabalho. Embora a técnica de injeção não seja abordada, é necessário enquadrar esta técnica para uma melhor compreensão. Esta constitui uma das técnicas mais comuns usadas na consolidação de alvenarias e elementos arquitectónicos danificados, permitindo a reparação de fracturas e áreas com perda de material, aumentando a coesão e em consequência uma melhoria das propriedades mecânicas [44,54].

A técnica de injeção de caldas de cimento, cal ou resinas orgânicas envolve a execução ou utilização de orifícios já existentes [54]. Tem como objectivo o preenchimento de cavidades, sejam elas fissuras ou vazios interiores. Esta técnica é mais eficaz se no elemento a intervir existir uma rede satisfatória de vazios intercomunicantes, ou seja, o que se designa por “porosidade aberta” [44,54]. Segundo Luso *et al.* [54], a injeção deverá ser executada, se possível, dos dois lados da parede, em orifícios

ligeiramente inclinados, não coincidentes nas duas faces, e preferencialmente ao longo de fendas já existentes, promovendo o seu preenchimento com a calda.

Como é possível observar a partir da descrição da técnica de injeção de caldas, esta constitui uma técnica de carácter irreversível, pois engloba trabalhos que não poderão ser removidos ou substituídos. Sendo assim, deve dar-se prioridade, antes da intervenção, ao estudo das propriedades da calda de injeção, nomeadamente à questão da compatibilidade entre esta e os materiais originais. Não obstante, pode apontar-se dois aspectos positivos:

- A técnica produz um impacto mínimo e não compromete intervenções futuras, indo ao encontro das recomendações referidas em [39], que recomenda que a “reparação é preferível à substituição”;
- As caldas de injeção têm a vantagem de reestabelecer a continuidade, coesão e resistência dos elementos estruturais danificados sem alterar a sua morfologia e o equilíbrio de forças [44,54], pelo que é considerada uma técnica irreversível mas passiva [54].

Define-se de seguida, no quadro 1.1, as principais propriedades para a caracterização das caldas de injeção e que devem ser consideradas para garantir a eficiência desta técnica [54].

Quadro 1.1 – Resumo dos requisitos para assegurar a qualidade das caldas de injeção. [54]

Requisitos Reológicos	<ul style="list-style-type: none"> – Pretende-se fluidez durante o processo de injeção e capacidade de penetração uniforme, de modo que todos os vazios sejam preenchidos de igual forma (injectabilidade – propriedades caracterizadas pela homogeneidade, ausência de grumos, com granulometria inferior à dimensão dos vazios a preencher, baixa viscosidade, baixo ângulo de contacto, etc.); – Resistência à segregação (para evitar heterogeneidades); – A exsudação deve ser mínima, para diminuir a presença de vazios quando a mistura estiver no estado endurecido;
Requisitos Químicos	<ul style="list-style-type: none"> – Deverá ter características químicas estáveis no tempo, ou seja, ser capaz de formar ligações químicas fortes com o material existente, através de reacções irreversíveis; – Deverá ser resistente aos sais de sulfato, de modo a evitar a formação de produtos expansivos e eflorescências; – O teor de alcalis deverá ser mínimo;
Requisitos Físicos	<ul style="list-style-type: none"> – O tempo de início de presa deverá ser adequado ao tempo necessário à execução da injeção; – As propriedades higroscópicas deverão ser: insolubilidade em água e estabilidade volumétrica na presença de humidade; – Pretende-se que a calda tenha uma retracção baixa;
Requisitos Mecânicos	<ul style="list-style-type: none"> – As características de resistência mecânica e, essencialmente, de rigidez deverão ser similares aos materiais originais ou apenas ligeiramente superiores; – As caldas e argamassas deverão ter boa e adequada aderência ao suporte para o bom funcionamento do conjunto;
Requisitos Térmicos	<ul style="list-style-type: none"> – Pretende-se que a calda tenha baixo calor de hidratação para evitar o desenvolvimento de gradientes térmicos que possam prejudicar a aderência ao suporte.

1.3. Objectivos da dissertação

Com base no projecto supramencionado, a orientação do trabalho definiu como principal objectivo da presente dissertação estudar o efeito da temperatura, entre os 5 e os 40°C, no comportamento de caldas de injeção à base de cal hidráulica natural na presença de policarboxilato. É preciso referir que neste estudo é analisada a influência da temperatura nos parâmetros reológicos e na hidratação da cal hidráulica. Importa ainda realçar que a análise da influência da temperatura no comportamento das caldas desenvolveu-se ao longo de três fases distintas, nomeadamente: amassadura, estado fresco e endurecido. Isto significa que se excluiu deste estudo as diferentes condições de cura (cura húmida, cura seca), tendo-se, assim, como única variável a temperatura.

Pretende-se compreender o efeito da temperatura nas propriedades da calda de injeção, no período em que esta se comporta como uma suspensão, aferindo a temperatura mais favorável à injeção. Dessa forma será possível identificar, por exemplo, a estação do ano ou mês mais propício para executar as injeções ou até identificar o período do dia em que estas devem ser realizadas.

Diferentes factores podem influenciar a cinética das reacções e a quantidade dos produtos da hidratação. Entre eles, a temperatura é o factor mais importante, por causa da influência que tem na estabilidade e transformação dos produtos da hidratação [66].

Paralelamente analisa-se, a longo prazo, a influência da temperatura na hidratação das caldas de injeção à base de cal hidráulica natural, através da análise termogravimétrica e da resistência mecânica à compressão. A análise termogravimétrica permite conhecer a massa relativa dos silicatos e aluminatos hidratados, do hidróxido de cálcio e do carbonato de cálcio presentes numa amostra. Assim é possível estudar ao longo do tempo as reacções de hidratação e carbonatação e a influência da temperatura nestas.

1.4. Metodologia e organização da dissertação

Todo o trabalho desenvolvido, que culminou na elaboração desta dissertação, envolveu uma pesquisa bibliográfica significativa, incidindo sobretudo em fontes internacionais. Grande parte da informação necessária para a elaboração deste trabalho encontrava-se dispersa, pelo que foi indispensável desenvolver uma pesquisa bibliográfica apurada, seguida de uma cuidada interpretação dos fenómenos que aqui são abordados.

Como resultado do facto de se abordar neste estudo contextos complexos, ao logo da dissertação é utilizada por diversas vezes a palavra “mecanismo”. Esta referência existe, pois muito dos fenómenos descritos e analisados não são lineares (A origina B), mas sim uma dada propriedade ou reacção é originada ou influenciada por diversos factores (constituição química, física, temperatura, A/L, entre outros).

Pretendeu-se, assim, numa primeira fase, adquirir um conhecimento global sobre o tema, congregando os instrumentos necessários à planificação e elaboração do trabalho experimental e ganhar sensibilidade para a análise dos resultados.

No que se refere à sua estrutura, esta dissertação está dividida em 5 capítulos. Neste capítulo, o primeiro, apresentam-se os motivos que levaram à realização deste trabalho e a sua respectiva organização.

No capítulo 2, intitulado “Análise do conhecimento”, é feito um levantamento do conhecimento actual sobre o tema em estudo, em fontes nacionais e internacionais. São abordados nesse capítulo aspectos essenciais sobre a cal hidráulica natural, reologia e adjuvantes superplastificantes.

No capítulo 3 define-se a metodologia experimental adoptada e caracterizam-se os equipamentos e materiais utilizados durante a campanha experimental. A campanha experimental está dividida nos seguintes temas:

- Reologia das caldas de injeção a diferentes temperaturas;
- Trabalhabilidade (ensaios de espalhamento) das caldas de injeção a diferentes temperaturas;
- Termogravimetria das caldas de injeção a diferentes temperaturas em função da idade de hidratação;
- Ensaios de resistência mecânica de provetes hidratados a diferentes temperaturas e idades.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos durante a campanha experimental, anteriormente descritos no capítulo 3. Paralelamente, são explanados os resultados em coordenação com a bibliografia já existente e relatada no capítulo 2, com o objectivo de dar resposta às questões que conduziram à realização do presente estudo.

Por último no capítulo 5 é feita a sùmula dos resultados e as conclusões obtidas durante a investigação e campanha experimental, apontando-se ainda algumas perspectivas para estudos futuros.

2. ANÁLISE DO CONHECIMENTO

2.1. Cal Hidráulica

2.1.1. Introdução

De forma empírica, a cal hidráulica é usada desde o século X a.C., pelos Fenícios em Jerusalém, sofrendo sucessivas melhorias, quer pela mão dos gregos, com a adição de solo vulcânico de Santorini, providenciando as propriedades hidráulicas e, finalmente, a adição das areias vulcânicas de Pozzuoli pelos romanos [48]. Mas só no século XVIII, primeiro com os trabalhos de John Smeaton, e já no século XIX com Collet-Descotils, professor francês da *École des Mines*, de Paris, e depois com um estudo mais aprofundado de Vicat, foi possível compreender o mecanismo que leva ao endurecimento da cal com pozolanas e do cimento, e atingir assim o seu verdadeiro domínio científico [2].

Actualmente diversos organismos internacionais publicam normas referentes a vários produtos ou processos e promovem a sua harmonização voluntária por parte dos países aderentes. Sendo assim, a nível europeu está disponível uma norma alusiva à cal de construção, desenvolvida pelo Comité Europeu de Normalização (CEN).

Em 2011, saiu uma nova norma referente à cal de construção, a NP EN 459- 1: 2011, que veio substituir a anterior referente a 2002 [40]. Este novo documento veio redefinir as diferentes cais com propriedades hidráulicas. Advém desse facto que muitas cais disponíveis no mercado e mesmo utilizadas em trabalhos científicos recentes, onde eram designadas como cais hidráulicas naturais (NHL), segundo a antiga norma, são actualmente classificadas como cais hidráulicas (HL) ou como cais formuladas (FL) [24].

Como nota introdutória, refira-se que a cal utilizada na parte experimental do presente trabalho está de acordo com a norma NP EN 459- 1: 2011.

2.1.2. Cal Hidráulica Natural

Segundo a NP EN 459-1: 2011, a cal hidráulica natural (NHL) é uma cal com propriedades hidráulicas produzida pela queima de calcários mais ou menos argilosos ou siliciosos (incluindo giz) e redução a pó por extinção com ou sem moagem. Tem a propriedade de fazer presa e endurecer quando misturada com água e por reacção com o dióxido de carbono do ar (carbonatação). Ao contrário da versão anterior desta norma, a EN 459-1 de 2002, nesta é supradito que as propriedades hidráulicas resultam exclusivamente da composição química especial da matéria-prima natural, não sendo permitido conter qualquer outro tipo de aditivos, como materiais pozolânicos ou gesso [40].

As cais hidráulicas naturais são classificadas segundo a sua resistência mínima à compressão ao final de 28 dias, tendo a designação de NHL 2, NHL 3,5 e NHL 5 (vd. quadro 2.1), em que o número representa então essa resistência, em MPa. Estas diferem das cais aéreas por serem capazes de ganhar presa, ou endurecer em contacto com a água, e mesmo de efectivar esse endurecimento totalmente imersas em água. No caso das cais aéreas, esse endurecimento só é possível em contacto com o dióxido de carbono, chamando-se a esta reacção carbonatação, mas nunca imergida em água [23,24].

Quadro 2.1 – Requisitos dos diferentes tipos de cal hidráulica natural segundo a NP EN 459- 1: 2011 [40].

Designação	Notação	Requisitos químicos (% massa)		Resistência à compressão (MPa)	
		SO ₃	Ca(OH)	7 dias	28 dias
Cal hidráulica natural 2	NHL 2	≤ 2	≥ 35	-	≥ 2 a ≤ 7
Cal hidráulica natural 3,5	NHL 3,5	≤ 2	≥ 25	-	≥ 3,5 a ≤ 10
Cal hidráulica natural 5	NHL 5	≤ 2	≥ 15	≥ 2	≥ 5 a ≤ 15

Nota: Os valores de SO₃ são baseados no produto após ter subtraído o teor de água livre e água absorvida

As cal hidráulicas naturais são obtidas através da cozedura de rocha calcária mais ou menos argilosa ou siliciosa, a uma temperatura inferior a 1250°C, para evitar a sinterização e a formação do clínquer como no cimento portland. A presença de impurezas, como sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃) na rocha calcária, matéria-prima das cal hidráulicas naturais, é o garante das suas propriedades hidráulicas [48] e acrescentando, segundo a nova norma, a hidraulicidade resulta exclusivamente da composição química especial da matéria-prima natural, como referido acima [40]. A reacção entre o hidróxido de cálcio com a sílica e a alumina conduz à formação de silicatos de cálcio e aluminatos de cálcio. A hidratação destes compostos vai permitir finalmente à pasta ou argamassa ganhar a consistência e a resistência mecânica pretendidas [48].

O fabrico da cal hidráulica processa-se em várias fases (vd. fig. 2.1). Até à temperatura de 105-110°C ocorre a evaporação da água de embebição, originada na pedreira (5 a 10% da massa); até aos 500-700°C ocorre a desidratação das margas e a 850-900°C decompõe-se o calcário. A partir deste ponto até aos 1200°C a reacção entre o hidróxido de cálcio com a sílica e a alumina conduz à formação de silicatos de cálcio e aluminatos de cálcio, como já foi exposto anteriormente [23].

Após a fase em que a matéria-prima é cozida, a cal retirada do forno tem que ser extinta, um processo lento conduzido a temperaturas entre os 130 e 400°C, para a eliminação da cal viva e para provocar a pulverização de toda a cal hidráulica. Neste processo deve adicionar-se exclusivamente a água necessária para hidratar a cal viva e assim com a reacção expansiva pulverizar os grãos que contêm os aluminatos e silicatos. É garantida assim a finura da cal hidráulica natural, que ao contrário do cimento Portland, não necessita de ser moída [23,21].

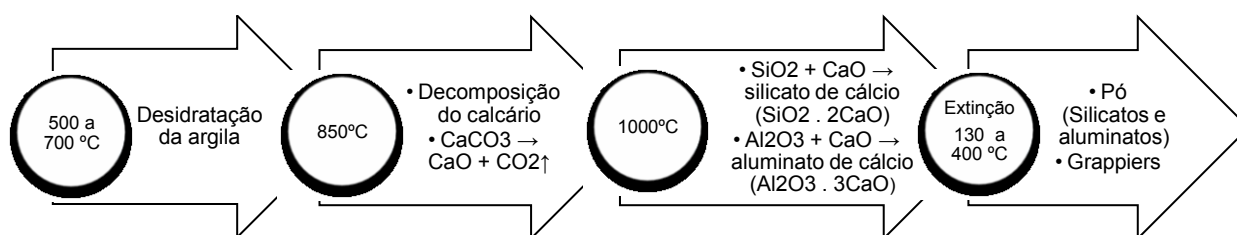


Figura 2.1 – Esquematização do processo de fabrico da cal hidráulica natural.

Na fase final, após a extinção, tem que se separar os produtos subcozidos e sobrecozidos. Estes últimos podem ser moídos e adicionados à cal, aumentando as suas propriedades hidráulicas pois correspondem a grãos sobreaquecidos contendo em si silicato bicálcico (C₂S)^{2,3} e, numa quantidade muito reduzida, silicato tricálcio (C₃S)⁴ [21].

² Na química dos cimentos pode utilizar-se a seguinte terminologia: A=Al₂O₃; C=CaO; H=H₂O; F=Fe₂O₃; S=SiO₂.

Pode concluir-se que o que diferencia especialmente a cal hidráulica do cimento Portland, para além do teor argiloso na matéria-prima, é a temperatura de cozedura [23].

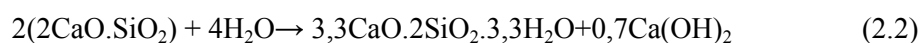
Assim resulta a principal dissemelhança entre a fase hidráulica da NHL e do cimento. No caso da cal hidráulica natural, a fase hidráulica proeminente é o silicato bicálcico (C_2S) com a existência de algum silicato tricálcico (C_3S). Ainda é possível identificar uma certa quantidade de cal livre na forma de óxido de cálcio (CaO), que dá origem a hidróxido de cálcio ou portlandite [$Ca(OH)_2$], por extinção com a água e Gehlenite ou alumino silicato bicálcico (C_2AS), que é formada a temperaturas inferiores a $1200^\circ C$, mas não no produto final do cimento. Por último, podem estar presentes aluminatos de cálcio (C_3A e C_4AF), mas em quantidades muito reduzidas provenientes do material sobrecozido [48,13].

2.1.3. Hidratação da Cal Hidráulica

A presa e o endurecimento da cal hidráulica compreende duas reacções, uma correspondente à hidratação dos silicatos e aluminatos de cálcio ao ar ou submerso em água, e outra dada pela recarbonatação do hidróxido de cálcio na presença do dióxido de carbono (CO_2) [20].

O processo de hidratação permite à cal hidráulica ganhar resistência mecânica, cujo aumento se verifica ao longo do tempo, devido a diversos componentes hidráulicos que vão dar origem aos silicatos de cálcio hidratados (CSH) [48].

Primeiramente analisa-se a reacção do silicato bicálcico (vd. 2.2 e 2.3), pois esta é a fase hidráulica proeminente na cal hidráulica. Pode verificar-se na equação seguinte que o C_2S dá origem a um tipo de silicato de cálcio hidratado e ainda hidróxido de cálcio [20].



O C_2S é o principal responsável pela resistência mecânica da cal hidráulica, sendo que essa contribuição começa a sentir-se maioritariamente a partir dos 182 dias após o início do processo de hidratação. A prolongada hidratação do C_2S pode ser provada pela diminuição do razão da percentagem de CO_2 pela percentagem de água ligada ao CSH. Assim, o incremento de H_2O associado às moléculas de CSH dá evidências à hidratação da fase hidráulica do C_2S [48].

A resistência inicial da cal hidráulica até aos 28 dias pode ser atribuída à ocorrência de C_3S , devido à sua rápida hidratação e a formação de silicatos de cálcio hidratados (fig. 2.2). A presença reduzida de C_3A também pode revelar algum interesse, maioritariamente por acelerar a hidratação do C_3S [48] e reagir com alguns tipos de adjuvantes, como o caso dos superplastificantes, no entanto o seu contributo para a resistência mecânica é irrelevante.

No início as partículas estão dispersas, mas com o passar do tempo (na figura 2.2, da esquerda para a direita) começa a formar-se ligações através da interacção do CSH (pontos pequenos a negro) com as partículas de cal hidráulica e posteriormente a floculação do resto da estrutura, formando ligações cada vez mais rígidas [69].

³ O silicato bicálcico também pode ser designado por belite – $2CaO.SiO_2$.

⁴ O silicato tricálcico também pode ser designado por alite – $3CaO.2SiO_2$.

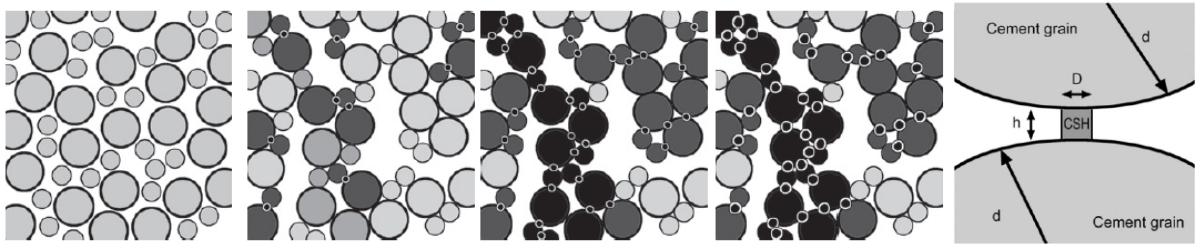
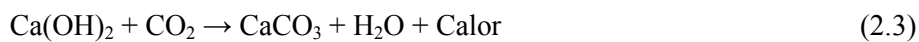


Figura 2.2 – Formação das ligações entre as partículas de cal hidráulica [69].

Para a segunda reacção, após uma primeira fase em que a humidade em excesso evapora [20] o hidróxido de cálcio, por recarbonatação com o dióxido de carbono da atmosfera, transforma-se de novo em carbonato de cálcio (vd. 2.3) [23]. Esta reacção química é muito morosa: pode demorar anos e depende da temperatura, da estrutura porosa e da humidade da pasta [20].



Além disso, tanto o processo de hidratação do C_2S como do C_3S vão dar origem a Ca(OH)_2 que vai comportar igualmente o processo de carbonatação. Este fenómeno pode ser identificado através da análise termogravimétrica observando a razão CaCO_3 (%) / Ca(OH)_2 (%) para amostras com diferentes idades [48].

2.1.4. Influência da temperatura nas propriedades mecânicas

A hidratação dos ligantes hidráulicos é bastante sensível à temperatura [52]. A elevação da temperatura acelera a presa e o endurecimento, mas baixa a velocidade de crescimento da tensão de rotura, diminuindo portanto a resistência final. O abaixamento da temperatura alonga a duração da presa, podendo mesmo impedi-la de ocorrer se a água congelar, e do endurecimento, mas não compromete a tensão de rotura final. [21,52].

Uma hidratação rápida no estágio inicial (temperaturas mais altas) leva a uma distribuição mais heterogénea dos produtos da hidratação, sendo que os hidratos precipitam à volta das partículas do ligante dando origem a uma densa camada em seu redor. A baixas temperaturas, a hidratação começa lentamente, o que permite aos iões dissolvidos mais tempo para se difundirem antes dos hidratos se precipitarem, levando à constituição dos silicatos hidratados em menor densidade, a uma distribuição mais homogénea dos produtos e a uma porosidade menos grosseira (“coarse porosity”) [52].

O melhor intervalo de temperatura para a cura inicial, neste caso do betão (até 28 dias), situa-se entre os 4°C e os 23°C, com um valor óptimo de 13°C para o cimento Portland normal, e em 5°C para cimentos de elevada resistência [21].

2.2. Reologia

2.2.1. Perspectiva prática

Antes de se falar propriamente de reologia, nesta introdução pretende-se fazer uma revisão dos princípios base e mais empíricos que levaram ao desenvolvimento do estudo do comportamento reológico dos produtos que têm origem nos ligantes hidráulicos, derivado da necessidade de controlar as suas propriedades e o seu bom comportamento.

Na engenharia civil, alguns termos, como trabalhabilidade ou fluidez, são muitas vezes empregues para definir o comportamento das pastas, argamassas ou betões [26]. Estes termos dependem muito mais do julgamento e da experiência humana, do que de bases científicas fundamentadas [7]. A definição destes termos pode ser bastante subjectiva, podendo a trabalhabilidade ser interpretada, por exemplo, como “a capacidade do betão fluir e moldar-se à forma da cofragem, compactar-se ao mínimo volume, talvez ainda a habilidade de se comportar satisfatoriamente no seu transporte e colocação ou ainda outros requisitos” [26]. Seguindo outra fonte, que simplifica muito mais esta definição, a trabalhabilidade é “a propriedade que determina o esforço necessário para manipular uma determinada quantidade de betão fresco com a mínima perda de homogeneidade” [3]. Pode concluir-se que a definição é descritiva e que pouco está ligada a um significado científico mais aprofundado. No mínimo estes factores (vd. Quadro 2.2 – Nível 1) estão associados a diversos tipos de ensaios empíricos (vd. Quadro 2.2 – Nível 2) onde se obtêm valores físicos [26]; no entanto nenhum é capaz de medir a trabalhabilidade directamente, sendo usual utilizar a consistência como um método para indicar um índice de trabalhabilidade [64].

Segundo Banfill [7] se forem aplicadas as condições de Kelvin, só se percebe verdadeiramente um fenómeno se este for quantificável, advindo daí três níveis de conhecimento, podendo ou não coincidir com uma sequência cronológica. Assim, no Quadro 2.3 classifica-se esta terminologia segundo três níveis de compreensão.

Quadro 2.2 – Caracterização da trabalhabilidade [26,7].

Nível 1 - Qualitativa
Trabalhabilidade, fluidez, <i>compactabilidade</i> , estabilidade, consistência, bombagem. Usados numa perspectiva geral sem tentar quantificar.
Nível 2 – Quantitativa empírica
Abaixamento, Espalhamento, Vêbê, grau de <i>compactabilidade</i> , testes de penetração (Vicat). Usados como uma forma simples de quantificar o comportamento numa situação particular
Nível 3 – Quantitativa fundamental
Viscosidade, tensão de corte, tensão de cedência, taxa de corte etc.

No quadro apresentado acima, o nível 3 corresponde ao verdadeiro conhecimento do fenómeno. As propriedades podem ser rigorosamente definidas em termos de constantes físicas, derivando das quantidades fundamentais, tais como, massa, comprimento e tempo, que descrevem o material em si e não dependem das condições dos ensaios. Neste último nível estão incluídos os métodos científicos, tais como as medições reológicas.

No caso das pastas de cimento, desde a década a 1950 houve um grande desenvolvimento nesta área, primeiro com abordagens teóricas à sua compreensão, depois mais tarde a apreciação da importância da tixotropia e assim em adiante, com a análise dos modelos estruturais, as curvas de fluxo, verificações experimentais dos processos de floculação e desfloculação e a proposta de modelos para calcular tensões de cedência nas suspensões cimentícias [7].

2.2.2. Noções gerais da Reologia

Robert Hooke, em 1678, definiu em *True Theory of Elasticity* as primeiras bases da teoria da elasticidade clássica ligada ao comportamento dos sólidos; por outro lado, a primeira vez em que foi documentado um estudo associado ao comportamento reológico dos fluidos, ainda que não com esta designação, foi em 1687, por Isaac Newton no seu livro *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*: “A resistência que surge devido à ausência de deslizamento entre as partes do líquido, sendo as restantes coisas iguais, é proporcional à velocidade em que as partes do líquido são separadas umas das outras” (vd. fig. 2.3), sendo que a inexistência de escorregamento é o que hoje se considera como viscosidade [11,85]. O nome actual, *Reologia*, foi proposto só após 200 anos, pelo professor Eugene Cook Bingham, do *Lafayette College* e validada na comunidade científica aquando a criação da *American Society of Rheology*, em 1929 [11,22]. Sendo assim, a reologia é, por definição, a ciência que estuda o escoamento e a deformação dos materiais [8,11].

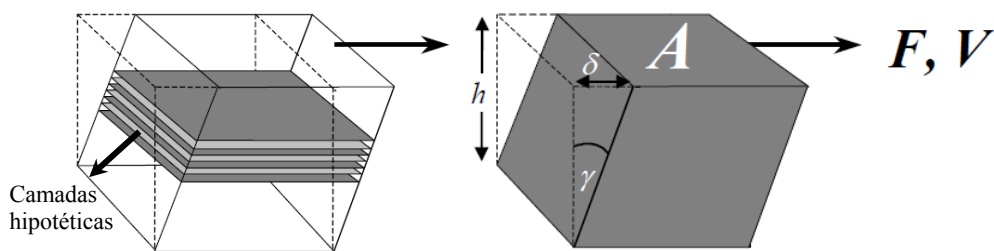


Figura 2.3 – Modelo representativo da fórmula de Isaac Newton [9].

Assim surgiu a formulação mais simples para o comportamento reológico dos fluidos:

$$\frac{F}{A} = \tau = \eta \times \dot{\gamma} \quad (2.4)$$

Em que F é a força de corte (kN), A a área do plano paralelo à força F (m^2), τ a tensão de corte (Pa), η a viscosidade (Pa.s) e $\dot{\gamma}$ a taxa de corte (s^{-1}).

Sendo que os fluidos que seguem este comportamento se chamam fluidos Newtonianos. Em termos comparativos, a Lei de Hooke expõe uma formulação idêntica à lei de Newton para o comportamento dos sólidos, sujeitos a uma deformação de corte simples (“simple shear”). Apresenta, analogamente, uma proporcionalidade directa entre a tensão e a taxa de deformação, traduzida da seguinte forma [11,16]:

$$\tau = G \times \gamma \quad (2.5)$$

Em que G representa o módulo de distorção (Pa), τ a tensão (Pa) e γ a deformação de corte (m/m).

Fluido Newtoniano

O líquido newtoniano é aquele em que a viscosidade – embora variando com a temperatura e a pressão – não varia com a aplicação de uma taxa de corte nem apresenta propriedades elásticas (vd. fig. 2.4). Muitos líquidos apresentam um comportamento newtoniano para uma gama larga de taxas de corte, e muitos mais para reduzidas gamas de taxa de corte. Os líquidos mais comuns que apresentam um comportamento newtoniano são, por exemplo: água, glicerol, diversos tipos e óleos lubrificantes, uma gama alargada de solventes, hidrogénio e oxigénio [9].

Fluido não-Newtoniano

Os fluidos não-Newtonianos podem ser de três tipos: os reofluidificantes (“shear thinning” em inglês), reoessantes (“shear-thickening”) e ainda um terceiro, o fluido de Bingham (vd. fig.2.4),

dependendo da curva tensão de corte vs taxa de corte. O fluido reofluidificante é aquele cuja viscosidade decresce com o aumento da taxa de corte. O reoessante é o fluido cuja viscosidade aumente com o aumento da taxa de corte. E por último, o fluido de Bingham, que corresponde a um material que só se deforma a partir de um determinado valor crítico chamado tensão de cedência (τ_0 – “yield stress”, em inglês), comportando-se depois como um fluido Newtoniano [16].

Comportamentos transientes

Nos princípios referidos, assume-se que para uma dada taxa de corte corresponde um valor de tensão de corte e de viscosidade e que esses valores não sofrem qualquer mudança enquanto a taxa de corte for constante. Todavia, existem casos em que isso não se verifica, em que, para uma taxa de corte a viscosidade e a tensão de corte podem aumentar ou diminuir com o tempo. Essas alterações podem ser reversíveis ou irreversíveis [16].

A um desses comportamentos chama-se tixotropia (vd. fig. 2.4), que pode ser entendida como um decréscimo contínuo da viscosidade quando aplicada uma tensão a um líquido e este flui, estando previamente em repouso, e o recuperar dessa viscosidade quando o líquido deixa de fluir. Esta definição pode variar dependendo da fonte, mas o princípio mantém-se [10]. O comportamento inverso, aumento gradual da viscosidade quando sujeito a uma tensão, seguido da recuperação após a retirada da tensão, é designado por tixotropia negativa ou anti-tixotropia [56].

A tixotropia pode ser quantificada a partir de ciclos de fluxo, em que a área no interior do ciclo de fluxo pode ser entendida como a energia necessária para desagregar a estrutura do material [63].

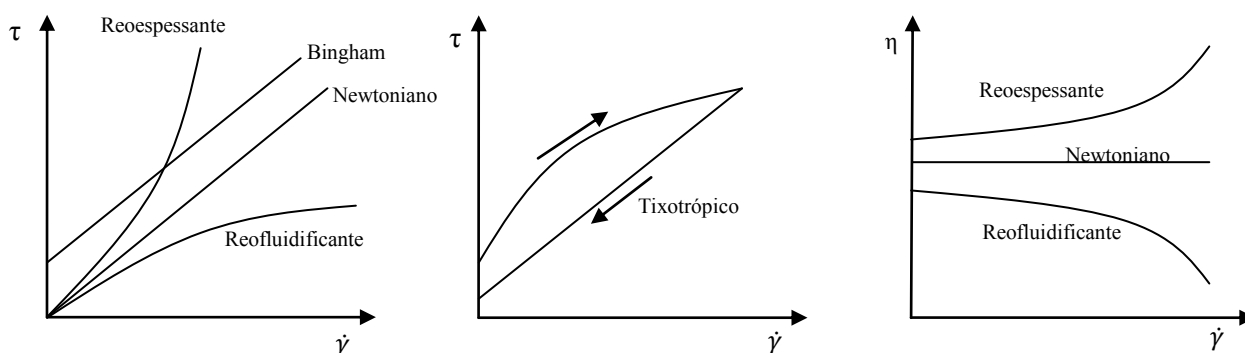


Figura 2.4 – Curvas de fluxo para diferentes tipos de fluidos.

2.2.3. Reologia das Suspensões

A inexistência de uma bibliografia aprofundada relativamente ao comportamento reológico de pastas de cal hidráulica, em contraposição a um mais vasto estudo científico já existente sobre as características reológicas do cimento, não se transforma numa barreira, mas sim num grande auxílio à compreensão e ao desenvolvimento deste trabalho, podendo ser utilizada como comparação, sendo que o comportamento de ambos os materiais, quer como uma suspensão no âmbito da reologia quer na sua composição química (com evidentes diferenças já referidas no capítulo 2.1), não se diferencia muito.

A reologia e o conhecimento das propriedades reológicas das pastas, argamassas ou dos betões feitas com cimento ou cal hidráulica, adquire hoje cada vez mais importância no universo da indústria da construção. A reologia deve ser seriamente tida em conta pelos utilizadores destes materiais em vez de ser considerada como um ramo demasiado especializado e incómodo da ciência do cimento [8].

Num processo construtivo onde é utilizado o cimento, é necessário um período plástico deste [26], permitindo a sua aplicação, transporte, injeção, espalhamento, moldagem e compactação, sendo que todos estes passos dependem do comportamento reológico [8].

As pastas com base em ligantes hidráulicos possuem um comportamento reológico muito complexo, que se altera ao longo do tempo, com o decorrer do processo de hidratação e com a alteração da sua viscosidade até um instante em que esta adquire uma tal resistência mecânica que impossibilita o seu escoamento, transformando-se numa massa rígida.

As equações usadas para caracterizar suspensões concentradas, mais especificamente, uma suspensão de partículas sólidas num líquido viscoso [26,4] dividem-se em dois grupos principais. Um primeiro, que relaciona a concentração da suspensão com a viscosidade (vd. quadro 2.3) e um segundo, que relaciona a tensão de corte com a taxa de corte (vd. quadro 2.4), sendo que as equações do quadro 2.4, embora sejam utilizadas para descrever o escoamento de suspensões, são pouco frequentes na caracterização de suspensões cimentícias devido à complexidade da suspensão, enquanto as do quadro 2.3 são as mais comumente utilizadas no estudo do escoamento de pastas (partículas de ligante – cimento ou cal hidráulica – num líquido – água) [26,81].

Quadro 2.3 – Relações entre a viscosidade e a concentração de suspensões [26].

Nome da Equação	Equação	Hipóteses
Einstein	$\eta = \eta_0(1 + [\eta]\phi)$	Inexistência de interacção entre partículas; suspensão diluída
Roscoe	$\eta = \eta_0(1 - 1.35\phi)^{-K}$	Considera as interacções entre partículas
Krieger-Dougherty	$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 + \frac{\phi}{\phi_{max}}\right) - [\eta]\phi_{max}$	Relação entre viscosidade e compacidade; tem em consideração a compacidade máxima
Mooney	$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{[\eta]\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}}\right)$	Tem em consideração a compacidade máxima
η_0 - Viscosidade do meio líquido; η - Viscosidade da suspensão; $[\eta]$ - Viscosidade intrínseca; ϕ - Volume da fracção sólida; ϕ_{max} - Factor de compactação máxima		

Quadro 2.4 – Relações entre tensão de corte e a taxa de corte (Síntese efectuada a partir de Ferraris [26]).

Nome da equação	Equação
Atzeni <i>et al.</i>	$\dot{\gamma} = \alpha\tau^2 + \beta\tau + \delta$
Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma}$
Bingham modificado	$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma} + B\dot{\gamma}^2$
Casson	$\tau = \tau_0 + \eta_\infty\dot{\gamma} + 2(\tau_0\eta_\infty)^{1/2}\dot{\gamma}^{1/2}$
Casson Generalizado	$\tau^n = \tau_0^n + [\eta_\infty\dot{\gamma}]^n$
De Kee	$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \cdot \bar{e}^{\alpha\dot{\gamma}}$
Eyring	$\tau = a\dot{\gamma} + B \sinh^{-1} \frac{\dot{\gamma}}{C}$
Herschel e Bulkley	$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$
Lei de Potência	$\tau = A\dot{\gamma}^n$ n=1 fluido Newtoniano n>1 fluido dilatante n<1 fluido reofluidificante
Newtoniana	$\tau = \eta\dot{\gamma}$
Papo-Piani	$\tau = \tau_0 + \eta_\infty\dot{\gamma} + K\dot{\gamma}^n$
Quemada	$\tau = \left(\frac{1 + \sqrt{A\dot{\gamma}}}{B + C\sqrt{A\dot{\gamma}}}\right)^2 \dot{\gamma}$
Robertson-Stiff	$\tau = a(\dot{\gamma} + C)^b$
Sisko	$\tau = a\dot{\gamma} + b\dot{\gamma}^c$
Von Berg e Ostwald-de-Waele	$\tau = \tau_0 + B \sinh^{-1} \frac{\dot{\gamma}}{C}$

O modelo de Herschel-Bulkley é igual ao modelo de Newton quando $\tau_0=0$ e $n=1$, ao modelo de Bingham quando $n=1$ e à lei da Potência para $\tau_0=0$. O modelo de Robertson-Stiff leva ao modelo de Bingham quando $n=1$ e tomando os valores de “C” igual a τ_0 e “a” igual à viscosidade plástica, por outro lado quando $C=0$ e $n=1$ fica o modelo de Newton (vd quadro 2.5).

Quadro 2.5 – Relações entre os modelos reológicos.

Modelo	Relação	Novo Modelo
Herschel-Bulkley	$\tau_0=0$ e $n=1$,	Newtoniano
	$n=1$	Bingham
	$\tau_0=0$	Lei da Potência
Robertson-Stiff	$C=0$; $n=1$	Newtoniano
	$n=1$; $C=\tau_0$; $a=$ Viscosidade plástica	Bingham

Podem chegar-se à conclusão que todos os modelos utilizam pelo menos dois parâmetros para caracterizar o escoamento, exceptuando o dos fluidos Newtonianos. Ainda segundo vários trabalhos [6,81,26] pode concluir-se que para uma suspensão concentrada existe uma tensão de cedência (τ_0) ou tensão limite de escoamento, sendo esta interpretada como a tensão que é necessário exceder para que se inicie o escoamento (vd. fig. 2.5). Este segundo factor, τ_0 , aparece nomeadamente nas equações de Bingham, Herschel e Bulkley, Von Berg e Ostwald-de-Waele, De Kee, Casson e Papo-Piani. Graficamente, para um fluido, o valor da tensão de cedência corresponde à intersecção do eixo das tensões de corte (τ) no diagrama tensão de corte-taxa de corte. Já a viscosidade corresponde ao declive do mesmo diagrama (vd. fig. 2.5). Por último, se o fluido apresentar uma dependência linear entre as duas grandezas referidas (tensão de corte-taxa de corte), é designado como fluido de Bingham [4,84].

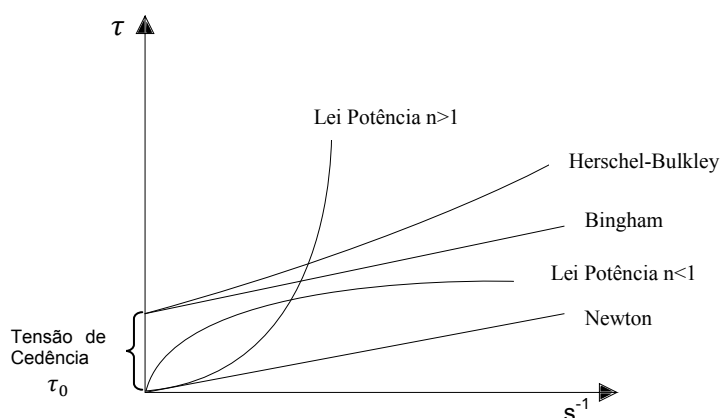


Figura 2.5 – Representação gráfica dos modelos reológicos.

Segundo o estudo de Papo e Piani [59], onde foi realizada uma análise comparativa dos modelos reológicos de Casson, Casson Generalizado, Herschel-Bulkley e um proposto pelos autores, o Papo-Piani, analisando o escoamento de betões de alto desempenho e betão Portland com superplastificante na sua composição. Estes chegaram à conclusão que nos betões de alto desempenho o melhor modelo era o Casson generalizado e que para o betão Portland com superplastificante, para uma dosagem óptima, o seu comportamento aproximava-se muito do modelo Newtoniano devido à quase inexistência da tensão limite de escoamento [59].

Nehdi e Rahman [57] compararam os modelos reológicos de Bingham, Bingham modificado, Herschel-Bulkley, Sisko e Williamson para diferentes tipos de pastas de cimento, usando um reómetro e alterando vários factores, tais como: afastamento entre placas ou enferro (“gap”, em inglês), geometrias e adição de adjuvantes e aditivos minerais. Verificou-se que o Bingham modificado

subestimava e o Herschel-Bulkley sobrestimava a tensão limite de escoamento relativamente aos restantes modelos, para todas as geometrias e misturas estudadas. No caso de geometrias planas paralelas, os modelos de Bingham, Herschel-Bulkley e Casson são aqueles que, quanto maior for o afastamento entre as placas paralelas mais subestimam o valor da tensão e corte.

Yahia e Khayat [88] investigaram os modelos de Bingham, Herschel-Bulkley, Robertson-Stiff, De Kee, Casson, Eyring e Von Berg para o comportamento reológico de *grouts* de alto desempenho com diversos tipos de aditivos minerais e adjuvantes. Os autores recorreram à análise experimental do mini-cone para o ensaio de espalhamento e de dois viscosímetros. Estes concluíram que as equações de Eyring e Von Berg não são válidas para descrever o comportamento reológico de todos os *grouts* estudados. No geral, os modelos respondem melhor quanto menor for o comportamento reofluidificante dos *grouts*, aproximando-se do comportamento Newtoniano. No caso dos restantes cinco modelos, estes apresentam um bom comportamento especificamente para *grouts* com um reduzido comportamento reofluidificante, embora nenhum dos modelos seja ideal para caracterizar o comportamento reológico dos *grouts*.

Turian *et al.* [82] comparou os modelos reológicos de Bingham, Casson, Herschel-Bulkley, Sisko e a Lei da Potência para lamas de dióxido de titânio, gesso, laterite e pó de sílica, recorrendo para esta análise a um reómetro. Os modelos com dois parâmetros (Bingham, Lei da Potência e Casson) e o de três parâmetros, Herschel-Bulkley, mostraram-se incapazes de representar os dados recolhidos, excepto para gamas muito reduzidas do gradiente de velocidade $\dot{\gamma}$. Já no caso do modelo de Sisko, este verificou-se ser o melhor modelo, inclusive para toda a gama de gradientes de velocidade, constatou-se que não era necessário alterar os parâmetros, mostrando-se muito fiável.

Relativamente à bibliografia referente especificamente ao estudo das propriedades reológicas da cal hidráulica natural, pode afirmar-se que é muito reduzida, e ainda mais se se referir que a maioria desses estudos são anteriores à nova norma para Cal de Construção – EP EN 459-1 de 2011. Em Brás *et al.* [12], o modelo reológico escolhido foi o de Herschel-Bulkley, e as suas derivações, podendo este ser modificado para o modelo de Bingham se o índice de potência – n – for igual a um. Neste estudo é utilizada NHL5, mas à data da publicação a NP EN 459-1 de 2011 ainda não tinha sido publicada em Portugal. Num segundo estudo, de Seabra *et al.* [75], o modelo utilizado é o de Bingham, defendendo o seu uso, como muitos outros, devido à sua simplicidade, mas neste caso não é especificado que tipo de cal hidráulica é utilizado.

Na comunidade científica não existe um consenso relativamente ao melhor modelo a usar para caracterizar o comportamento reológico das pastas, argamassas e betões. Cabe a cada autor escolher o modelo que caracterize melhor o material em análise, podendo adaptar para um caso de estudo vários modelos ou parâmetros. Embora haja esta inexistência de acordo, muitos investigadores acabam por usar os modelos de Bingham e de Herschel-Bulkley pela sua simplicidade [6,32,58,75,85]. Em seguida explana-se com mais detalhe os modelos sugeridos acima.

Modelo de Bingham:

Actualmente, o modelo de Bingham é o mais amplamente utilizado para descrever o comportamento das pastas de cimento e betões. A sua simplicidade deve-se à facilidade de calcular os parâmetros que podem ser medidos de forma independente. Este modelo é caracterizado por apresentar uma viscosidade infinita até que é ultrapassada a tensão de cedência e a partir da qual a suspensão se comporta como um fluido Newtoniano (vd. fig. 2.5).

Porém, devido à sua simplicidade, este modelo não é capaz de representar o comportamento reofluidificante característico de muitos fluidos Não-Newtonianos [26,6,58].

$$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma} \quad (2.6)$$

Onde τ é a tensão de corte (Pa), τ_0 a tensão de cedência (Pa), η é o coeficiente de viscosidade plástica (Pa.s) e $\dot{\gamma}$ a taxa de corte (s⁻¹).

Modelo de Herschel-Bulkley

O modelo de Herschel-Bulkley apresenta três parâmetros ajustáveis. Ao contrário do modelo de Bingham, este é capaz de descrever tanto o comportamento dos líquidos reofluidificantes, para n menor que a unidade, como o dos reoespessantes para n maior que a unidade. No caso de termos $\tau_0 = 0$ e $n=1$ este leva o modelo Newtoniano [26,58,49].

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (2.7)$$

Onde n é o índice de potência, representando o desvio do comportamento Newtoniano, τ é a tensão de corte (Pa), τ_0 a tensão de cedência (Pa), K é o índice de consistência e $\dot{\gamma}$ a taxa de corte (s⁻¹).

Os aspectos mais importantes que influenciam a reologia das suspensões foram sumarizados e organizados em grupos [7,59,58,33,86,88]:

Factores físicos	{ RazãoÁgua/Ligante (A/L) Distribuição granulométrica Dimensão dos grãos do ligante Densidade, superfície específica e textura da superfície do ligante
Factores Químicos e Mineralógicos	{ Composição química do ligante Reactividade química dos componentes Tempo e processos de hidratação Propriedades químicas dos adjuvantes Propriedades dos aditivos minerais
Condições de mistura	{ Tempo de mistura Equipamento de mistura Velocidade da mistura Capacidade da misturadora Temperatura e humidade no local de preparação
Condições de medição	{ Equipamento de medição Duração dos testes Definição do espaçamento (“Gap”) Geometria dos componentes Temperatura e humidade no local de análise
Presença de Aditivos e/ou Adjuvantes	{ Aditivos minerais (ex: sílica de fumo, cinzas volantes, metacaulino) Agentes redutores de água (plastificantes) Agentes tensoactivos (introdutores de ar) Outros aditivos poliméricos (látex)

2.2.4. Influência da temperatura nas propriedades reológicas

No caso dos líquidos newtonianos, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura e geralmente quanto maior for a viscosidade maior será a taxa a que esta decresce com o aumento de temperatura. No caso da água, a viscosidade decresce 3% por cada grau Celsius. Matematicamente a variação de viscosidade num líquido pode ser dada pela equação de Arrhenius (ou Andrade) (2.8) [11,9]:

$$\eta = Ae^{\frac{E}{R.T}} \quad (2.8)$$

em que T é a temperatura em graus Kelvin ($C^{\circ}+273,15$) e A uma constante característica do material, B E a energia de activação e R a constante dos gases perfeitos.

Para as suspensões, a alteração da viscosidade com a temperatura em líquidos com duas fases é meramente o reflexo da alteração da viscosidade na fase contínua, como por exemplo, em sistemas aquosos, como já ficou referido acima, a viscosidade decresce 3% por cada grau Celsius. No entanto, noutros casos o comportamento pode ser muito mais complexo, com alterações repentinas da viscosidade devido à fusão da fase suspensa. Esses comportamentos erráticos são igualmente recorrentes em sistemas que sofram alterações a nível químico e da interacção entre partículas com a mudança de temperatura, como a hidratação da pasta de cimento, a reactividade de diversos tipos de polímeros, e soluções com uma média ou elevada concentração de partículas [11].

As pastas de cimento encontram-se neste último grupo, com maior dificuldade na previsibilidade do seu comportamento reológico. Vários estudos atuais debruçam-se sobre a análise do comportamento reológico de pastas de cimento e argamassas a diferentes temperaturas.

Shahriar e Nehdi [78] analisaram a optimização do comportamento reológico de caldas de cimento para poços de petróleo⁵ a diferentes temperaturas entre os 23°C e os 60°C (vd. fig. 2.6 e), incorporando metacaulino, sílica de fumo, cinzas de palha de arroz e cinzas volantes. Em paralelo foi adicionado um superplastificante à base de policarboxilato com dosagens entre 0,25 a 1,5%. Os autores propuseram ainda uma formulação matemática, que para cada tipo de aditivo permite o cálculo da tensão de cedência e da viscosidade plástica em função da temperatura, da percentagem do aditivo e da proporção de superplastificante. Foi observado que com o aumento da dosagem de superplastificante a tensão de cedência diminui significativamente, independentemente da temperatura, até atingir o ponto de saturação que se encontra nos 0,6% da massa sólida para a solução só com cimento Portland e que para quanto maior for a temperatura maior é a tensão de cedência devido à aceleração do processo de hidratação. No geral a viscosidade plástica aumenta com o aumento de temperatura e decresce com o aumento da dosagem de superplastificante.

Bras *et al.* [12] estudaram o comportamento de *grout* de cal hidráulica a diferentes temperaturas e com a adição de cinzas volantes mas sem superplastificante (vd. fig. 2.6 c). Concluíram que a temperatura é pouco relevante no comportamento reológico do *grout*. Resumidamente, verificou-se que a tensão de cedência diminui até atingir os 20°C e que para temperaturas superiores a tensão de cedência mantém-se constante. Para a viscosidade plástica, esta é independente da variação da temperatura. Relativamente ao modelo de Herschel-Bulkley que foi utilizado neste estudo, o parâmetro n aumenta até aos 20°C e depois diminui.

Fernández-Altale e Casanova [25] estudaram a influência da sequência de mistura e a dosagem de superplastificante à base de policarboxilato (PC) na resposta reológica de pastas de cimento a diferentes temperaturas, entre os 5 e os 45°C. Para dosagens de PC de 0,5% ou superiores (vd. fig. 2.6 a), as pastas encontram-se estáveis, em que a viscosidade decresce com o aumento da dosagem de PC

⁵ Do ingles, *Oil well cement*: Caldas de cimento sujeitas a elevadas pressões e temperaturas. Estas são utilizadas durante o processo de prospecção de poços de petróleo e no seccionamento destes. in *Encyclopedia Britannica* <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/426264/oil-well-cement>.

e linearmente com a temperatura. Para temperaturas entre 5 e 25°C τ_0 , mostra-se independente da temperatura, sendo que para valores mais altos de temperatura tende a diminuir o seu valor. Para dosagens de PC inferiores a 0,5% (vd. fig. 2.6 b), τ_0 comporta-se como a viscosidade aparente, diminuindo entre os 5 e os 25°C, mas aumenta entre os 35 e os 45°C. Uma nota importante é que a dosagem que corresponde à saturação de PC é de 0,7%, independentemente da temperatura.

Golaszewki e Szwabowski [30] mostraram que as propriedades reológicas de argamassas feitas com superplastificante de polinaftaleno sulfonato ou policarboxilato são fortemente influenciadas pela temperatura de mistura e que o aumento dessa temperatura leva ao acréscimo da τ_0 e a um decréscimo da viscosidade plástica inicial ($\eta(t = 0)$) (vd. fig. 2.6 f).

Griesser [32] investigou a interacção entre cinco diferentes tipos de cimento e três tipos de superplastificantes por meio de um viscosímetro, sendo que a avaliação foi feita segundo a viscosidade relativa e tensão de cedência relativa, segundo o autor, para temperaturas entre os 8 e os 30°C. Verificou-se que a variação tensão de cedência (τ_0) com a temperatura dependia grandemente da composição dos cimentos. O cimento com maior percentagem de C_3A é aquele que apresenta maior τ_0 para 8°C, esse valor mantém-se constante até aos 20°C e sobe para o dobro aos 30°C (vd. fig. 2.6 d). Para este mesmo cimento, a viscosidade relativa era também a mais alta a 8°C, esse valor diminuía até aos 20°C e voltava a subir até aos 30°C. Para os cimentos já com a adição de superplastificante à base de policarboxilato, no caso da τ_0 houve comportamentos muito diferentes entre as diferentes misturas, mas no caso da viscosidade relativa todos apresentaram um comportamento idêntico a esse valor, a diminuir entre os 8 e os 30°C

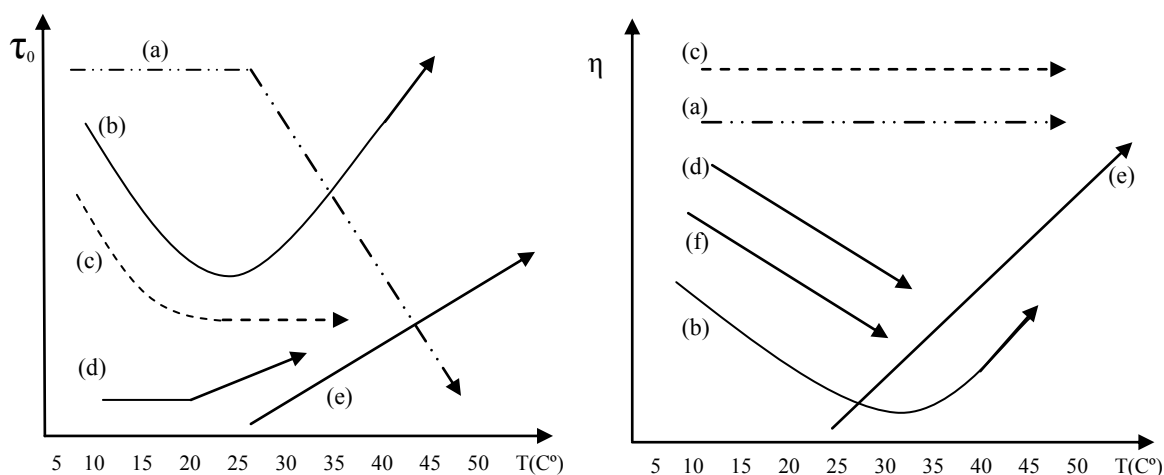


Figura 2.6 – Representação do comportamento de diversas soluções com a variação de temperatura. (a) e (b) Altable e Casanova, (c) Bras *et al.*, (d) Griesser, (e) Shahriar e Nehdi, (f) Golaszewki e Szwabowski.

Como já foi comentado, a bibliografia referente ao comportamento reológico da cal hidráulica natural é muito escassa, e ainda mais quando se reporta à influência da temperatura neste âmbito, quer com ou sem adjuvantes na sua composição. O que se pretende com a pesquisa efectuada é garantir uma base de comparação com o elemento mais disseminado da família dos ligantes hidráulicos, que é o cimento portland. O principal elemento associado ao par variação de temperatura – propriedades reológicas é a constituição do cimento e, como se verifica acima, depende por exemplo da percentagem de C_3A [32], de aditivos minerais e de adjuvantes na sua composição. Nos trabalhos consultados, um comportamento corrente é a diminuição da tensão de cedência até um ponto mínimo, que normalmente se situa nos 20°C, e depois um aumento progressivo desta com o aumento da temperatura, mas mesmo este comportamento não se pode generalizar para todos os ligantes hidráulicos, pelo que a importância da fase experimental neste trabalho se acentua ainda mais, com o objectivo de servir de base para uma melhor compreensão do comportamento reológico das pastas de cal hidráulica natural.

2.2.5. Influência do tempo na reologia – Tixotropia e hidratação

No que se refere à compreensão da influência do tempo nas propriedades reológicas, e ao fenômeno da tixotropia, apresenta-se aqui uma breve explicação. Neste âmbito, para além de compreender a tixotropia, pretende-se também conhecer de que forma o conhecimento da tixotropia pode ser utilizado no exercício prático das injeções de caldas.

As curvas de fluxo são obtidas quando a pasta ensaiada é sujeita a um gradiente de taxa de corte ao longo do tempo. O cimento vai sofrer um processo de desfloculação quando a tensão de corte aumenta e floculação quando esta diminui até ao estado estático, originando curvas de fluxo com um comportamento tixotrópico (vd. fig. 2.7 a), em que a tensão de corte final é inferior à inicial. Todavia, a forma dos ciclos muda sistematicamente com o tempo, de forma irreversível [7]. Na verdadeira definição do problema, é possível afirmar que existem dois processos a ocorrer. Um primeiro, tixotrópico e reversível, caracterizado pelo processo de reestruturação da suspensão, e um segundo irreversível devido ao processo de hidratação [68]. Sendo assim, no caso do material em estudo, o comportamento tende com o tempo a ser anti-tixotrópico com o aumento da viscosidade e da tensão de cedência, devido ao processo de hidratação (vd. fig. 2.7 b), até por fim deixar totalmente de se comportar como uma suspensão [7,68].

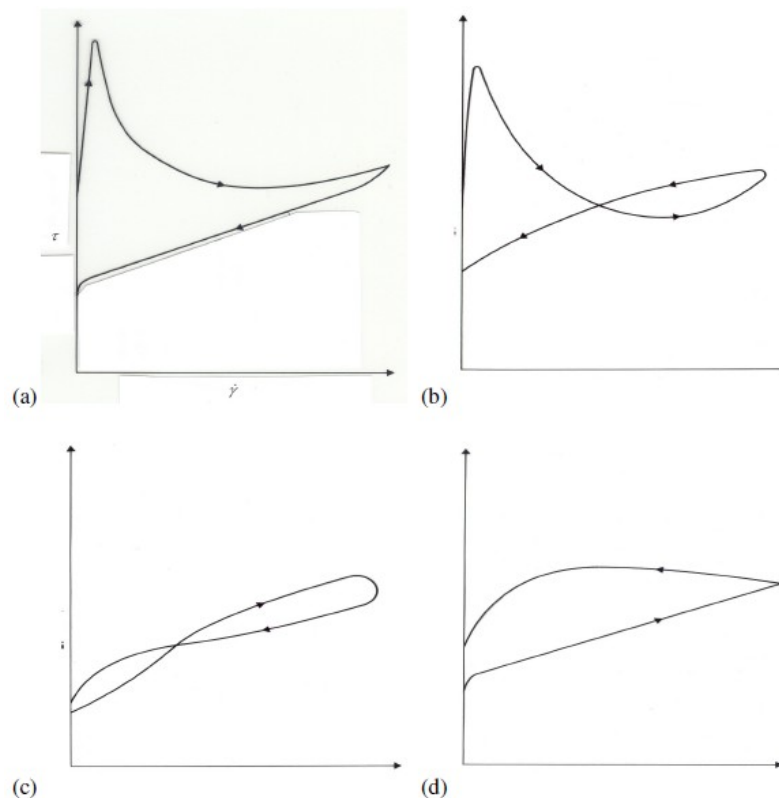


Figura 2.7 – Ciclos de fluxo obtidos em pastas de cimento ao longo do tempo, sendo (a) o mais recente e (d) obtida após cerca de 36min [7].

Segundo Banfill [7], diversos estudos foram realizados para explicar a competição entre os processos de floculação e desfloculação e em paralelo o processo de hidratação. Um dos mais notórios foi feito por K. Hattori e K. Izumi, em 1982, onde explicam o processo de floculação e definem uma fórmula para caracterizar a floculação, quer numa forma reversível, onde a energia necessária para desflocular está disponível, quer irreversível, quando a energia é insuficiente [7]. Uma das formas de identificar esta competição é recorrendo a um simples ensaio, sujeitando a amostra a uma taxa de corte constante

na qual a viscosidade decresce até a um mínimo, onde se mantém constante por um determinado período e depois começa a crescer, devido ao processo de hidratação [68].

Não existe qualquer norma para medir a tixotropia, sendo que os métodos disponíveis apresentam todos algumas desvantagens [46]. Segundo Barnes [10], o comportamento tixotrópico, incluindo a sua caracterização experimental e a descrição teórica, é uma dos grandes desafios na actualidade reológica.

Podem-se nomear três principais metodologias práticas para calcular a tixotropia.

A primeira consiste em executar ciclos de fluxo no reómetro. Esta metodologia é utilizada por Fernández-Altable e Casanova [25], Koehler [46], Koehler e Fowler [47] e Shahriar [77]. Implica a medição das áreas representadas na figura 2.8 e será explanado mais adiante.

Uma segunda abordagem para medir a tixotropia envolve a realização de testes *step-wise* (passo-a-passo). A taxa de corte é alterada de um valor constante para outro, em forma de degrau. O processo de floculação ou desfloculação é registado e determina-se o tempo até que o material entre em equilíbrio [46].

A terceira envolve a realização de testes onde é aplicada uma tensão ou deformação constante ao material inicialmente em repouso. A tixotropia é identificada pelo acréscimo do declive na curva deformação-tempo [10,46].

Como foi referido na definição de tixotropia, é possível quantificar o grau de tixotropia a partir das curvas de fluxo, definindo-se, assim, um novo parâmetro reológico para quantificar as propriedades do material em análise [63,86].

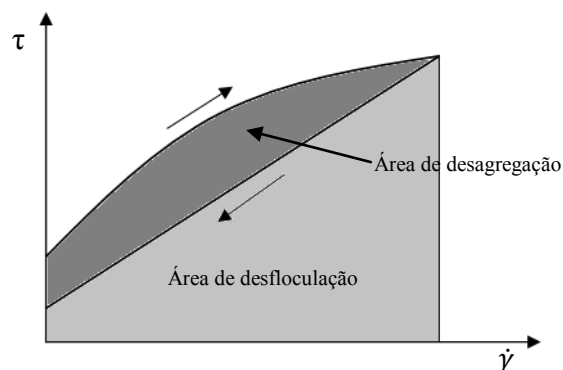


Figura 2.8 – Representação da curva de fluxo e medição da tixotropia.

Sendo assim, podem definir-se três áreas. A que se encontra por baixo da curva ascendente corresponde à área do processo de desfloculação, a área abaixo da linha descendente corresponde ao processo de floculação e a área entre as duas curvas é usada como indicador da energia necessária para desagregar a microestrutura do material, ou a diferença entre a floculação e desfloculação [63]. Ainda segundo Vikan *et al.* [86], a área localizada por baixo de uma curva de fluxo pode ser entendida como potência necessária para fazer fluir uma unidade de volume de material.

Voltando a interpretar a figura 2.7, agora do ponto de vista das áreas, conclui-se que o valor da área vai mudar com o tempo tal como as curvas de fluxo mudam. A tendência será, com o tempo, de diminuição da diferença entre a área de desfloculação e a área de floculação, até um ponto em que se dá a inflexão do comportamento: a área passa a ser negativa e o comportamento a ser nomeado por tixotropia negativa ou antitixotropia. Este fenómeno acaba por ser aquele que melhor caracteriza o comportamento irreversível das pastas de cal hidráulica ou outras pastas à base de ligantes hidráulicos.

Fernández-Altable e Casanova [25], na continuação do estudo referido em 2.3.4., analisam também o comportamento tixotrópico das suas misturas. Estes chegaram à conclusão que tanto o aumento da temperatura como da dosagem de superplastificante leva à diminuição da área integrada da tixotropia.

Shahriar [77] calculou a tixotropia de pastas de cimento Portland, para diferentes temperaturas e dosagens de superplastificante. A tixotropia diminui com o aumento da temperatura, tomando valores negativos mas muito próximos de zero, a 23°C. Para 45°C, já se regista uma tixotropia negativa muito grande.

Numa visão mais prática e objectiva, a tixotropia acaba por ser a medição do grau de formação da estrutura interna do material [25,46]. Em testes comparativos, pode até ser interpretada em termos do número e força das ligações, qualquer que seja a sua natureza, entre as partículas [25]. Quando o material está em repouso, essas ligações são formadas. Aquando a aplicação de uma taxa de corte, esta estrutura tixotrópica entra em colapso e é destruída, resultando numa baixa tensão de cedência dinâmica [47].

2.3. Adjuvantes

Pode definir-se adjuvantes como o material que, para além do ou dos ligantes hidráulicos, água e agregados, é adicionado durante ou imediatamente após a mistura [64]. Estes são adicionados em quantidades muito reduzidas, com o propósito de modificar as propriedades do sistema ligante-água e, eventualmente, agregado [7].

Com o aparecimento do betão produzido a uma escala industrial, nos finais do século XIX, introduziu-se a incorporação, no processo de moedura ou de preparação do cimento, de substâncias minerais como gesso ou cloreto de cálcio, com o fim de se obter presas mais estáveis. Já no início do século XX iniciou-se a comercialização dos primeiros adjuvantes hidrófugos, aceleradores de presa ou de efeito combinado hidrófugo/aceleradores de presa, no entanto a sua utilização era pouco racional, dando azo a experiências falhadas devido ao pouco conhecimento que se tinha destas substâncias. Só a partir de 1938 é que o emprego dos adjuvantes, de forma racional e em grande escala, conduziu à sua intensa utilização, como se verifica hoje em dia [21].

O interesse na pesquisa científica e aperfeiçoamento dos adjuvantes é evidenciado pelo número de patentes feitas para adjuvantes, reportando aos anos de 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991 e 1992 onde foram publicadas, respectivamente, em cada ano 44, 64, 99, 133, 242, 57, 53 e 149 patentes [64]. Em 1984, estimava-se que cerca de 80% do betão fabricado nos EUA continha pelo menos um adjuvante na sua composição [21].

Hoje em dia existe um vasto número de publicações científicas onde estão relatados os efeitos dos adjuvantes no betão, argamassas e pastas de cimento. Os estudos abrangem diversas áreas, desde o estudo da compatibilidade química, os mecanismos que regulam o funcionamento dos adjuvantes, até à sua influência nas propriedades do betão tanto no estado fresco como endurecido, entre muitos outros campos.

Sem o intuito de nos afastarmos do ponto central deste trabalho, é evidente que grande parte da bibliografia envolvendo os adjuvantes é relacionada também com o estudo destes produtos ligados ao betão ou pastas de cimento, sendo que a família do cimento portland ocupa uma grande área nestes estudos. Quando se pretende focalizar na problemática das cais hidráulicas, os estudos disponíveis são muito escassos, sendo que muitos dos existentes têm até origem em Portugal, como Seabra *et al.* [75] e Baltazar *et al.* [5].

De forma a compreender como são legalmente definidos os adjuvantes nos dias de hoje, pode-se recorrer à NP 934-2 [41]. Esta norma, referente aos adjuvantes para betão, argamassas e caldas de injeção, define adjuvantes para betão como os produtos incorporados durante a amassadura do betão, com uma dosagem não superior a 5% em massa da dosagem de cimento no 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% [41].

Resumidamente, os adjuvantes são utilizados, de um modo geral, com o propósito de modificar as propriedades dos betões, argamassas e pastas, como por exemplo [21,84]:

- Aumentar a fluidez/plasticidade, sem aumento da quantidade de água na mistura;
- Acelerar ou reduzir o tempo de presa;
- Acelerar ou reduzir a progressão do endurecimento;
- Diminuir a permeabilidade aos líquidos;
- Aumentar ou diminuir a resistência aos ciclos de congelação e descongelação;
- Aumentar a tensão de ruptura, sem alterar a quantidade de cimento.

A classificação dos adjuvantes é geralmente feita com base na sua actuação sobre as propriedades do sistema ligante-água-agregado. No entanto, a sua classificação encontra algumas objecções, pois muitos dos adjuvantes actuam simultaneamente em diversas dessas características, pelo que é necessário atribuir-lhes uma função principal. Assim, podem-se classificar como [21,84]:

- Plastificantes ou superplastificantes;
- Aceleradores ou retardadores de presa;
- Aceleradores de endurecimento;
- Hidrófugos;
- Introdutores de ar, etc.

Segundo Ramachandran *et al.* [65], os adjuvantes ainda podem ser agrupados em quatro grupos, como é apresentado no quadro seguinte.

Quadro 2.6 – Grupos de Adjuvantes [65].

Nome do Grupo	Descrição	Exemplos
Adjuvantes químicos	São geralmente solúveis em água, e adicionados para controlar a presa do <i>grout</i> , argamassa ou betão fresco, reduzindo a necessidade de água no sistema. Neste grupo estão incluídos os aceleradores de presa, redutores de água, superplastificantes e retardadores de presa. Os aceleradores de presa podem conter cloreto de cálcio, hidróxidos alcalinos, formiato de cálcio e nitratos de cálcio.	Exemplos de retardadores são os ácidos lignosulfonatos de Na, Ca e NH ₄ , ácido carboxílico ou derivados dos hidratos de carbono.
Agentes introdutores de ar	São utilizados para aumentar a durabilidade do sistema.	Neste grupo estão incluídas as resinas de vinsol, detergentes sintéticos.
Adjuvantes diversos	Outros para além dos descritos acima e que são conhecidos por conferir certos benefícios ao desempenho do cimento.	Látex, inibidores de corrosão, agregados de teor alcalino e pigmentos.

Neste trabalho vai-se dar enfoque unicamente aos superplastificantes, mais especificamente aos superplastificantes à base de policarboxilatos. Este tipo de adjuvante faz parte de um grupo em que uma das suas características é a propriedade de alterar o comportamento reológico das pastas.

2.3.1. Superplastificantes

Os primeiros plastificantes tinham como base os Linhosulfonatos, um subproduto da indústria do papel, retirada aquando a extracção da celulose. Com o avanço da indústria química, foram introduzidos nos anos 60 no Japão e posteriormente na Alemanha, em 1974, os primeiros superplastificantes com base em sulfonatos de melanina e naftaleno, obtidos através de técnicas de polimerização [21,65,67]. Ainda no Japão, na década de 80, foram desenvolvidos os primeiros superplastificantes à base de policarboxilatos, sintetizados a partir de produtos petroquímicos, muito mais eficientes que os anteriores, mas só a partir de 2003, segundo dados do mercado Japonês, é que o seu uso se tornou preponderante relativamente aos polímeros convencionais em consequência do seu

aperfeiçoamento [37]. Os superplastificantes podem também ser designados por fortes redutores de água, como no inglês “high-range water reducers” [78,25].

Pode-se afirmar, segundo Collepari [18], que nos últimos 30 anos um dos maiores desenvolvimentos na área do cimento foi o uso dos superplastificantes. Os superplastificantes beneficiam de uma maior relevância relativamente aos outros adjuvantes químicos devido à sua capacidade de melhorar as propriedades do cimento em diversos campos.

De acordo com a norma NP EN 934-2 [41], os superplastificantes são adjuvantes que, sem modificar a sua consistência, permitem reduzir fortemente a dosagem de água dum dado betão, ou sem modificar a dosagem de água, aumentar consideravelmente o abaixamento ou espalhamento, ou produzir os dois efeitos simultaneamente [41].

Para melhor compreender os superplastificantes, é necessário perceber qual é o seu principal objectivo e os seus efeitos no sistema água-ligante-agregados. Sendo assim, pode dizer-se que o principal objectivo dos superplastificantes é desflocular a pasta de cimento ou cal hidráulica e aumentar a quantidade de água livre na mistura. Aquando uma melhoria do comportamento reológico da pasta, como consequência directa da adição do superplastificante, pode-se ainda obter dois outros resultados: em primeiro lugar, o aumento da resistência e durabilidade com a redução da quantidade de água na mistura (razão água/ligante), preservando a trabalhabilidade pretendida, e um segundo, no qual se mantém a quantidade de água na mistura, e modificando-se a trabalhabilidade com a adição do superplastificante [31]. Segundo Collepari [17], ainda existe um terceiro propósito para a adição de superplastificante, que é a redução da quantidade de água e cimento para uma dada trabalhabilidade de forma a obter uma diminuição da fissuração e retracção devido ao calor de hidratação. É possível simplificar os efeitos do superplastificante, adaptando um esquema a partir de Collepari [17], como ilustrado na figura 2.9.

A utilização de superplastificantes na elaboração de pastas, argamassas ou betões pode ser extremamente atractiva para os engenheiros, permitindo excelentes melhorias na trabalhabilidade, com abaixamentos de 150 a 200 mm, no ensaio do cone de Abrahms, comparativamente aos 50 a 70 mm obtidos com a utilização unicamente de plastificantes [17]. De igual forma, é possível reduzir a quantidade de água necessária para uma dada trabalhabilidade em 20-30%, segundo Collepari [17], e entre 30-35%, conforme Banfill [7].

Para além dos valores referidos acima, pode reduzir-se ainda mais a quantidade de água no sistema, usando maiores dosagens de superplastificante. No entanto, o aumento na dosagem pode resultar em efeitos adversos na presa, no aumento do volume de vazios e afectar a boa resistência do produto final [17]. Dessa forma, é necessário compreender qual a quantidade de superplastificante a usar, traduzindo-se na optimização da dosagem de superplastificante. A dosagem óptima⁶ pode depender muito do tipo de ligante utilizado e da constituição deste [31,32]. De uma forma genérica, Collepari [17] afirma que a dosagem óptima de superplastificante no betão ronda os 1-2% da massa de ligante. Não obstante, existe uma extensa documentação científica onde se obtém a mais variada gama de valores, mas nunca superiores a 3%. No caso de Greisser [32], a dosagem ideal encontra-se entre os 0,2-0,4% da massa de ligante; em Golaszewski [31], a dosagem óptima encontra-se entre os 2,5-3% para diversos tipos de cimento.

⁶ Dosagem óptima de superplastificante - dosagem a partir da qual não são perceptíveis ganhos evidentes na fluidez das pastas [67].

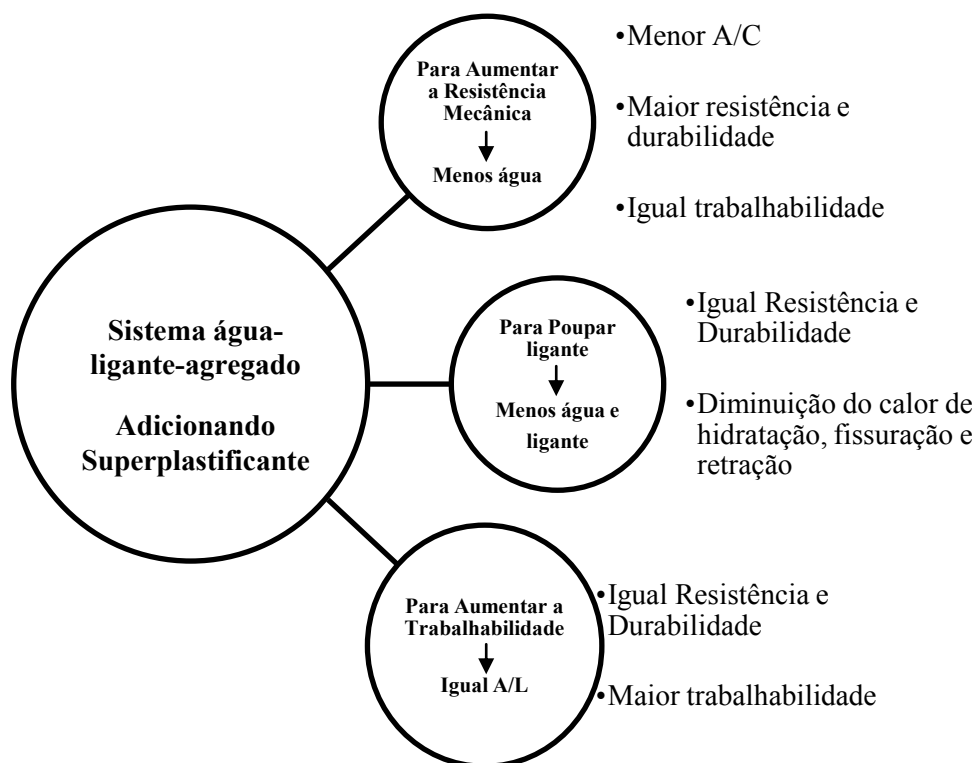


Figura 2.9 – Efeito do plastificante ou superplastificante nas propriedades do sistema água-ligante-agregado. Adaptado de [17].

A tensão de cedência e, em menor extensão, a viscosidade plástica, diminuem com o aumento da concentração de superplastificante, sendo que acima de uma concentração crítica, em termos reológicos, o comportamento das pastas é essencialmente de um fluido newtoniano. Assim, com o uso de superplastificantes consegue-se tensões de cedência muito baixas devido à dispersão das partículas [7].

Conclui-se que a aplicação de superplastificantes permite uma melhor trabalhabilidade e, em consequência, a colocação do betão, pasta ou argamassa em locais mais difíceis que necessitem de bombagem ou injeção [7,84], sendo que a eficiência relativamente à sua aplicação vai depender da boa aplicação do superplastificante. Assim, resumidamente, podem-se agrupar os factores que influenciam a sua boa aplicação em três grupos [31]:

- Características dos ligantes, superplastificantes e aditivos minerais do sistema;
- Proporções de mistura;
- Método e condições de preparação da pasta, argamassa ou betão.

2.3.2. Composição e classificação dos superplastificantes

Os superplastificantes são agentes tensoactivos, ou seja, contêm propriedades físico-químicas capazes de modificarem a tensão superficial do elemento solvente, neste caso a água, uma vez que possuem uma elevada actividade superficial, induzida por grupos hidrófilos e hidrófobos existentes na sua composição [21,67]. Os grupos funcionais que permitem a dissolução da substância tensoactiva na água, pela sua afinidade a superfícies polares, são maioritariamente os grupos carboxílico (COO^-), sulfonato (SO_3^-), hidroxilo (OH) e fosfonato (PO_3^-) [43,19,67].

Segundo diversos autores, os superplastificantes podem ser organizados em três categorias, dependendo do seu composto químico base [85,4,32,43]:

- Linhossulfonatos modificados (“modified lignosulfonates”, MLS, em inglês);
- Policondensados de melamina formaldeído sulfonatado (“sulphonated melamine formaldeyde condensates”, SMF), também designados por sulfonatos polimelaminas (“polymelamine sulfonates”, PMS). Policondensados de naftaleno formaldeído sulfonatado (“sulphonate naphthalene formaldehyde condensates”, SNF) também designados por sulfonatos polinaftalenos (“polynaphthalene sulfonates”, PNS);
- Superplastificantes de nova geração, derivados dos poliacrilatos (acrílicos, metaacrilatos e ácidos maleicos), tais como os policarboxilatos (PCs); Copolímeros, como os copolímeros de ácido acrílico carboxílico com éster acrílico (CAE); Poliacrilatos reticulados (reticulado de polímero acrílico – CLAP) e por último Ésteres poliacrílicos (PAEs)

Estes ainda podem ser ordenados pelo período em que surgiram no mercado, estando organizados em três gerações. Os linhossulfonatos (LS) pertencem à primeira geração e são considerados plastificantes, os linhossulfonatos modificados (MLS), os condensados de sulfonato de melanina e formaldeído (SMF) e o condensado de naftalenos formaldeído sulfonatado (SNF) constituem a segunda geração. Por último, os superplastificantes da terceira geração, também designados por superplastificantes de nova geração, englobam os polímeros poliacrilatos [84,67].

Os linhossulfonatos modificados (MLS), na figura 2.10, derivam do plastificante à base de linhossulfonatos. Estes são um subproduto orgânico da indústria do papel, baseado em macromoléculas sulfonatadas. Para se obter o linhossulfonato modificado a partir do linhossulfonato, são necessários vários processos de fraccionamento das macromoléculas por ultrafiltração ou modificação química dos grupos funcionais, com o objectivo de reduzir os açúcares no seu conteúdo, aumentando através do fraccionamento a eficiência do efeito dispersante e reduzindo o seu efeito retardador [85,67].

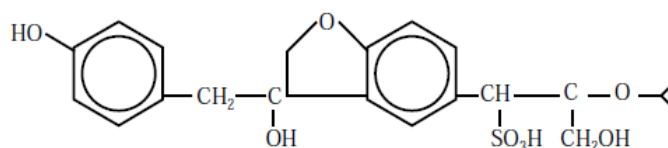


Figura 2.10 – Unidade molecular do linhossulfonato modificado [67].

Nas últimas três décadas, segundo Collepardi e Valente [19], tanto os policondensados de melamina formaldeído sulfonatado (SMF), como os policondensados de naftaleno formaldeído sulfonatado (SNF), foram os principais ingredientes dos superplastificantes sintéticos. Os superplastificantes à base de SMF e SNF são polímeros baseados numa unidade constituída por moléculas sulfonatadas (moléculas de melanina ou naftaleno sulfonatado, respectivamente) que é repetida várias vezes, o que não permite uma variação molecular da estrutura [19]. Estes grupos repetidos diversas vezes (repetidos “n” vezes como indicado na fig. 2.11) formam uma camada com carga negativa em redor das partículas do ligante, através da absorção destes polímeros, devido à presença de SO_3^- na superfície do ligante, contribuindo assim para o efeito de dispersão do ligante na água [17,67]. As propriedades do SNF e SMF estão relacionadas com o processo de polimerização destes elementos. Se o grau de polimerização for baixo, o produto tende a diminuir a tensão superficial na água e promove a entrada de bolhas de ar, se o grau de polimerização for alto, deixa de afectar a tensão superficial na água e aumenta as suas propriedades desfloculantes/dispersoras.

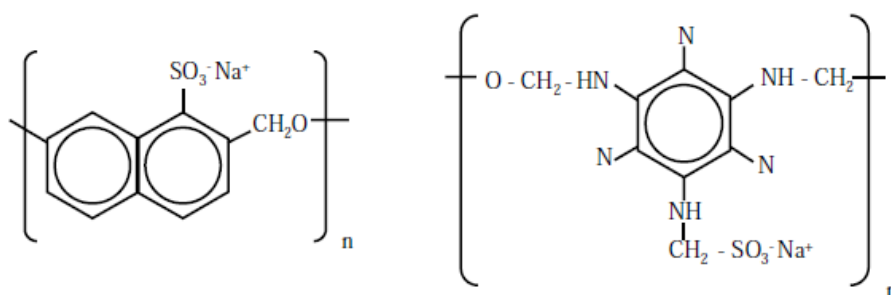


Figura 2.11 – Moléculas de SNF e SMF, respectivamente [67].

Os superplastificantes da família dos polímeros policarboxilatos (PC), também denominados como éteres de policarboxilato (PCE, do inglês “polycarboxylate ethers”) ou ainda “comb-type superplasticizers”, em inglês, são constituídos por uma cadeia principal de átomos de carbono com a inserção de cadeias ou grupos laterais de ácido carboxílico e poliéter. Este tipo de polímero é essencialmente um ácido poliacrílico, em que os grupos do ácido carboxílico reagem com os óxido de polipropileno ou polietileno para dar origem à estrutura do PC (“comb-like structure”) [7].

A massa molecular deste tipo de superplastificante pode variar grandemente, entre os 1.400 a 88.000 g/mol [32,83], sendo possível alterar detalhes durante o processo de polimerização permitindo variar o comprimento da cadeia principal (alterar a massa molecular), o rácio entre os grupos de ácido carboxílico e grupos à base de éteres (alterar a proporção aniônica/não-iônica) e ainda o comprimento dos grupos laterais (alterar a espessura da camada absorvente) [7]. A parte aniônica, correspondente aos ácidos carboxílicos, é absorvida pelas moléculas do ligante, providenciando a repulsão electrostática, enquanto a parte não iônica, os grupos éteres, não é absorvida e fica livre na solução. No entanto, quando duas partículas do ligante envoltas pelo polímero se aproximam, a redução da entropia resultante da mistura entre as partes livres (grupos de éter) faz com que este processo seja termodinamicamente desfavorável, sendo assim as partículas repelem-se, dando origem à repulsão estérica [7,62].

Através deste mecanismo, os superplastificantes à base de policarboxilatos experienciam uma força de dispersão muito superior comparando com os policondensados [51], permitindo reduzir a água na mistura em 40% [62].

Tanto os trabalhos de Banfill [7] como o de Puertas *et al.* [62] apresentam a estrutura química dos superplastificantes à base de policarboxilatos na sua forma mais generalizada. No caso de Banfill [7], este apresenta um PC constituído por cadeias laterais de óxido de polietileno (PEO) e numa forma esquemática (vd. fig. 2.12a). No caso de Puertas *et al.* [62], estes apresentam uma forma química genérica para os superplastificantes de policarboxilatos (vd. fig. 2.12b).

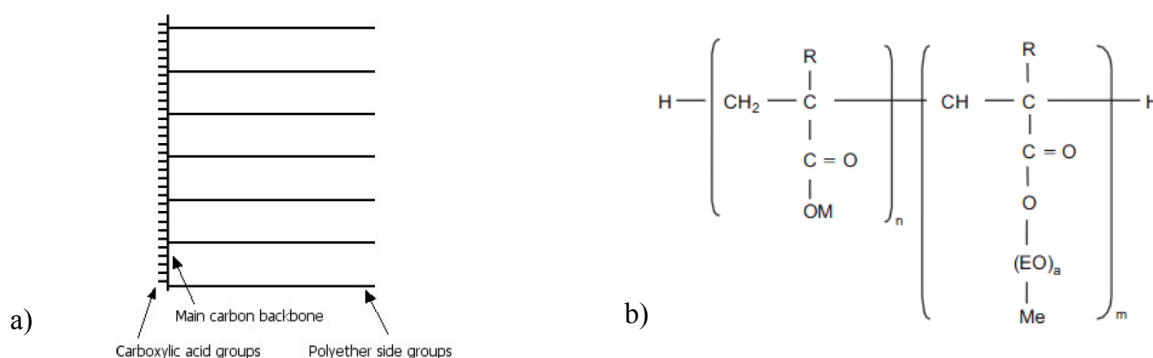


Figura 2.12 – Formas genéricas da estrutura química das moléculas de policarboxilato. Legenda: M-metal, Me-metil (CH₂), EO-Oxido de etileno, R-Me,H [7,62].

Por causa da facilidade em modificar os parâmetros, ou adaptar a estrutura molecular dos superplastificantes à base de policarboxilatos, pode moldar-se os policarboxilatos para diversos propósitos [51,91] como, por exemplo, de forma a proporcionar a retenção do abaixamento ao longo do tempo (>2h) ou a possibilitar misturas com razão água/ligante muito baixas ($A/L < 0,25$). Consequentemente, uma grande diversidade de superplastificantes estão disponíveis no mercado [51]. Desses, enumeram-se alguns:

- PCEs do tipo MPEG (vd. fig. 2.13), feitos a partir de éster etilenoglicol metacrilato (MPEG-MA), por copolimerização dos radicais livre em solução aquosas ou por reacções de esterificação/transesterificação⁷.
- PCEs do tipo APEG (vd. fig. 2.13), feitos a partir de α -alilo- ω -metoxilo (APEG) e anidrido maleico, como monómeros chave via copolimerização dos radicais tanto em solução pastosa ou aquosa. Esta solução permite modificar facilmente o comportamento de absorção.
- PCEs do tipo VPEG, baseado em éteres de vinil, que é copolimerizado a baixas temperaturas (30°C).
- PCEs do tipo IPEG (por vezes referido como TPEG), feitos a partir de macromonómeros de etilenoglicol por copolimerização com ácidos acrílicos. Este tipo de PCE é muito popular devido à facilidade de preparação e à diversidade dos ingredientes base e, igualmente, pela sua elevada eficácia.
- PCE do tipo HPEG utilizam como macromonómeros α -metaalilo- ω -metoxilo ou éter ω -etilenoglicol.
- PCE do tipo XPEG apresenta alguma reticulação polimérica (“crosslinked”, em inglês) monómeros que possuem dois elos de ligação (diesters) ou diols.
- PCEs do tipo PAAM: estes PCEs zwitteriônicos, ou ião do tipo dipolar, contêm cadeias laterais de poliamidoamina (do inglês, polyamidoamine – PAAM) e segmentos de PEO; estas características estruturais distinguem os PAAM dos restantes PCEs que contêm exclusivamente cadeias laterais de PEO/PPO. Os PCEs do tipo PAAM são capazes de fluidificar pastas de cimento com razão A/L inferiores a 0,12. A única desvantagem é o elevado custo de produção.

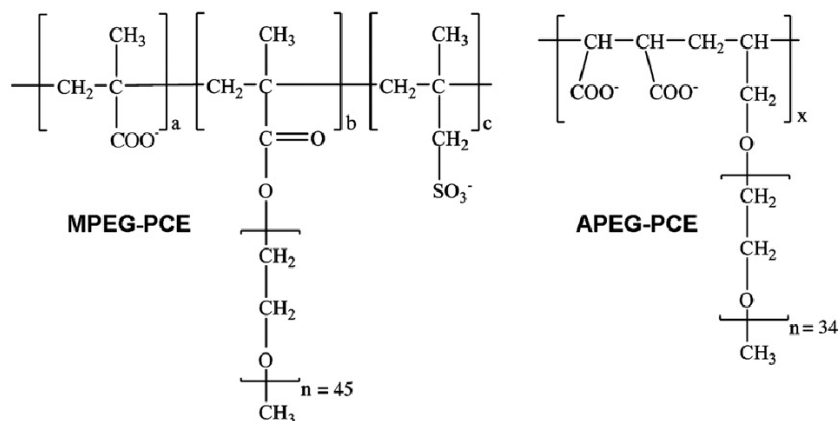


Figura 2.13 – Composição química dos PCE [51].

Embora exista uma grande diversidade de superplastificantes à base de policarboxilatos, todos eles têm um elemento estrutural em comum, o óxido de polietileno (PEO) $[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})]$ nos grupos laterais

⁷ Esterificação: reacção química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água. Essa reacção, à temperatura ambiente, é lenta, no entanto os reagentes podem ser aquecidos na presença de um ácido mineral para acelerar o processo. Este ácido catalisa tanto a reacção directa (esterificação) como a reacção inversa (hidrólise do éster).

Transesterificação: reacção química entre um éster (RCOOR') e um álcool ($\text{R}'\text{OH}$) da qual resulta um novo éster (RCOOR'') e um álcool ($\text{R}'\text{OH}$).

[51,91]. Esta informação é igualmente suportada pelos estudos de Schröfl *et al.* [74], Puertas *et al.* [62], Sakai *et al.* [71] e Yoshioka *et al.* [93]. O PEO também está presente no PCE do tipo PAAM como medida de redução de custos [51].

As diferentes formulações ou constituições dos superplastificantes à base de policarboxilatos podem influenciar de várias formas a sua eficiência e comportamento.

Ao contrário de estudos mais antigos, segundo Golaszewski [31] e Azevedo [4], em que se afirmava que o aumento da capacidade fluidificante advinha de uma maior massa molecular, no caso dos superplastificantes à base de policarboxilatos veio a provar-se, segundo Janowska-Renkas [43], Golaszewski [31], Plank e Sachsenhauser [61], Winnefeld *et al.* [87], Sakai *et al.* [71], Yamada *et al.* [91], que o seu forte efeito fluidificante não advém unicamente do aumento da massa molecular, mas também da organização estrutural do polímeros como, por exemplo, a dimensão das cadeias laterais e a densidade de ramos.

Segundo Janowska-Renkas [43], Winnefeld *et al.* [87], Sakai *et al.* [71] e Yamada *et al.* [91], é possível obter uma superior trabalhabilidade com a presença de cadeias laterais de PEO longas, e de acordo com Winnefeld *et al.* [87] e Sakai *et al.* [71] a melhor trabalhabilidade também vai depender da redução da densidade de cadeias laterais de PEO. Ou seja, optimiza-se a sua eficiência, construindo um polímero com longas cadeias de PEO, mas com reduzida densidade.

Para Janowska-Renkas [43], Plank e Sachsenhauser [61], Zingg *et al.* [96], Hanehara e Yamada [37], Winnefeld *et al.* [87], Sakai *et al.* [71] e Yamada *et al.* [91], um dos mecanismos fundamentais para o funcionamento dos PC é a absorção. A absorção será mais eficiente se se tiver um maior número de grupos carboxílicos livres e maior densidade de carga e massa molecular. Por outro lado, será mais eficiente se com um menor comprimento das cadeias laterais e uma menor densidade das cadeias laterais.

Todos estes efeitos são sumarizados no quadro 2.7, elaborado a partir de Janowska-Renkas [43], Plank e Sachsenhauser [61], Zingg *et al.* [96], Winnefeld *et al.* [87], Sakai *et al.* [71], Yamada *et al.* [91].

Quadro 2.7 – Resumo do efeito da estrutura química nas propriedades dos superplastificantes à base de policarboxilato.

	Maior fluidez	Maior retenção do efeito dispersor	Melhor absorção	Retardar hidratação
Cadeia lateral	+ longa	menor	menor	menor
Densidade de cadeias laterais	menor	maior	menor	menor
Grau de polimerização da cadeia central	menor	menor	---	não afecta
Massa molecular	maior	---	maior	maior
Densidade de Carga	maior	---	maior	maior

Para os produtos disponíveis no mercado, a indústria química tem que chegar a um compromisso, pois as alterações na constituição química tanto podem pesar de forma positiva ou negativa, conforme a perspectiva. Como exemplo, tem-se o caso das cadeias laterais, em que, quanto menor for o seu comprimento mais se fomenta a adsorção do superplastificante por parte das partículas do ligante, mas ao reduzir o seu comprimento, vai-se prejudicar o efeito dispersor estérico, característico dos superplastificantes da nova geração. Segundo Janowska-Renkas [43] e Sakai *et al.* [71], estas proporções podem ser ajustadas, optimizando assim o seu poder dispersor, reduzindo o comprimento

da cadeia central (grau de polimerização) e aumentado o das cadeias laterais. Winnefeld *et al.* [87] acrescenta que, quando se pretenda preparar uma mistura onde se dê prioridade à trabalhabilidade e à minimização do efeito retardador da hidratação, deve-se optar por um polímero com uma reduzida densidade de cadeias laterais, para se obter uma boa trabalhabilidade, e o uso de cadeias laterais longas, para evitar a retardação, corroborado por Yamada *et al.* [91], e otimizar a distribuição da massa molecular do polímero.

Pode então concluir-se que os superplastificantes à base de policarboxilato podem ser feitos à medida, dependendo do efeito que se queira induzir na pasta, argamassa ou betão a utilizar.

2.3.2. Mecanismos de acção dos superplastificantes

Neste ponto referem-se as interacções físicas que ocorrem entre o superplastificante e as partículas do ligante. Primeiro é feita uma abordagem na perspectiva física às interacções que ocorrem entre as partículas pequenas, e depois focam-se as interacções físicas já envolvendo o superplastificante e as partículas do ligante, nomeadamente os mecanismos de repulsão. Num capítulo a seguir serão ainda abordadas as interacções químicas entre estes.

2.3.2.1. Forças que afectam as partículas pequenas

A dimensão das partículas da maior parte dos ligantes hidráulicos pode variar entre 1µm até vários centímetros [32]. A estabilidade da suspensão água-partículas é controlada por várias forças como a força gravitacional, forças capilares, forças electroestáticas e coloidais, sendo que na maioria estas vão depender da dimensão das partículas que compõem a suspensão [32]. A distância entre duas partículas coloidais depende da interacção potencial (F_{tot}) que corresponde à soma das forças atractivas (van der Waals) e das forças repulsivas (ex: electroestáticas). Todas as partículas coloidais têm carga positiva ou negativa, sendo que no somatório a suspensão terá que ter carga nula. Dependendo da carga das partículas, a suspensão, constituída pelo sistema água-ligante-agregados, poderá estar num estado floculado ou disperso/desfloculado [32].

De forma a compreender a interacção entre as partículas do/s ligantes e aditivos minerais (substâncias minerais em pó) quando estas se encontram numa solução com água, e posteriormente também com a adição de adjuvantes, recorre-se à teoria DLVO. A teoria DLVO é uma teoria clássica e quantitativa que explica a ligação entre o potencial de superfície e a estabilidade dos sistemas liofóbicos (partículas suspensas num líquido com o qual têm baixa afinidade, como gotas de óleo na água), no entanto esta teoria deve ser utilizada com precaução, pois os ligantes hidráulicos têm uma elevada afinidade à água [85,84].

Resumindo, de acordo com a teoria DLVO, as forças actuantes são divididas em forças London-van der Waals (F_{vdw}), forças electroestáticas (F_{re}) e forças repulsivas estéricas (F_{rs}), como representado na seguinte equação [85,32,84]:

$$F_{tot} = F_{vdw} + F_{re} + F_{rs} \quad (2.9)$$

Segundo Hanehara e Yamada [37], as forças van der Waals (F_{vdw}) são as responsáveis por flocular o sistema água-ligante-agregado. No entanto, na presença de superplastificantes as forças de van der Waals podem ser desprezadas, pois a sua zona de acção estende-se unicamente até 1nm da superfície da partícula com uma força atractiva muito reduzida, rondando os 0,5nN, sendo negligenciável comparando com as forças repulsivas electroestática que ronda os 10nN (com $\zeta = -20mV$) [71,83]

A parcela F_{el} , correspondente às forças electroestáticas, pode ser explicada pelo modelo de Stern ou pela teoria da camada dupla difusa (vd. fig. 2.14) [32]. Uma superfície carregada irá influenciar a

distribuição de iões, que estão próximos, num meio polar, originando um campo electrostático e um efeito de mistura resultante da movimentação térmica dos iões [84]. Neste modelo, o campo que envolve a partícula é composto por duas camadas, a camada Stern ou *camada fixa* e a camada Gouy-Chapman ou *camada difusa* [21,32]. A camada fixa corresponde à zona que rodeia a partícula, e é constituída por iões de carga oposta à partícula [32]. A seguir à camada fixa, existe a camada difusa. Esta é composta por iões com carga oposta à primeira camada. Quando é adicionado um produto tensoactivo (superplastificante), a segunda camada passa a ser constituída pelos iões libertados pelas moléculas do tensoactivo. Como as forças de atracção da primeira camada vão diminuindo de intensidade ao afastar-se do interior da partícula, a concentração de iões também vai diminuindo, daí advém a designação de *camada difusa* [21]. Ainda entre estas duas camadas, a fixa e a difusa, existe uma interface denominada por *superfície de corte* [32].

Como a partícula de cimento ganha um potencial eléctrico, originando a reorientação dos dipolos que constituem as moléculas de água à roda das partículas impedindo a sua aproximação. Cria-se então uma repulsão electrostática entre as partículas. É possível assim identificar a diferença de potencial entre a superfície de corte e um ponto qualquer da solução, diferença de potencial que se chama *potencial electrocinético* ou *potencial zeta* ζ [21,32]. O potencial zeta é um parâmetro muito importante que permite controlar e prever a estabilidade do sistema água-ligante [32].

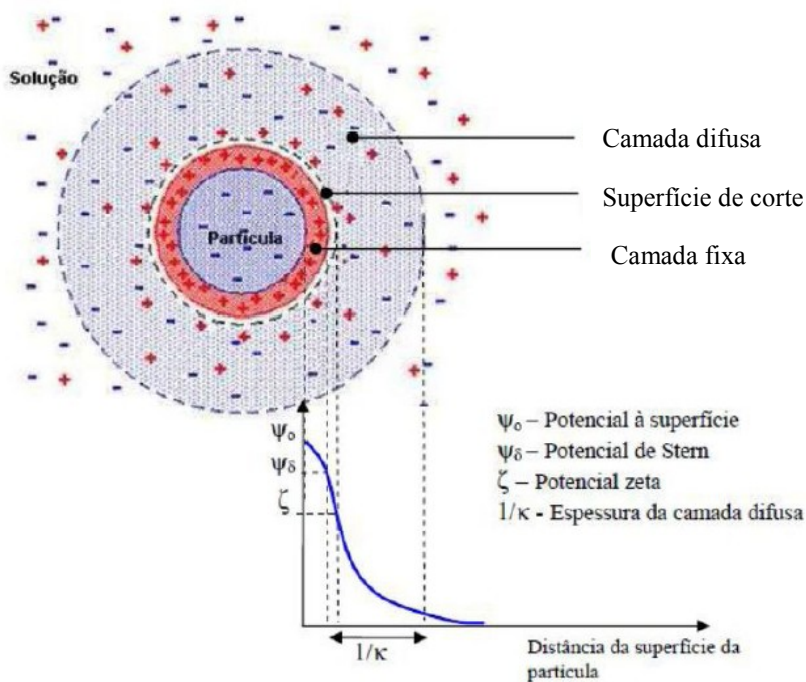


Figura 2.14 – Esquema do modelo de Stern [84].

No entanto, segundo Sakai *et al.* [71] e Uchikawa *et al.* [83], a teoria DLVO, que é boa a explicar o comportamento dos superplastificantes do tipo SNF, SMF e MLS, pois o seu principal mecanismo de repulsão é o electrostático, apresentando valores do potencial zeta de cerca de -20 mV, no caso dos superplastificantes à base de policarboxilatos tem algumas falhas. De facto, esta teoria baseia-se em forças electrostáticas, e o efeito repulsor electrostático dos PC é reduzido, rondando os -0,3 a -5 mV, e nem sempre o PC com maior potencial zeta é aquele que tem o maior efeito dispersor, sendo necessário considerar outros efeitos. Assim, aparece a parcela correspondente à força repulsora estérica (F_{rs}).

2.3.2.2. Absorção do superplastificante por parte das partículas de ligante / Mecanismo de absorção

Após o início da hidratação do ligante hidráulico, os grupos funcionais com carga negativa (ex. COO^- , SO_3^- , OH^-) unem-se à superfície com carga positiva das partículas do ligante [32,43], nomeadamente, formando ligações com os iões de Ca^{2+} [17,37,71].

Na teoria básica assume-se que a superfície das fases silicatos (C_3S , CSH) e CH têm carga negativa, enquanto as superfícies dos aluminatos (C_3A , ettringite ou aluminato de cálcio trissulfato, monossulfato) estão positivamente carregadas. Infelizmente as medições do potencial zeta para estas fases apresentam um puzzle mais complexo, onde estão presentes inversões de carga na camada Stern, dependendo do ambiente químico das soluções. Os superplastificantes não são capazes de ser absorvidos por superfícies com carga negativa, como é o caso dos silicatos, porém, estes minerais vão sofrer uma inversão de carga na zona da camada Stern e na camada difusa devido à elevada concentração de iões Ca^{2+} (vd. fig. 2.15) presentes nas soluções porosas do ligante [97]. Com a adição do superplastificante, provavelmente este é preferencialmente absorvido pelas partículas de C_3A e C_4AF e os seus produtos de hidratação, e só depois pelo C_3S , CSH e portlandite [32,96,97].

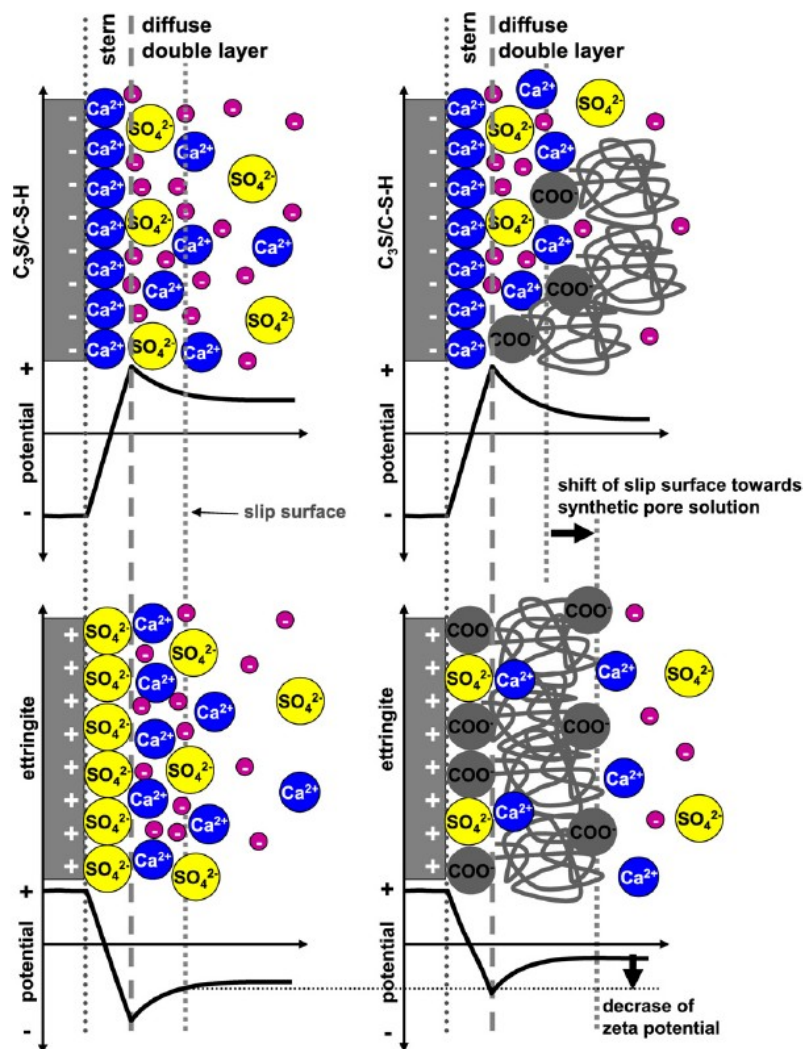


Figura 2.15 – Esquema ilustrando o modelo de interface entre $\text{C}_3\text{S}/\text{CSH}$ (cima), ettringite (baixo) sem a adição de policarboxilato (esquerda) e com a adição (coluna da direita) [97].

Os pequenos círculos com carga negativa representam os iões OH⁻, sendo que a dimensão dos círculos é meramente esquemática. Os grupos carboxílicos (COO⁻) do superplastificante são absorvidos ao nível do plano de corte no caso dos silicatos, enquanto na enttrigite é absorvido directamente na superfície [97]. Note-se que esta figura ilustra igualmente a competição entre o superplastificante e os iões Sulfato (SO₄²⁻), tema que é abordado no ponto 2.3.3.1.

Como se poderá ver mais à frente, o mecanismo de absorção também estará dependente de outros elementos, nomeadamente das características químicas e físicas do ligante (superfície específica, sulfatos, C₃A). Hanehara e Yamada [37] apresentam um diagrama que ilustra muito bem o modelo de funcionamento do superplastificante do tipo PNS (vd. fig. 2.16). Neste modelo apresenta-se esquematicamente a absorção competitiva entre os iões sulfato e o PNS nas partículas do cimento e a influência da superfície específica.

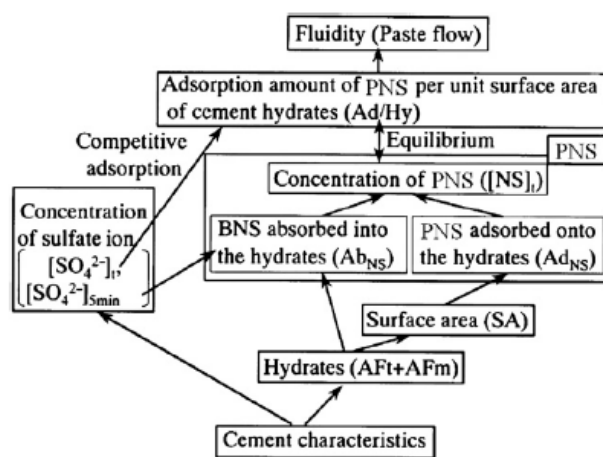


Figura 2.16 – Modelação do funcionamento do PNS [37].

2.3.2.3. Repulsão Electroestática

As moléculas do superplastificante são absorvidas pela superfície das partículas do ligante, em conjunto com iões dissolvidos na solução, na camada Stern ou junto ao plano de corte [67,97]. Como já foi explanado no ponto 2.3.2.1, com a explicação da teoria DLVO e do potencial zeta pode-se calcular a força repulsiva electroestática. Resumindo, quando partículas com carga negativa se aproximam uma da outra, a ocorrência da repulsão electroestática impede-as de se ligarem e de formarem aglomerados [85].

2.3.2.4. Repulsão estérica

A força repulsiva estérica é considerada uma das mais importantes forças que contribuem para a fluidificação do sistema água-ligante. O seu valor pode ser calculado subtraindo a força repulsiva electroestática convertida em potencial zeta à força actuante entre as superfícies das partículas do ligante no sistema. Sendo que não existe força estérica no sistema sem a adição de superplastificante, a força repulsiva electroestática convertida em potencial zeta deverá ser igual à força repulsiva medida com a AFM⁸ [83].

A força repulsiva estérica contribui maioritariamente para a dispersão das partículas do ligante e os seus produtos da hidratação, isto com a adição de superplastificantes do tipo policarboxilato

⁸ “Atomic force microscopy” [32].

(composto por ácidos acrílicos e ésteres de ácidos acrílicos), pois como já foi referido anteriormente, estes possuem ramos laterais, maioritariamente constituídos por óxido de etileno que contribuem para o efeito estérico [83]. Como mencionado, a redução da entropia resultante da mistura entre as partes livres (ramos constituídos por grupos de éter ou óxido de etileno) faz com que este processo seja termodinamicamente desfavorável, sendo assim as partículas repelem-se, dando origem à repulsão estérica [7,62].

2.3.3. Influência das características do ligante no desempenho do superplastificante

A interacção do ponto de vista químico tem uma grande importância no estudo do comportamento dos sistemas água-ligante com adjuvantes na sua composição. No caso da presença de superplastificantes ainda é mais relevante conhecer as interacções durante o processo de hidratação, principalmente no período inicial, no qual poderá estar em jogo o comportamento reológico da pasta e o bom desempenho do superplastificante.

2.3.3.1. Presença de Sulfatos

Segundo Sakai *et al.* [71], os sulfatos alcalinos e sulfatos de cálcio desempenham funções importantes nos ligantes, no entanto, segundo Golaszewski [31], Sakai *et al.* [71], o aumento dos sulfatos alcalinos e dos sulfatos de cálcio é prejudicial para a eficiência dos superplastificantes, reduzindo o efeito repulsor estérico, por aumentarem a concentração de iões de sulfato na concentração e por acelerarem o fornecimento destes iões à solução, respectivamente. Os iões sulfato (SO_4^{2-}) são responsáveis por diminuir o efeito estérico, estes reagem com cadeias laterais mudando a sua configuração [31], diminuem o comprimento da cadeia principal e reduzem a absorção do superplastificante por parte do ligante [71]. A redução da absorção do superplastificante por parte do ligante é explicada pelo mecanismo da competição da absorção entre os sulfatos e os superplastificante, como explicado no ponto 2.3.2.2. É possível afirmar, segundo Hanehara e Yamada [36], que 80% da variação da fluidez de uma pasta de cimento, preparada com a adição de SP do tipo policarboxilato, depende da quantidade de sulfatos alcalinos no cimento.

Uma vantagem que se pode encontrar no caso da cal hidráulica natural, segundo a nova norma, é a não adição de gesso, sendo que este é uma grande fonte dos iões sulfatos [71], podendo estar presentes em diferentes formas químicas (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{Fe}^{(II)}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) [32]. No entanto, este elemento é necessário nos cimentos portland para regular o tempo de presa [21]. Segundo Sakai *et al.* [71], neste caso é necessário analisar a incompatibilidade e escolher a melhor solução.

Após diversos estudos, Yamada *et al.* [90], também reportado em Hanehara e Yamada [37], elaboraram um importante relatório que averigua a absorção e a força dispersora dos superplastificantes do tipo policarboxilatos na presença de iões sulfato. Deste extraem-se as principais conclusões, que seguem as mesmas linhas do já relatado acima. Numa primeira parte, os autores averiguam o decréscimo da força do mecanismo dispersor na presença de sais. Estes adicionam à solução Na_2SO_4 (sulfato de sódio) e NaCl (Cloreto de sódio), chegando à conclusão que o NaCl tem pouco efeito na absorção ou no aumento da força iónica da solução (vd. fig. 2.17); no entanto, a adição de Na_2SO_4 verifica-se extremamente prejudicial na absorção, pois aumentando a força iónica da solução impede a absorção do superplastificante. Greisser [32] chega a uma conclusão semelhante: ao adicionarmos Na_2SO_4 aumenta-se a tensão de cedência e a viscosidade da pasta.

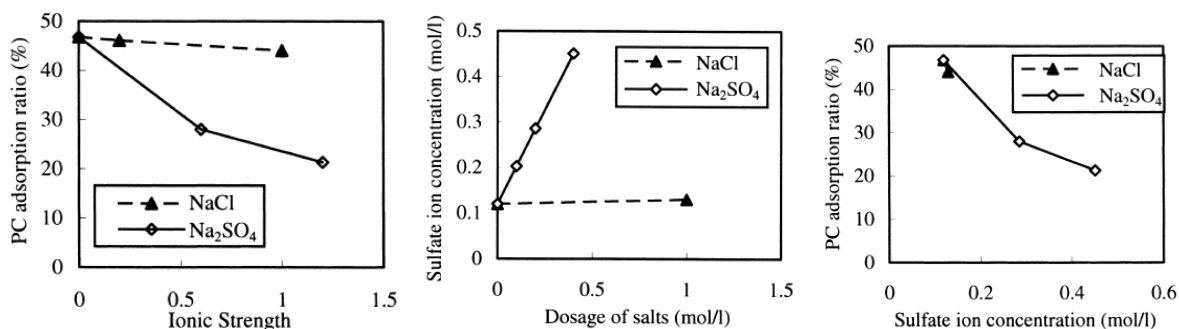


Figura 2.17 – Efeito da adição de sais numa pasta de cimento [90].

Concluindo, existem três causas associadas à redução da força dispersoras do PC com a adição de sais. Esta redução resulta da competição entre iões sulfato e os grupos carboxílicos pela absorção por parte do ligante, impedindo a absorção eficiente do superplastificante (vd. fig. 2.18). Em segundo lugar, se o superplastificante não é absorvido, as cadeias de PEO responsáveis pelo efeito repulsor estérico não efectuam o seu trabalho, logo diminui-se a eficiência do superplastificante. E, por último, o aumento da força iónica na solução que “encolhe” (do inglês, “Shrinkage”) a cadeia principal.

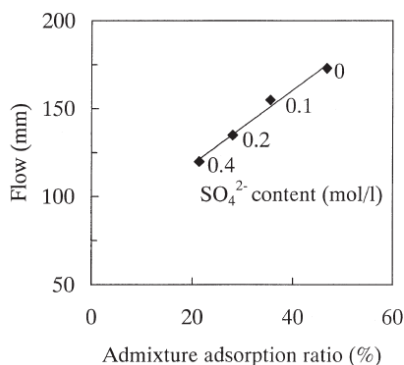


Figura 2.18 – Efeito dos iões sulfato na relação entre o rácio de absorção do superplastificante e a fluidez do cimento portland normal [36].

Segundo Hanehara e Yamada [37] e Sakai *et al.* [71], é possível elaborar superplastificantes do tipo PC tolerantes à presença de iões sulfato na solução, mantendo excelentes capacidades de absorção e desempenho reológico. Não surtindo qualquer alteração dentro da gama de sulfatos normalmente encontrados nos ligantes hidráulicos. Este objectivo pode ser conseguido aumentando o rácio de grupos carboxílicos (ex. COOH) na cadeia principal, oferecendo uma tolerância a flutuação da concentração de iões sulfato, e aumentando a capacidade de absorção. Contudo, segundo Hanehara e Yamada [37], uma quantidade excessiva de grupos carboxílicos pode resultar no aumento da área específica dos produtos hidratados.

Os grupos carboxílicos também provocam a aceleração da hidratação do C₃A logo após o início da mistura, logo deve ser considerado um rácio óptimo de grupos carboxílicos. Outra hipótese será a redução do número de cadeias laterais, o que aumenta a absorção, no entanto prejudica-se o efeito repulsor estérico [43,37,87]. Também no estudo de Yamada *et al.* [90] chegou-se à conclusão que é possível a diminuição de iões sulfato com a adição de CaCl (cloreto de Cálcio) como se pode ver na figura 2.19.

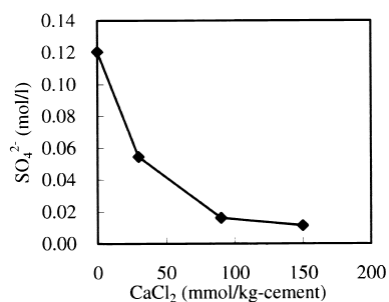


Figura 2.19 – Diminuição de íões sulfato em função da adição de CaCl₂ [90].

2.3.3.2. Área de superfície específica

Segundo Golaszewsky [31] e Vikan *et al.* [86], a superfície específica e a sua influência no desempenho dos superplastificantes está intrinsecamente ligada à quantidade de C₃A presente no ligante. Para os autores, a fluidez das pastas diminui com o aumento da superfície específica, pois uma maior quantidade de C₃A e maior superfície específica levam a uma maior superfície de hidratação e, em consequência, a uma maior viscosidade, sendo que existe menos água livre no sistema, estando esta ligada aos produtos da hidratação. No caso de termos um ligante com um baixo teor de C₃A, ao aumentar a superfície específica do ligante, pouca influência terá nas propriedades reológicas, no entanto se existir uma grande quantidade de C₃A no ligante, a receptividade deste aumenta muito mais com o aumento da superfície específica.

No caso de um superplastificante policarboxilato, enquanto este funcionar como um dispersante após a absorção, é fácil imaginar que a eficiência da força dispersora seja de certa forma proporcional à quantidade absorvida ou à densidade de superfície que absorveu o PC. Sendo assim, a superfície específica (em inglês, “Specific Surface Area” – SSA) da fase sólida presente na solução influencia significativamente o desempenho do PC [89,37].

Uma explicação simples para o desempenho de superplastificante pode ser resumida no seguinte: o desempenho da dispersão é proporcional à quantidade absorvida por área de superfície de ligante hidratado, Ad/SSA (em que Ad é “adsorption amount”, em inglês) [37,71]. Com o desenvolvimento do processo de hidratação, considerando que uma elevada reactividade deste processo tem uma relação próxima com a superfície específica dos produtos da hidratação [71], a superfície específica aumenta, diminuindo a razão Ad/SSA. Podendo ser uma possível explicação para a perda de fluidez do sistema (água-ligante). Além deste fenómeno, ocorre outro em simultâneo, consistindo na diminuição da concentração de íões sulfato (SO₄²⁻) no sistema, e como já explicado em 2.3.3.1, este também influencia a absorção do SP [37,71].

2.3.3.3. Aluminato tricálcico (C₃A)

A presença de aluminatos tem uma grande influência na fase inicial da hidratação, e em consequência um grande impacto na fluidez inicial [71]. Segundo a bibliografia já citada referente quer à superfície específica, quer ao conteúdo de sais alcalinos, e em consequência a presenças de íões sulfato, é possível afirmar que estes elementos estão intrinsecamente ligados, como representado na figura 2.20. Geralmente é assumido que os PC preferencialmente são absorvidos pelas partículas de C₃A e C₄AF e os seus produtos de hidratação, no entanto maioritariamente retardam a hidratação do C₃S, adiando a formação de C-S-H e da portlandite [96,93]. Segundo Golaszewski [31], Zingg *et al.* [96], Hanehara e Yamada [37] e Greisser [32], ao aumentar o conteúdo de C₃A no ligante, para uma mesma dosagem de superplastificante, influencia-se negativamente o desempenho do superplastificante e as propriedades reológicas do sistema água-ligante.

Como foi sustentado anteriormente, Zingg *et al.* [96] referem novamente o mecanismo de competição entre os íons sulfato e o superplastificante na hidratação inicial, verificando-se pela diminuição do pico inicial do calor de hidratação, pois existe uma substituição parcial dos íons sulfato absorvidos pelo C₃A por grupos carboxílicos do SP. Em consequência deste mecanismo, ao aumentar-se a concentração de C₃A no ligante necessita-se também de uma maior dosagem de PC para se conseguir atingir o ponto de saturação (dosagem ótima) [37,97].

Vários autores, incluindo Yamada [89], Zingg *et al.* [96], Hanehara e Yamada [36] e Collepari [17], defendem então que se deve retardar a adição do superplastificante para garantir que o superplastificante, tanto seja PNS, PMS ou PC, não seja absorvido em grande quantidades pelo C₃A, restando mais superplastificante para ser absorvido pelas fases sólidas C₂S e C₃S.

Retomando ainda a análise feita na figura 2.20, seguindo Hanehara e Yamada [37], a reactividade do C₃A e a quantidade em que este existe é um importante parâmetro para determinar a superfície específica dos produtos da hidratação e o valor Ad/SSA.

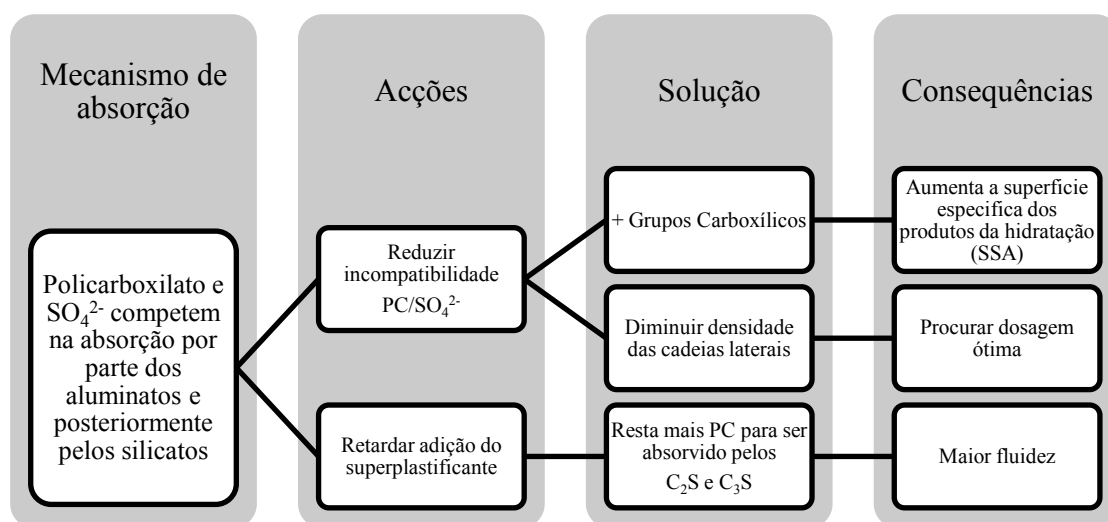


Figura 2.20 – Relações entre as diferentes características do ligante incluindo com a adição de policarboxilato.

Segundo Hanehara e Yamada [37] e Sakai *et al.* [71], uma excelente forma de minimizar os efeitos adversos do aluminato tricálcico pode ser conseguida controlando a razão SO₃/Sais alcalinos ou adicionando cal livre. A presença de SO₃ é conseguida substituindo o gesso normalmente adicionado ao cimento em pó por gesso hemihidratado. Segundo os autores, com esta substituição, em cerca de 50%, conseguem-se excelentes melhorias na fluidez das pastas, tanto utilizando superplastificantes do tipo PNS ou PC.

Nos dois quadros seguintes, 2.8 e 2.9, pretende-se resumir da melhor forma a correlação entre a constituição do ligante e o desempenho do superplastificante. Note-se que o quadro 2.8 é um resumo enquanto o quadro 2.9 é retirado de Yamada [89].

Quadro 2.8 – Correlação entre a constituição do ligante e o desempenho do superplastificante a partir de Golawezeski [31], Yamada [89], Zingg *et al.* [96], Hanehara e Yamada [37], Vikan *et al.* [86], Sakai *et al.* [71], Greisser [32] e Hanehara e Yamada [36].

	Iões Sulfato (SO ₄ ²⁻)	Força Iónica	Aluminato Tricálcico (C ₃ A)	Superfície Específica	Ad/ SSA
Maior Absorção de superplastificante	menos	menor	maior	---	---
Menor dosagem de superplastificante	menos	---	menos	---	menor
Retarda hidratação	---	---	---	menor	---
Maior Fluidiez	menos	menor	menos	menor	menor

Quadro 2.9 – Factores importantes que afectam o desempenho dos superplastificantes [89].

Mecanismo	Factor	Detalhes
Superfície específica	Quantidade de C ₃ A	Conteúdo de Alumina
		MgO
		Taxa de arrefecimento
	Reactividade do C ₃ A	Finura do ligante e quantidade de grãos finos
		Grau de pré-hidratação o carbonatação aquando o transporte e armazenamento
		Tipo e quantidade de sulfatos
Solução Química	Concentração de iões sulfato	Tipo e quantidade de sulfatos alkali
	Intercalação	Formação de “precipitados organo-minerais”
	Ordem de adição do SP	Retardar a adição reduz a intercalação
Reologia a A/L baixos	Grãos finos (≈1µm)	Formação de singenita [K ₂ Ca(SO ₄) ₂ H ₂ O]
		Origina demasiado potássio solúvel
Outros	Temperatura	Formação de “precipitados organo-minerais”
		Retardar a adição reduz a intercalação
	Floculação e desfloculação	Algumas partículas comportam-se como aglomeradas floculados
Avaliação da reologia do betão	Avaliação da reologia do betão	Desfloculação resulta na libertação de água presa nos aglomerados floculados
		A reologia e trabalhabilidade do betão é determinada pela dimensão das partículas de todos os constituintes

2.3.4. Dosagem de superplastificante e tempo de adição

Ao falar-se da dosagem de superplastificante deve considerar-se dois valores. A *dosagem crítica*, que é a dosagem mínima necessária para haver alterações na fluidez da pasta [71], e a *dosagem óptima* ou de *saturação*, que é a dosagem a partir da qual não são perceptíveis ganhos evidentes na fluidez [67,84], sendo que a partir da dosagem mínima, adicionando SP, vai-se obter sucessivamente um incremento na fluidez da pasta até atingir-se a dosagem óptima [71].

No estudo elaborado por Ghaffori e Diawara [29], estes apresentam uma solução para a dosagem de superplastificante quando o sistema água-ligante está sujeito a diferentes temperaturas ambiente, para que este não sofra alterações de fluidez. Para uma temperatura de controlo de 21°C, chegou-se à conclusão que para manter o mesmo abaixamento, era necessário aumentar a dosagem de superplastificante em 13% a 19% e de 26% a 54% para as temperaturas de 36°C e 43°C respectivamente. No caso de temperaturas inferiores a 21°C não é necessário qualquer correcção na dosagem de SP.

O tempo da adição do superplastificante é debatido extensivamente na literatura [32,5,37,17]. A eficiência do superplastificante aumenta se adiarmos a sua adição durante a mistura. Este tempo pode variar entre os 1 a 10 min dependendo do autor. Greisser [32] opta por adicionar o superplastificante 1min após o início da mistura; Heikal e Aiad (2007) e Baltazar *et al.* [5] concluem no seu estudo que para uma melhor fluidez o superplastificante deve ser adicionado entre 10 a 15min após o início da mistura, respectivamente.

Deve-se então adiar a adição para evitar a intercalação (coprecipitação) do SP com as camadas dos produtos da hidratação, nomeadamente do C_3A , que se formam nos estágios iniciais da hidratação. Dessa forma, pretende-se que esteja disponível uma maior quantidade de superplastificante para os estágios seguintes da hidratação [5]. Em consequência, consegue-se uma melhoria nas propriedades reológicas da pasta (vd. fig. 2.21).

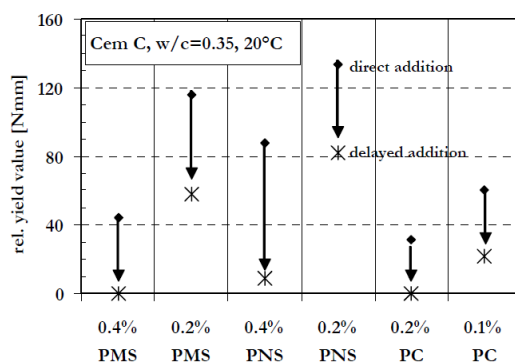


Figura 2.21 – Valor da tensão de cedência relativa para adição directa e adição atrasada do superplastificante [32].

2.3.5. Influência da temperatura no comportamento dos superplastificantes

Um problema que pode ser apresentado durante o fabrico de uma pasta, argamassa ou betão, é a temperatura a que estes podem ser colocados, podendo variar normalmente entre os 0 e os 40°C. Sendo que hoje cada vez mais é usual usar adjuvantes nestes produtos, principalmente superplastificantes, muitos estudos têm sido desenvolvidos debruçando-se sobre o seu comportamento reológico. Sabe-se assim que a fluidez tende a decrescer rapidamente com temperaturas muito altas, e a ganhar fluidez a baixas temperaturas [92].

No entanto, ainda poucos estudos explicam a dependência do mecanismo de absorção da temperatura ambiente. Dos estudos existentes, destacam-se aqui os de Yamada *et al.* [92] e Ghaffori e Diawara [29].

Segundo Yamada *et al.* [92], numa primeira visão, o reduzido efeito dispersor a baixas temperaturas pode ser atribuída à elevada concentração de iões sulfato na água de mistura, enquanto o ganho de fluidez nas mesmas condições é outorgado à diminuição da velocidade de hidratação, e ao decréscimo da concentração de iões sulfato com o tempo. No caso de temperaturas altas, verifica-se uma grande perda de fluidez devido à elevada reactividade do cimento com o aumento da temperatura.

Em geral, segundo Ghaffori e Diawara [29], as temperaturas altas afectam de forma adversa a trabalhabilidade, neste caso na forma de abaixamento. Em comparação com o valor de abaixamento de controlo (abaixamento a 21°C na experiência desenvolvida pelos autor referido), a perda em abaixamento rondavam os 25%, 12% e 5% a 43, 36 e 28°C, respectivamente, enquanto para temperaturas inferiores a 21°C (14, 7 e -0,5°C) na ordem dos 2 a 4%.

A nível químico, suspeita-se que os ácidos policarboxílicos sofrem hidrólise a altas temperaturas. A hidrólise é uma reacção química onde as moléculas se dividem em iões hidróxidos e hidrogénio. Este tipo de reacção é usado para quebrar a estrutura de certos polímeros, nomeadamente os feitos por polimerização “Step-growth” (“Step-growth polymerization”). Tal degradação dos polímeros é usualmente catalisada pelo ataque de ácidos ou bases [29]. Segundo ensaios conduzidos por Ichiro Sakurada [72], a hidrólise dos polímeros depende de várias propriedades destes, do tipo de polímero aqui referidos, do grau de polimerização, do pH da solução e dos grupos vizinhos. Os ácidos sulfónicos sofrem hidrólise com um elevado rácio entre os 40°C e os 50°C, dependendo do catalisador. Para os acetatos vinílicos estudou-se a sua hidrólise a 30°C num meio constituído por acetona e água, elemento onde este polímero é facilmente solúvel. No caso dos metilacrilatos (“polymethyl acrylates”) ou ácidos poliacrílicos, estes foram estudados a uma temperatura de 25°C a 50°C. Lummer *et al.* [53] também afirmam que uma das possíveis causas da perda de eficiência do superplastificante em análise, entre os 27 e os 100°C, é sua degradação a temperaturas mais elevadas.

Um dos principais desenvolvimentos para compreender a influência da temperatura no comportamento dos superplastificantes foi feita em Yamada *et al.* [92]. Os autores apresentaram pela primeira vez o parâmetro Ad/SSA (também já abordado no ponto 2.3.3.2), em que Ad simboliza a quantidade absorvida (“adsorption amount” – Ad) e SSA a superfície específica. Este parâmetro é referido inúmeras vezes na bibliografia, como em Ghaffori e Diawara [29], Hanehara e Yamada [37] e Sakai *et al.* [71].

A dependência do superplastificante das diferentes temperaturas pode ser explicada através de dois factores, ambos associados à Ad/SSA. Pela mudança da superfície específica no período inicial do processo de hidratação e pela concentração de iões sulfato na água de mistura [92].

A 5°C a absorção do PC é a menor em todas as idades (0,48mg/g), aumentando cerca de 0,28mg/g num período de 120min. Para os 20 e 30°C a quantidade absorvida de PC é muito semelhante, 0,61 e 0,64 mg/g e aumenta com o tempo 0,41 e 0,31 mg/g respectivamente durante 120min [92].

No que toca à área de superfície específica, logo após a mistura e o início da hidratação, esta área é igual para todas as temperaturas, 5, 20 e 30°C. No entanto, após 30min, a superfície específica varia dependendo da temperatura. Para as temperaturas mais altas a área é maior que nas temperaturas mais baixas, indicando também que a reacção de hidratação é mais lenta para baixas temperaturas [92]. Este processo vai depender de várias reacções e características dos constituintes do ligante. O Ca^{2+} e o SiO_4^{2-} hidrolisados das partículas mais reactivas (C_3A e C_3S) sendo que o C_3A vai dar origem à ettringite (aluminato de cálcio trissulfato). A ettringite é produto da hidratação com a maior superfície específica, levando a um aumento da SSA entre 2 a 2,5 vezes [29]. No entanto esta não é suficiente para explicar a variação da fluidez com o tempo unicamente com a variação da superfície específica [92].

Em suma, para se explicar o mecanismo temperatura/superplastificante, necessita-se de uma última peça, sendo esta a concentração de iões sulfato na água de mistura. Como se pode ver na figura 2.22, a concentração de iões sulfato varia em valores absolutos tanto na mistura sem PC como com PC. Com a diminuição da concentração de iões sulfato vai-se obter ganhos de fluidez, mais evidentes a 5°C, com um grande decréscimo logo nos primeiros 30min após o início da hidratação [92].

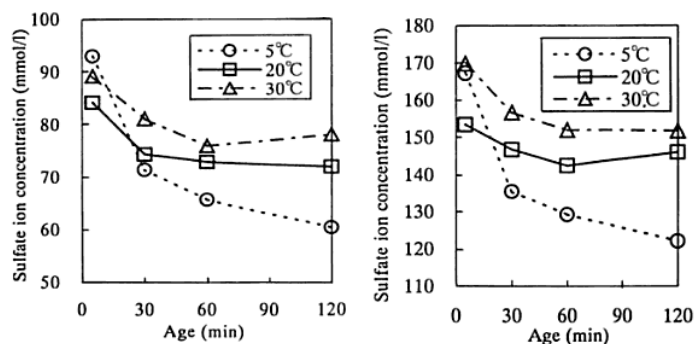


Figura 2.22 – Variação da concentração de iões sulfato com o tempo a várias temperaturas, sem adição de PC (esquerda) e com adição de PC (direita) [92].

Este fenómeno pode ser explicado segundo os diferentes pontos:

- Ao aumentar-se a temperatura, promove-se a evaporação da água, provocando o aumento da concentração de SO_4^{2-} na solução [53].
- A solubilidade dos sulfatos alcalinos aumenta com o aumento da temperatura [32].
- Para se justificar melhor a variação da concentração de iões sulfato, ter-se-á de ter em conta que nas primeiras 0,5-1,5h existe um pico de condutividade eléctrica na pasta devido à hidrólise dos constituintes da pasta, originando os iões Ca^{2+} , OH^- e SO_4^{2-} entre outros iões alcalinos. Ao aumentar-se a temperatura, a velocidade de hidratação aumenta e este pico ocorre mais cedo (e igualmente a hidrólise). Quando a concentração destes iões na solução é muito alta, inicia-se a associação iónica. Estes são absorvidos ou precipitados com a formação dos silicatos de cálcio hidratados e da ettringite, diminuindo a mobilidade dos iões e em consequência a condutividade eléctrica [38].
- Também para temperaturas superiores a 80°C a ettringite é muito instável, decompondo-se em gesso e monossulfato, consequentemente, através desta reacção, a concentração de SO_4^{2-} aumenta, em oposição à concentração de Ca^{2+} que se mantém quase constante [53].

Greisser [32] chegou a conclusões semelhantes a Yamada *et al.* [92]. O autor identificou através da cromatografia de iões, a concentração de aniões (SO_4^{2-}) e catiões (K^+ e Na^+), para 10, 30, 60 e 120 minutos após o início da hidratação, chegando à conclusão que para uma pasta de cimento com ou sem superplastificante, a concentração de SO_4^{2-} aumenta com o incremento da temperatura (entre 10 e 30°C, neste caso). Para reforçar o já referido, Greisser [32] diz que embora a solubilidade dos sulfatos de cálcio diminua, a solubilidade dos sulfatos alcalinos aumenta com acréscimo da temperatura. Sendo assim, a dissolução dos sulfatos de cálcio pouca importância tem, no entanto, os sulfatos alcalinos contribuem grandemente para o fornecimento de SO_4^{2-} à solução. Os sulfatos alcalinos são capazes até de se dissolver em grande parte com uma razão de A/L de 0,35, enquanto os sulfatos de cálcio só se dissolvem parcialmente.

Juntando os dois factores referidos, precedentemente em função do tempo, obtém-se o diagrama esquemático da figura 2.23. Segundo Yamada *et al.* [92], a fluidez relaciona-se de forma linear com a quantidade de PC absorvido.

Com o desenvolvimento da hidratação, para temperaturas baixas, tem-se um ganho na fluidez em função do tempo devido à diminuição da concentração de iões sulfato e uma ligeira redução da fluidez

em consequências do aumento da superfície específica dos produtos da hidratação. No caso das temperaturas altas, segundo Ghaffori e Diawara [29], com temperaturas superiores a 21°C a superfície específica vai influenciar muito a perda de fluidez, sendo que, por outro lado, mas em reduzida escala, obtém-se melhorias na fluidez devido à diminuição da concentração de íões sulfatos.

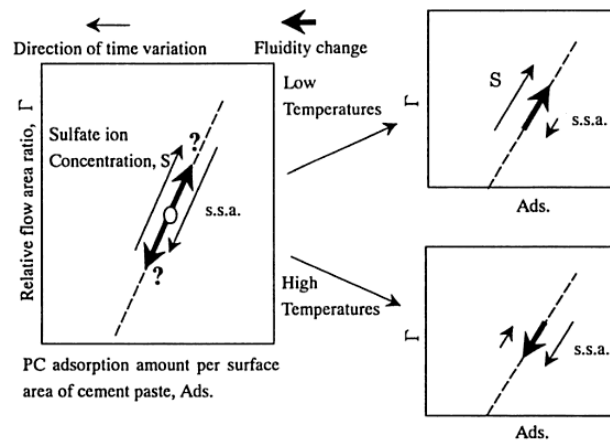


Figura 2.23 – Diagrama esquemático do funcionamento do mecanismo da mudança de fluidez com a variação do tempo de uma calda com policarboxilato (PC) [92].

No entanto, será preciso ter em conta que não é só o desempenho dos superplastificantes e os factores supraditos que influenciam as propriedades reológicas em função da temperatura. A evaporação da água de mistura [29] e elementos já referidos no capítulo 2.2, entre os quais, a aceleração do processo de hidratação com o aumento da temperatura, originando os produtos da hidratação mais cedo e a criação de ligações entre estes produtos, também entram nessa equação. Pode-se afirmar que tudo isto não se trata dum mecanismo linear, que depende de um ou dois factores, mas de um conjunto de mecanismos entrecruzados, onde a constituição do ligante, a temperatura, a formulação e estrutura do superplastificante, a intercalação da adição do superplastificante e os próprios métodos de mistura procuram um equilíbrio durante o processo de hidratação. É da nossa opinião e de alguns autores citados, designadamente Ghaffori e Diawara [29], Greisser [32] e Yamada *et al.* [92], que existe pouca informação referente ao comportamento dos superplastificantes, nomeadamente do tipo policarboxilatos, para diferentes temperaturas ambientes.

2.4. Análise Térmica

2.4.1. Introdução

O termo *análise térmica* foi definido pela Confederação Internacional de Análise Térmica (ICTA-“International Confederation of Thermal Analysis”, em inglês) como um termo muito geral que cobre uma variedade de técnicas que monitorizam as mudanças químicas e físicas numa substância em função da temperatura. No âmbito deste tema, as técnicas abordadas serão a termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTA – “differential thermal analysis”) e ainda a calorimetria diferencial de varrimento (DSC – “differential scanning calorimetry”) [65]. Ainda existem outras técnicas, como por exemplo a análise térmico-mecânica (TMA – “thermo-mechanical analysis”) que envolve a análise das deformações e da alteração das propriedades viscoelásticas [35], mas que não serão abordados neste trabalho.

2.4.2. Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma técnica experimental utilizada numa avaliação completa e interpretação dos resultados conhecida por Análise Termogravimétrica (TGA – “Termogravimetric Analysis”). Esta técnica foi definida pela ICTAC (“International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry”) como a técnica que mede a mudança de massa de uma substância em função da temperatura, estando esta substância sujeita a um programa de controlo da temperatura [35]. Essencialmente a TG consiste numa microbalança rodeada por uma mufla, monitorizada por um programa de computador que regista a temperatura e a variação de massa [65]. A perda de massa só ocorre quando se perde um componente volátil. No entanto, existem reacções que ocorrem sem provocarem variações de massa. Estas reacções podem ser detectadas por técnicas aliadas como análise térmica diferencial e calorimetria diferencial de varrimento (ver 2.4.3) [35].

Os resultados podem ser apresentados graficamente, em que a massa ou a percentagem da massa aparece em função da temperatura ou tempo, segundo a figura 2.24(A), e a perda de massa aparece representada por um degrau.

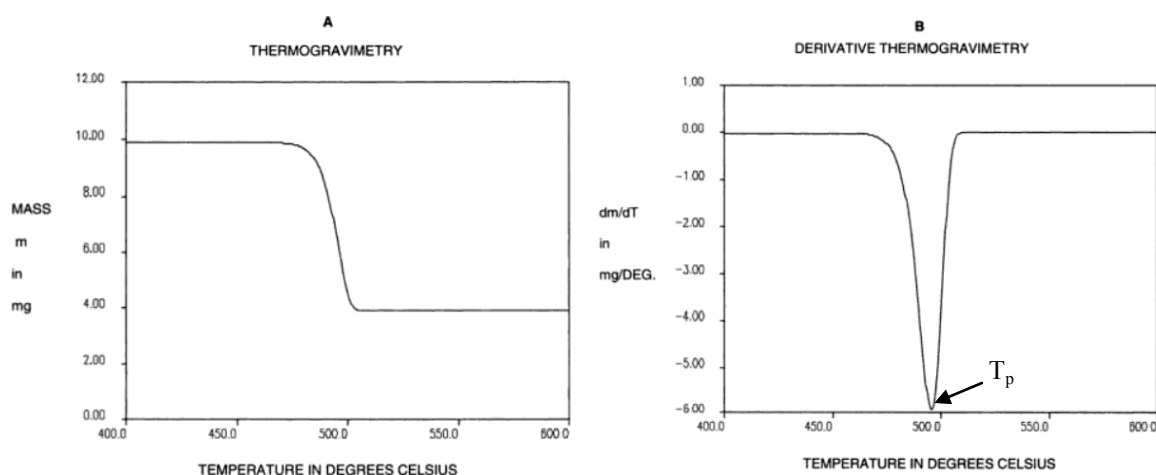


Figura 2.24 – Resultados típicos da termogravimetria, (A) curva TG, (B) curva DTG [35].

Nota-se que a perda de massa assemelha-se a uma sigmóide, ou seja, embora a maior perda de massa ocorra em redor de uma determinada temperatura, onde a linha tem o seu maior declive, algumas reacções começam bem antes da temperatura de reacção, e similarmemente acabam não imediatamente após a reacção principal, com perdas residuais de massa. Isto é evidente, pois uma reacção no estado

sólido é muito mais lenta comparada com uma reacção no estado gasoso ou na reacção de soluções, devido ao facto de que no estado sólido os movimentos moleculares e as colisões não controlarem a reacção. Por causa de a reacção se prolongar no tempo e pelo facto de a temperatura estar sempre a subir em função do tempo, faz com que pareça que a reacção cobre uma gama de temperaturas mais larga [35,79]. Por essa razão, deve-se ter cuidado ao usar a definição de “temperatura de decomposição” [35].

A figura 2.25 expõe uma típica perda de massa num processo de decomposição. A definição mais óbvia para “temperatura de decomposição” seria onde o declive da curva é mais alto, que no caso da DTG corresponde à temperatura de pico T_p . No entanto, este ponto é meramente onde a reacção se processa mais rapidamente e não representa o início desta. A posição da T_p vai depender do tamanho da amostra, compactação e fluxo de calor (taxa de aquecimento). O ponto T_i corresponde à temperatura inicial ou temperatura de começo (“initial temperature” ou “onset temperature”), mas não é fácil de identificar e depende da sensibilidade da balança e da quantidade de desvio ou ruído observado. Podem existir vestígios de impurezas que se decompõem ou promovem alguma decomposição após a reacção principal.

Uma definição mais exacta para o início da reacção pode ser obtida através da extrapolação da temperatura inicial para fora da linha da reacção principal, representada na figura 2.25 por T_e . Para a obtermos é necessário desenhar tangentes tanto à face horizontal, como ao ponto de maior declive e identificar a intersecção das duas tangentes. Para uma reacção que começa muito lentamente e acelera num período mais tardio, os valores T_i e T_e serão muito diferentes e o ponto mais satisfatório para calcular a temperatura corresponderá à fracção reagida α^9 que é igual a 0,05 ($T_{0,05}$). Outra definição possível, importante em estudos cinéticos, é “meia reacção”, em que a fracção reagida é $\alpha=0,5$ ($T_{0,5}$). Para completar esta questão, podem-se definir mais duas temperaturas. A temperatura final, T_f e, de forma análoga à T_e , tem-se a T_0 (“offset temperature”). Em alguns casos, as curvas de decomposição podem estar muito próximas, então não se tem um troço horizontal [35].

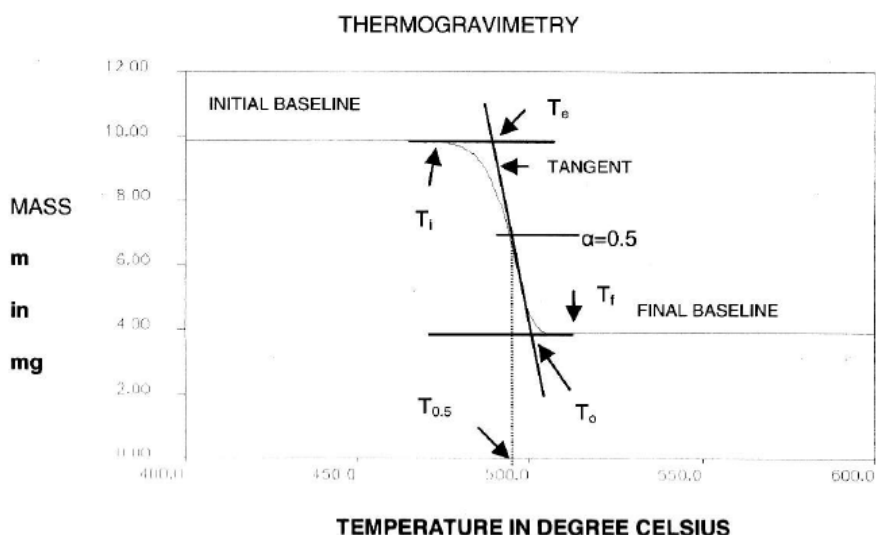


Figura 2.25 – Definição da decomposição das temperaturas na curva TG [35].

Uma forma alternativa de apresentar os resultados é a partir da derivada da curva termogravimétrica obtendo uma curva dm/dt , derivada da variação de massa em função do tempo ou então dm/dT , derivada da variação de massa em função da temperatura. Às curvas originadas deste processo

⁹ $\alpha=(m_s-m)/(m_s-m_f)$; em que m_s é a massa original, m a massa no momento T e m_f a massa após a reacção terminar [35].

chamam-se derivadas termogravimétricas (DTG), como apresentado na figura 2.24 (B). Uma reacção que decorre por uma gama larga de temperaturas é aqui afigurada por um pico relativamente amplo e bem demarcado. A curva DTG pode servir de assistência quando se pretende detectar reacções sobrepostas, que não são evidentes na curva TG. Picos duplos ou a ocorrência de um “cotovelo” num pico principal surgem nestes casos. Igualmente reacções rápidas ou lentas manifestam-se no declive da DTG. A área debaixo da curva DTG é proporcional à massa perdida [35]. A posição dos picos pode não ser indicativo de pontos característicos no mecanismo da reacção, mas sim indicar a temperatura onde a reacção é mais rápida [35,79]. De certa forma, pode-se utilizar esses picos como uma “impressão digital” que permite identificar a presença de determinadas substâncias, nomeadamente minerais [35].

2.4.3. Análise térmica diferencial e calorimetria diferencial de varrimento

Desde o início da coexistência das duas técnicas que houve dificuldade em diferenciar a DTA da DSC (v. fig. 2.26) [65]. A DSC surgiu com o intuito de colmatar ou compensar algumas dificuldades encontradas na DTA, surgindo assim um equipamento apto a quantificar a energia envolvida nas reacções [35]. Por definição, a DTA é o método no qual a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é medida em função do tempo/temperatura estando ambas sujeitas ao mesmo regime de aquecimento/arrefecimento. A DSC é definida como o método que mede a energia (em forma de calor) necessária para manter a diferença de temperatura nula entre a amostra e a referência em função da temperatura ou do tempo a um determinado regime de aquecimento ou arrefecimento [65].

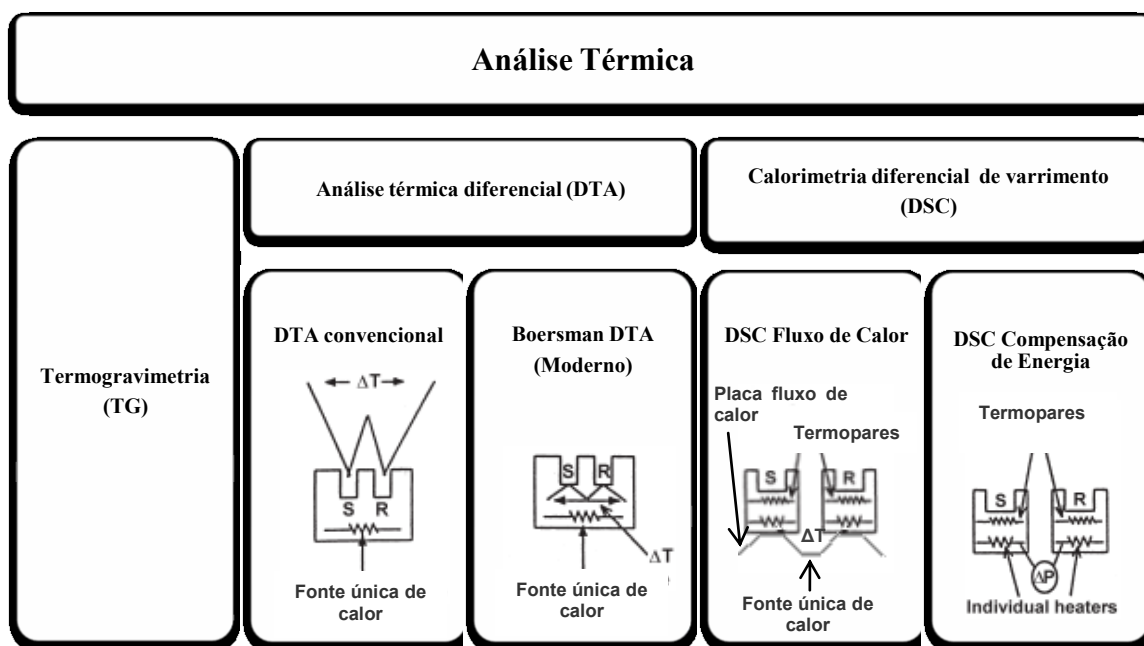


Figura 2.26 – Esquemática dos diferentes instrumentos utilizados na análise térmica [65,35].

Segundo Ramachandran *et al.* [65], as duas principais diferenças entre as duas técnicas são: (1) na DSC, a amostra e a referência (ex.: cadinho vazio) têm sistemas de aquecimento diferentes, comparando com a DTA, onde um sistema de aquecimento é comum a ambos. (2) A DTA mede a variação de temperatura, ΔT , em função da temperatura, o que faz com que tenha que existir uma calibração do sistema para converter a ΔT em energias de transição, enquanto a DSC obtém as energias de transição directamente da medição da temperatura. Muita desta confusão advém também do facto de existirem dois equipamentos diferentes de DSC (vd. fig. 2.26): o *calorímetro* DTA, o DSC

de fluxo de calor e o DSC de compensação de energia. Ao contrário do DTA convencional, os termopares dos equipamentos de DSC não entram em contacto nem com a amostra nem com a referência. Pelo contrário, eles envolvem os cadinhos (recipientes onde são colocadas as amostras) (vd. fig. 2.26), ou simplesmente encontram-se fora da amostra.

No entanto, ambas as técnicas, a DSC e a DTA, lidam com o mesmo tipo de dados termodinâmicos, tais como a entalpia, entropia, energia livre de Gibbs e calor específico. É somente o método com que esta informação é recolhida que diferencia as duas técnicas [65].

2.4.4. Condições experimentais: massa, taxa de aquecimento e atmosfera

Na fase experimental existem muitos elementos a ter em conta que influenciam o resultado final. Para além das propriedades da amostra (dimensão das partículas, porosidade, constituição química, etc.), as condições experimentais que são definidas no local da experiência são muito importantes. Nestas pode-se incluir o estado do equipamento utilizado (fabricante, modelo, modificações especiais), o tratamento térmico pretendido (temperatura inicial, final e taxa de aquecimento linear ou não linear), a atmosfera (caudal, composição, pressão e pureza), estado, dimensão, geometria e material do cadinho (“crucible”, em inglês) e finalmente a massa da amostra [35,79]. Das condições referidas, aprofunda-se em seguida a massa da amostra, a taxa de aquecimento e a atmosfera, que segundo Speyer [79] as cataloga como algumas das principais preocupações a ter em conta na fase experimental.

Segundo Haines [35], a massa das amostras pode variar entre os 1mg até uma ou mais gramas, no entanto o mais vulgarmente utilizado são amostras no intervalo 10-100mg. A vantagem das amostras grandes é a reutilização do resíduo para testes futuros, no entanto têm a desvantagem de a amostra não estar toda a uma temperatura uniforme. Em consequência, diferentes partes da amostra decompõem-se a temperaturas diferente e a taxas diferentes. Em oposição, também existe um limite mínimo, pois para ler a variação da massa com uma suficiente precisão é necessária uma microbalança que lê a massa à uma fracção de micrograma [35]. Ruído ou flutuações induzidas por impurezas na amostra ou perturbações exteriores, pelo caudal de gás, ou ainda, pelo controlo electrónico, podem transmitir variações à leitura da massa [35,79].

Retomando a explicação referente à figura 2.25 (2.4.2), a posição da T_p vai depender do tamanho da amostra. Amostras grandes tendem a ter um gradiente térmico ao longo delas, levando primeiro à decomposição da parte exterior da amostra e só depois da parte interior. A reacção prolonga-se mais no tempo. Assim, a temperatura que corresponde ao ponto em que a reacção é mais rápida, T_p , afasta-se cada vez mais da temperatura inicial, T_i , onde a reacção se inicia [35].

Um bom contacto entre a amostra e o cadinho deve ser optimizado, acomodando a forma da amostra ao do cadinho, preferencialmente moendo para obter uma amostra com grãos finos, evitando amostras com formas irregulares ou esféricas. O contacto mecânico óptimo minimiza o intervalo de tempo entre a ocorrência da reacção e da propagação do calor para o ponto em que a temperatura é medida e a reacção registada [79]. Por vezes partículas de grandes dimensões podem dividir-se violentamente, lançando partes para fora do cadinho e provocando perdas de massa espúrias. No entanto, a moedura pode alterar a estrutura cristalina de certas amostras e o curso da reacção [35]. A força aplicada para partir vidro pode alterar a estrutura cristalina. O mesmo pode acontecer com o quartzo α : com moedura vai-se danificar (amorfizar) a estrutura do quartzo até um ponto que impossibilita a detecção da inversão do quartzo α em β a 573°C [79].

A taxa de aquecimento exerce também uma importante influência nos resultados [35], podendo variar entre 1°C/min até 100°C/min. Haines *et al.* [35] afirma que o mais típico é utilizar uma taxa de 10°C/min, no entanto este valor varia dependendo do estudo e do autor. Em Zhang e Ye [94] a taxa utilizada é de 1°C/min, no caso de Lawrence *et al.* [50] a taxa é de 50°C/min e em Chang e Chen [14] 20°C/min. Para taxas de aquecimento altas o registo da temperatura move-se para valores mais altos enquanto a reacção decorre lentamente, criando a ilusão de que a reacção decorre a temperaturas mais elevadas, como na figura 2.26 [35].

No caso de reacções simples, alterar a taxa de aquecimento não faz qualquer diferença no valor final da perda de massa, somente o momento em que é registado e a temperatura onde o valor final é conseguido mudam. O ponto de fusão do Na₂CO₃ (carbonato de sódio) é aos 852°C, como indicado na figura 2.27. A massa perdida neste caso deve-se à formação de CO₂, enquanto os silicatos de sódio se formam [35].

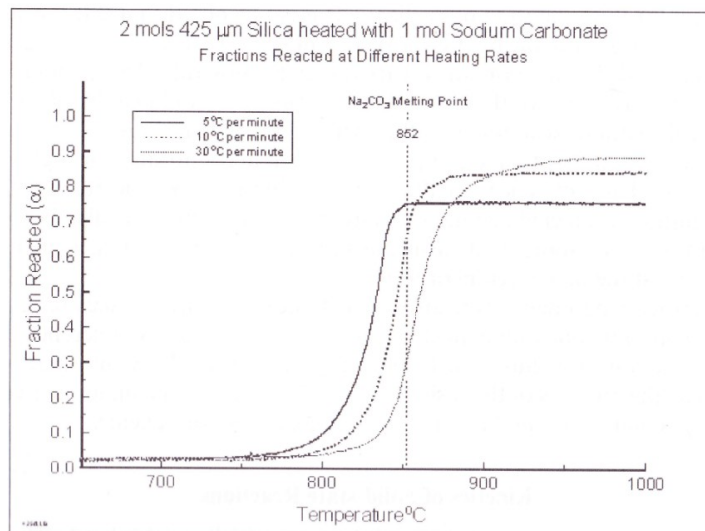


Figura 2.27 – Reacção da sílica com carbonato de sódio a várias taxas de aquecimento [35].

Uma simples experiência termogravimétrica seria aquecer a amostra num ambiente estático constituído por ar. No entanto, a amostra pode reagir com o ar, quer por reacção de oxidação quer por combustão. Usualmente um gás inerte como azoto ou árgon são utilizados. Em outros casos, é escolhido de forma deliberada um gás reactivo, podendo ser hidrogénio, usado para reduzir um óxido a metal ou dióxido de carbono, que afecta a decomposição dos carbonatos metálicos. Tal como a perda de massa por decomposição, a termogravimetria também pode ser utilizada para analisar ganhos de massa pela reacção da amostra com a atmosfera, com recurso ao gás de purga [35]. Por exemplo, a reacção de decomposição do carbonato de magnésio:



Esta reacção é afectada pela pressão parcial do dióxido de carbono já presente na vizinhança da amostra. Se a pressão parcial do CO₂ for alta na região da reacção a temperaturas elevadas, esta é suprimida [79]. No caso da decomposição de um oxissal¹⁰ (“oxysalt”) este pode reagir com o oxigénio do ar, mas se a atmosfera for unicamente de azoto, o produto é totalmente diferente [35]. Outra diferença que se pode encontrar, não em termos de produtos, mas no que se refere à temperatura de início da reacção, para o caso da portlandite, Ca(OH)₂, a desidratação ao ar ocorre a 470°C, numa atmosfera de árgon ocorre aos 450°C e em vácuo a 400°C [80].

2.4.6. Análise Termogravimétrica

Para analisar os resultados obtidos a partir da experiência termogravimétrica, ou seja, a curva de perda de massa em %, tem-se obrigatoriamente que cruzar este resultado com a % de perda de massa de possíveis mecanismos com o recurso à bibliografia. Em primeiro lugar há que conhecer as propriedades da amostra. A identificação de todas as substâncias, a sua proveniência e a dos materiais utilizados, o histórico da amostra antes de ser analisada (onde esteve armazenada, se foi retirada

¹⁰ Sal ânfito, sal derivado de ácidos oxácidos, in <http://www.infopedia.pt>.

directamente do “frasco”, ou se foram necessários processos de moedura, peneiração, secagem em estufa ou de modificação da superfície, etc.) e também as suas propriedades físicas (dimensão das partículas, superfície específica ou porosidade) [35]. Só depois de conhecer estas propriedades, exceptuando casos em que não sejam todas necessárias, é que se pode realizar a análise termogravimétrica.

Um exemplo simples para introduzir a análise termogravimétrica é a decomposição do oxalato de cálcio monohidratado (“calcium oxalate monohydrate”) por se tratar de uma reacção muito simples. Numa experiência conduzida entre os 20 e os 1000°C, com uma taxa de 10°C/min, obtém-se a curva TG da figura 2.28. A reacção é composta por três estágios, sendo que o produto final é um óxido comum na sua forma mais estável.

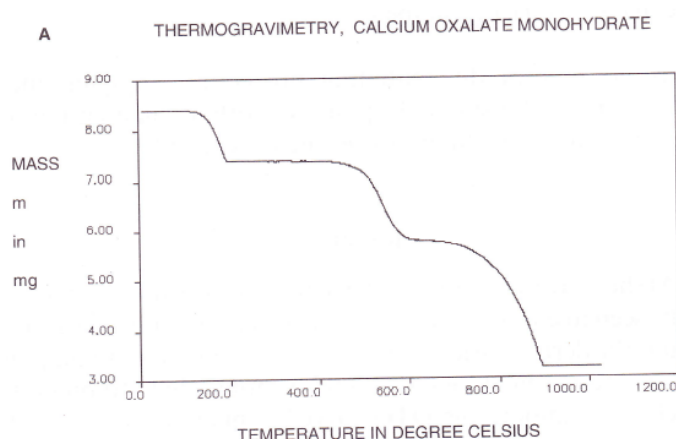
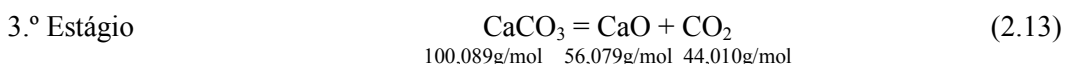
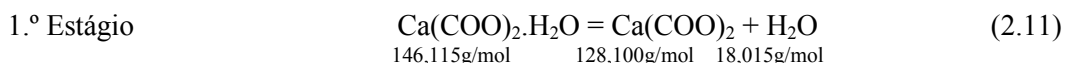


Figura 2.28 – Resultados de uma experiência TG, Curva TG [35].

Como é conhecida a reacção da amostra, pode-se calcular de forma teórica a perda de massa, seguindo o seguinte esquema:



De igual forma, analisando o gráfico também se consegue chegar à perda de massa. No entanto, é preciso ter em atenção que a perda de massa corresponde ao componente volátil ou à desidratação de um composto. Se a leitura da massa for 8,404g, 7,391g, 5,744g e 3,238g, obtém-se o quadro 2.10, que traduz os resultados obtidos de forma experimental (perda de massa) e de forma teórica.

Quadro 2.10 – Perda de massa experimental e teórica de uma experiência TG [35].

	Perda de Massa Teórica (%)	Perda de Massa Experimental (%)	Pico de Temperatura T _p (°C)
1.º Estágio	12,33	12,05	182,4
2.º Estágio	19,17	19,60	540,3
3.º Estágio	30,12	29,82	882,9

Dentro da precisão da experiência, dado que a amostra não é totalmente pura, obtêm-se excelentes resultados confirmados pelas equações [35].

Todavia, em amostras mais complexas, em que não se conheça todo o seu processo reactivo, é preciso identificar as reacções de forma individual e caracterizá-las. No caso da cal hidráulica natural podem-se referir três principais reacções, em tudo semelhantes ao que ocorre no cimento portland. Uma primeira correspondente à desidratação dos silicatos hidratados (CSH), uma segunda correspondente à decomposição ou desidratação da portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e por último a reacção de descarbonatação do carbonato de cálcio, CaCO_3 (equação 2.13). Acrescentando a estas três reacções, tem-se ainda a evaporação da água presente na mistura numa fase inicial. Para tal, estão organizadas no quadro 2.11 estas três reacções, com referência à sua fonte e a temperatura a que cada uma está associada. Na bibliografia estão presentes em análise quatro materiais. Cal hidráulica em Lanas *et al.* [48], cimento Portland em Qi Zhang e Guang Ye [94], Chang e Chen [14], Ramachandran *et al.* [65] e Stepkowska *et al.* [80], cal aérea em Lawrence *et al.* [50] e uma mistura cal aérea-metacaulino em Aggelakopoulou *et al.* [1]. Como se haverá de constatar, as diferenças não são muito grandes e conseguiu-se identificar facilmente um padrão para cada reacção.

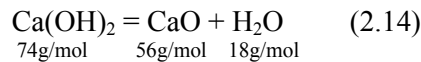
Quadro 2.11 – Temperaturas e intervalos de reacção.

Reacções	Autor	Temperatura	Notas
Evaporação da água de mistura	Stepkowska <i>et al.</i> [80]	Até 110/185°C	Perda de massa; Depende da idade da amostra
	Chang e Chen [14]	100°C e 130°C	Água presente nos poros de grandes dimensões e água presente nos poros microscópicos, respectivamente
	Lanas <i>et al.</i> [48]	150-400°C	Perda de massa
Desidratação dos compostos hidratados	Aggelakopoulou <i>et al.</i> [1]	100-460°C 105-120°C	Perda massa Pico endotérmico DTA
	Lanas <i>et al.</i> [48]	150-400°C	Perda de massa TG
	Stepkowska <i>et al.</i> [80]	155-460°C	Perda de Massa
Desidratação $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Qi Zhang e Guang Ye [94]	400-500°C 420°C	Perda de massa TG Temp. de decomposição
	Aggelakopoulou <i>et al.</i> [1]	480-500°C	Pico endotérmico DTA
	Lawrence <i>et al.</i> [50]	350-550°C	Perda de massa TG
	Chang e Chen [14]	425-550°C	Perda de massa TG
	Lanas <i>et al.</i> [48]	480°C	Perda de massa TG
	Gameiro <i>et al.</i> [27]	400-550°C	Perda de massa TG
Decomposição (descarbonatação) CaCO_3	Aggelokopoulou <i>et al.</i> [1]	800°C	Pico endotérmico DTA
	Lawrence <i>et al.</i> [50]	600-900°C	Perda de massa TG
	Chang e Chen [14]	550-900°C	Perda de massa TG
	Lanas <i>et al.</i> [48]	600-900°C	Perda de massa TG
	Ramachandran <i>et al.</i> [65]	900°C	Pico endotérmico DSC/DTG
	Haines <i>et al.</i> [35]	882,9°C	TG – Pico de Temperatura T_p
	Gameiro <i>et al.</i> [27]	550-850°C	Perda de massa TG

Embora alguns autores não façam essa distinção, afirmando que entre os 100 e os 460°C ocorre apenas a desidratação do CSH, como o caso de Lanas *et al.* [48], Stepkowska *et al.* [80], a verdade é que neste

hiato de temperaturas o que ocorre é a desidratação de todos os compostos hidratados, tais como a ettringite (C_4ASH_{12}), o monossulfato (C_6ASH_{32}), a singenite (K_2CaS_2H), gesso (dihidratado) (CSH_2), sulfato de cálcio hemihidratado ($CSH_{1/2}$) e, por último, os aluminatos de cálcio (CAH_{10} , C_2AH_8 e C_3AH_6) [50]. Pode então resumir-se todos estes elementos naquilo que Aggelokopoulou *et al.* [1] refere como “total bond water”, ou seja, o total de água ligada aos produtos hidratados. Faz-se notar que embora o $Ca(OH)_2$ (portlandite ou CH) seja também um produto hidratado, analisa-se de forma independente.

A termogravimetria é uma excelente técnica que permite calcular com precisão as quantidades de $Ca(OH)_2$ e $CaCO_3$ presentes na amostra [50]. Com recurso à forma química da reacção e à massa molar é possível calcular as massas destes compostos [94,50,27]:

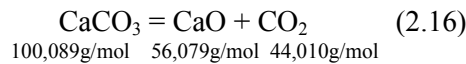


Logo a massa de $Ca(OH)_2$ perdida pode ser calculada de acordo com a seguinte relação:

$$m_{Ca(OH)_2} = mp_{Ca(OH)_2} \times \frac{mm_{Ca(OH)_2}}{mm_{H_2O}} \quad (2.15)$$

Em que m_{CH} é a percentagem de massa de $Ca(OH)_2$ na amostra, mp_{CH} a perda de massa devido à desidratação do $Ca(OH)_2$ obtida na TG, mm_{CH} a massa molar do $Ca(OH)_2$ (74g/mol) e mm_{H_2O} a massa molar da água (18g/mol).

Da mesma forma, retomando a equação 2.14, pode-se calcular a percentagem de massa de $CaCO_3$ [35,27].



Logo a massa de $CaCO_3$ perdida pode ser calculada de acordo com a seguinte relação:

$$m_{CaCO_3} = mp_{CO_2} \times \frac{mm_{CaCO_3}}{mm_{CO_2}} \quad (2.17)$$

Em que m_{CaCO_3} é a percentagem de massa de $CaCO_3$ na amostra, mp_{CO_2} a perda de massa devido à descarbonatação do $CaCO_3$ obtida na TG, mm_{CaCO_3} a massa molar do carbonato de cálcio (100,089g/mol) e mm_{CO_2} a massa molar do dióxido de carbono (44,010g/mol).

2.4.7. Influência da idade e da temperatura de hidratação na perda de massa pela TG

Existem dois processos predominantes durante a presa e endurecimento dos ligantes hidráulicos. Como foi referido em 2.1.3., uma correspondente à hidratação dos silicatos e aluminatos de cálcio ao ar ou submerso em água, e uma segunda dada pela recarbonatação do hidróxido de cálcio na presença do dióxido de carbono (CO_2) [20].

O primeiro grupo de reacções (hidratação dos silicatos e aluminatos) permite determinar o grau de hidratação. Para tal é preciso conhecer a quantidade de água quimicamente ligada aos produtos da hidratação e a perda de massa correspondente à decomposição do hidróxido de cálcio (m_{CH}). O segundo grupo corresponde à carbonatação, e através da termogravimetria é possível identificar a evolução deste processo (carbonatação e envelhecimento) [48,50,80].

Diferentes factores podem influenciar a cinética das reacções e a quantidade dos produtos da hidratação. Entre eles, a temperatura é o mais importante factor, por causa da influência que tem na estabilidade e transformação dos produtos da hidratação [66].

Segundo Rojas e Cabrera [66], a 20°C, os silicatos hidratados só são detectados após 2 dias de hidratação, e evidenciam um maior crescimento a partir dos 5-9 dias até aos 60 dias. A partir deste período, segue-se um crescimento muito suave. A 60°C existe uma grande diferença no mecanismo de hidratação, sendo que, até às primeiras 12h do processo de hidratação a fase predominante já corresponde aos silicatos hidratados.

Na figura 2.29 pode ver-se a informação termogravimétrica obtida por Lothenbach *et al* [52]. Conforme o autor, a 50°C, após 3h, os silicatos hidratados (C-S-H), a portlandite e a ettringite já se tinham precipitado. No entanto a 5°C, o consumo dos silicatos para dar origem aos seus produtos hidratados é muito lento. Somente após 6h, é que se identifica a ettringite como principal elemento hidratado, enquanto o C-S-H só aparece em quantidades significantes após 1 dia de hidratação.

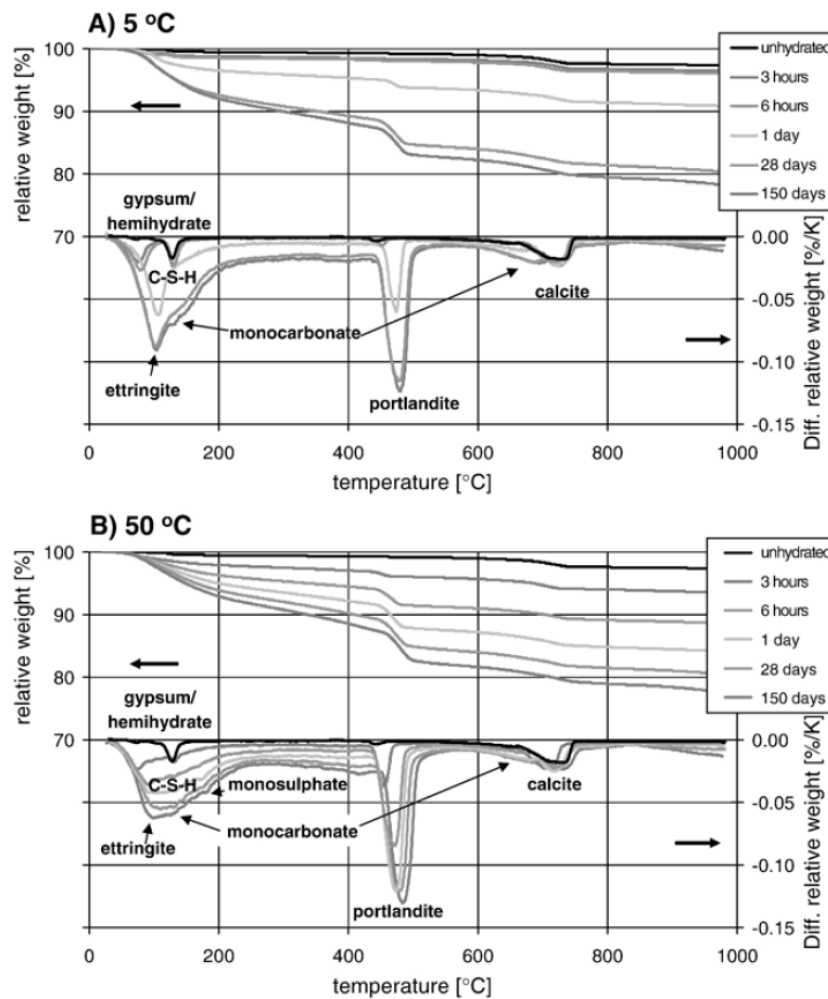


Figura 2.29 – TGA/DTG para cimento Portland resistente a sulfatos (A/L=0,4) a A) 5°C e B) 50°C em função do tempo [52].

A tendência geral identificada na termogravimetria, em função do envelhecimento das pastas de cimento, é a diminuição da massa relativa de portlandite e o aumento do carbonato de cálcio devido ao processo de carbonatação (fig. 2.28) [52]. A mesma tendência é identificada por Lanas *et al.* [48] e Rojas e Cabrera [66] através da termogravimetria.

Segundo Lanas *et al.* [48], a médio prazo (28-182 dias), as argamassas de cal hidráulica natural começam a ganhar peso. Isto acontece pois a água que se encontrava em excesso na argamassa é

eliminada e inicia-se o processo de carbonatação do ligante. Paralelamente ao processo de carbonatação, a hidratação do C_3S produz novo hidróxido de cálcio que mais tarde também sofrerá o processo de carbonatação.

A diferença mais evidente entre 20 e 60°C centra-se na forma como se processa o decréscimo do hidróxido de cálcio ao longo da cura. A 60°C o hidróxido de cálcio decresce rapidamente nas primeiras 120h, enquanto a 20°C o consumo de $Ca(OH)_2$ na fase inicial é muito reduzido. No entanto a 20°C entre os 23 e os 56 dias o $Ca(OH)_2$ reage rapidamente, e cerca de 70% do $Ca(OH)_2$ é consumido (valores relativos a 180 dias), não sobrando $Ca(OH)_2$ após 180 dias. No caso da pasta a 60°C a longo prazo vai sobrar cerca de 6% de $Ca(OH)_2$ por reagir [66].

Lanas *et al.* [48] definiram a relação entre $CaCO_3(\%)/Ca(OH)_2(\%)$. Este valor, obtido através da termogravimetria a diferentes dias, permite comparar as diferentes idades. Também permite evitar as elevadas modificações de percentagem da massa devido às grandes quantidades de carbonato de cálcio na cal hidráulica natural.

No início existe um decréscimo desta relação, pois a percentagem de $Ca(OH)_2$ aumenta devido à hidratação do C_3S até atingir um pico máximo. Segue-se uma ligeira diminuição devido ao final da hidratação do C_3S e ao processo de carbonatação [48].

Zhao *et al* [95] estudaram o efeito dos superplastificantes na hidratação de pastas de cimento através da análise termogravimétrica. Os autores chegaram à conclusão, comparando as amostras com superplastificante com uma amostra padrão sem superplastificante, a 3 e 28 dias, que a adição destes polímeros leva à retardação da hidratação da pasta de cimento no seu estágio inicial (3 dias). No entanto este efeito de retardação é ultrapassado com o decorrer da reacção de hidratação. Após 28 dias os valores de massa relativa dos silicatos hidratados (CSH) e do hidróxido de cálcio já são muito semelhantes entre as diferentes amostras.

3. CAMPANHA EXPERIMENTAL

3.1. Introdução

No presente capítulo define-se a metodologia experimental adoptada e caracterizam-se os equipamentos e materiais utilizados durante a campanha experimental, referente ao estudo da hidratação da cal hidráulica natural, NHL5, sujeita a diferentes temperaturas ambiente.

Pretende-se com a metodologia experimental garantir o maior rigor e eliminar elementos estranhos ou factores que não sejam objectivo do estudo, podendo estes influenciar a interpretação dos resultados.

O trabalho experimental foi realizado nas instalações do Departamento de Engenharia Civil (DEC) e no Departamento de Ciências dos Materiais (DCM), na Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa.

Os ensaios estão agrupados em quatro categorias. Ensaio reométricos, ensaios de espalhamento (trabalhabilidade), termogravimetria e ensaios de resistência mecânica à compressão. Estes entendem-se temporalmente, segundo a figura 3.1, em que, $t=0$ corresponde ao início da amassadura (também início do processo de hidratação), e as barras, à extensão temporal, em dias, a que cada ensaio se dedica. Como exemplo, no caso dos ensaios reométricos, estes analisam numa perspectiva reológica os primeiros 0,02 dias (30min) do processo de hidratação.



Figura 3.1 – Esquematização temporal da campanha experimental.

3.2. Caracterização dos materiais utilizados na produção das caldas

As caldas foram feitas com o recurso a três matérias-primas. Como ligante, cal hidráulica natural (NHL5), estando este material de acordo com a norma NP EN 459-1 de 2011, proveniente toda do mesmo lote e produtor (vd. fig. 3.2 e quadro 3.1 e 3.2), água da rede pública de abastecimento do concelho de Almada e um superplastificante à base de poliacarboxilato, considerado como um da 3.^a geração (vd. fig. 3.2 e quadro 3.3).

No total, foram produzidas 50 caldas de cal hidráulica natural para o estudo reológico, sendo que delas, 19 sem adição de superplastificante e 31 com a adição de superplastificante com uma dosagem de 0,6% em relação à massa do ligante.

Estas foram elaboradas para serem estudadas às temperaturas de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 50°C, no caso da parte reológica, e 5, 20 e 40°C, no caso dos ensaios de espalhamento, análise termogravimétrica e resistência à compressão. Todas com uma razão A/L de 0,5. Mais à frente, as

caldas serão caracterizadas pela temperatura e pela adição ou não de superplastificante, sendo que estas são as suas variáveis.

Destas 50 caldas, 38 foram feitas a partir de 50g de NHL5, para serem utilizadas no reómetro e na experiência termogravimétrica, e 12 a partir de 600g de NHL5, para realizar os ensaios de espalhamento.



Figura 3.2 – Matérias-primas utilizadas no fabrico das caldas. Da esquerda para a direita: Cal NHL5, recipiente de plástico com o superplastificante.

Quadro 3.1 – Características da cal hidráulica natural NHL5 [76].

Resistência mecânica à compressão (MPa)	7 dias $\geq 2,0$ 28 dias $\geq 5,0$ e $\leq 15,0$
Finura (%)	$90\mu\text{m} \leq 15,0$ $200\mu\text{m} \leq 5,0$
Blaine (cm^3/g)	9400
Tempo de presa (h)	inicial: >1 final: $\leq 15,0$
Expansibilidade (mm)	$\leq 2,0$
Sulfato (SO_3) (%)	$\leq 2,0$
Cal disponível ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (%)	$\geq 15,00$

No quadro 3.2 apresenta-se a constituição química (óxidos) da cal hidráulica natural estudada, obtida por difração de raios-X, com o apoio do Departamento de Ciências dos Materiais, na Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa.

Quadro 3.2 – Características químicas da cal hidráulica natural NHL5.

Identificação do Composto	Quantidade (%)
MgO	1,0
Al_2O_3	2,0
SiO_2	8,0
SO_3	1,0
K_2O	0,7
CaO	85,0
TiO_2	0,3
MnO	0,03
Fe_2O_3	2,0
SrO	0,05

Quadro 3.3 – Características do Superplastificante [15].

Nome comercial	ChrysoFluid Premia 180
Aspeto (cor)	Verde-claro
Densidade (20°C)	1,05± 0,01
pH	8,0 ± 2,0
Teor de iões cloreto	0,10%
Na ₂ O equivalente	1,5%
Resíduo seco (EN 480-8)	21,9% ± 1,0%

3.3. Amassadura

Neste ponto descreve-se o processo de amassadura das caldas de NHL5. As amassaduras foram todas realizadas no laboratório de materiais do DEC, no período compreendido entre Outubro de 2012 e Janeiro de 2013. O laboratório, durante as amassaduras, encontrava-se a 20±1°C e a uma humidade relativa de 66±4 %. No caso dos ensaios de espalhamento, estes são realizados nas mesmas instalações, enquanto os ensaios reológicos são realizados no CENIMAT/DCM.

3.3.1. Equipamentos

Para o processo de amassadura foram utilizados os seguintes equipamentos (vd. fig. 3.3):

- Proveta de 50ml (fig.3.3c)
- Proveta de 10ml (fig.3.3c)
- Termómetro digital
- Placa eléctrica para aquecimento da água
- Frigorífico
- Pipeta (fig.3.3c)
- Balança digital de precisão 0,1g (fig.3.3b)
- Balança digital de precisão 0,001g
- Espátula metálica (fig.3.3c)
- Copo de plástico (fig.3.3c)
- Balde de plástico de 4000ml (para produzir quantidades médias de NHL5) (fig.3.3c)
- Balde metálico de 15 litros para realização das amassaduras para execução dos provetes para ensaiar à compressão
- Copo de precipitação de 1000ml
- Berbequim da marca Bosh, regulado para uma velocidade de mistura de 800rpm (fig.3.3a)
- Boião de plástico hermeticamente selado (fig.3.3c)
- Misturador pequeno (tipo batedeira) (fig.3.3c)
- Misturador grande



Figura 3.3 – Material utilizado no processo de amassadura da campanha experimental: a) berbequim marca Bosh; b) balança digital precisão 0,1g; c) material diverso, incluindo copos de plástico para a amassadura, provetas e misturador pequeno.

3.3.2. Procedimentos

De forma a eliminar qualquer tipo de incerteza no processo de amassadura, foi delineado um procedimento experimental adoptado para todas as misturas. Independentemente de o teste ser realizado no reómetro, ser um ensaio de espalhamento ou um ensaio termogravimétrico. As únicas variáveis são a temperatura da água de amassadura, que corresponde à temperatura designada para cada experiência, e a adição ou não de superplastificante.

Foi nossa opção armazenar a NHL5 e o superplastificante à temperatura ambiente, embora os ensaios sejam conduzidos a diferentes temperaturas. Como já foi referido, a temperatura experimental só será introduzida pela água, no caso do reómetro pelo próprio equipamento que está munido de uma unidade de controlo de temperatura para simular várias temperaturas. Segundo Ghafoori e Diawara [29], o método mais simples e barato consiste então em aquecer a água, pois a água é capaz de conservar cinco vezes mais calor do que qualquer ligante ou agregado.

Em paralelo a todas as amassaduras, foi registado a temperatura ambiente no laboratório de matérias e a humidade relativa.

Procedimento 1 – Amassadura sem a adição de superplastificante

1. Medição da temperatura da água;
2. Regulação da temperatura da água até ao valor pretendido (se necessário);
3. Medição das quantidades de NHL5;
4. Colocação da água no recipiente de mistura;
5. Colocação da NHL5 no recipiente;
6. Início da amassadura e contagem do tempo durante 3 minutos;
7. Colocação após o final da mistura da calda num recipiente hermeticamente fechado e levado para o local do teste a realizar.

Procedimento 2 – Amassadura com adição de superplastificante

1. Medição da temperatura da água;
2. Regulação da temperatura da água até ao valor pretendido (se necessário);
3. Medição das quantidades de NHL5, água e superplastificante;
4. Colocação de 7/10 da água no recipiente de mistura;
5. Colocação da NHL5 no recipiente;
6. Início da amassadura e contagem do tempo (primeiros 2 minutos);
7. Adição do superplastificante e 3/10 da água após 2 minutos de amassadura, de forma suave ao longo de 10s e continuação da amassadura até aos 3 minutos;
8. Colocação após o final da mistura da calda num recipiente hermeticamente fechado e levado para o local do teste a realizar.

O que diferencia os dois procedimentos é a adição de superplastificante. A duração da amassadura é sempre de 3 minutos, no entanto, quando é adicionado superplastificante, realiza-se 2 minutos de amassadura sem adição de superplastificante e 7/10 da água de mistura mais 1 minuto de amassadura já com a adição de superplastificante.

3.4. Campanha reológica

3.4.1. Reometria

A parte reométrica da campanha reológica foi realizada no CENIMAT/Departamento de Ciências dos Materiais (DCM), com o recurso ao reómetro da marca comercial Gemini HR^{nano} da Bohlin Instruments e ao *software* reológico Bohlin Rotational. Precedentemente à realização dos ensaios reométricos, é executada a amassadura como descrita no ponto 3.3.2. Os ensaios são iniciados 6 minutos após o início da hidratação e estendem-se por aproximadamente mais 20 minutos.

Actualmente não existe nenhuma normalização para a execução de ensaios reométricos a caldas de cimento ou cal hidráulica, de tal forma que para garantir a maior coerência em todo o processo reométrico e a reprodutibilidade dos ensaios, é aqui descrito o programa definido por nós nesta fase da campanha experimental. Este programa foi baseado num já desenvolvido no DEC para testes reológicos a caldas de cal hidráulica natural, publicado em Brás *et al.* [12].

3.4.1.1. Equipamentos

Na campanha reométrica foram utilizados os seguintes materiais (vd. fig. 3.4):

- Reómetro da marca comercial Gemini HR^{nano} da Bohlin Instruments equipado com unidade para controlo de temperatura entre os -20 e 200°C;
- Computador equipado com *software* de análise reológica;
- Pipeta e colher.



Figura 3.4 – Reómetro.

3.4.1.2. Programação do ensaio

As propriedades reológicas foram medidas num reómetro rotacional, equipado com uma geometria de pratos paralelos ($\phi=40\text{mm}$), com um afastamento entre pratos (“gap”) de 2mm. A amostra é sujeita a uma pré-carga durante 30 segundos com uma taxa de corte ($\dot{\gamma}$) de 10s^{-1} , 6 minutos após o início da hidratação. Após os 30s com $\dot{\gamma}=1\text{s}^{-1}$ a amostra repousa 60s. De seguida é aplicada um programa de taxa de corte constituído por uma rampa entre os 0 e os 300s^{-1} durante 10 minutos, 60 segundos à taxa de corte máxima (300s^{-1}) e depois uma rampa descendente dos 300s^{-1} até ao repouso durante outros 10 minutos. O programa constituído pelas duas rampas vai dar origem à curva de fluxo. No total, o ensaio perfaz uma duração de 22,5 minutos. Todo este processo é esquematizado na figura 3.5.

Conjuntamente foi definido o número de pontos a obter (nº de valores registados). Um ponto a cada 10 segundos, nas rampas, e um ponto a cada 5 segundos, no patamar. Assim, totaliza-se um total de 70 pontos com a informação da tensão de corte, viscosidade plástica, taxa de corte e duração do ensaio.

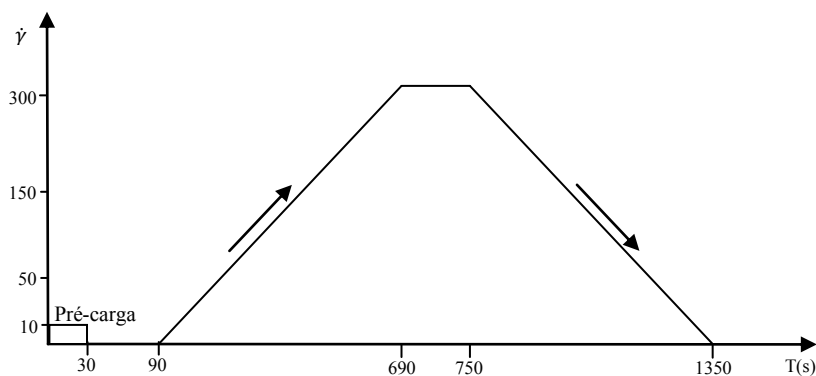


Figura 3.5 – Programa definido para os ensaios reométricos, constituído por pré-carga de 30s, rampas ascendente e descendente de 10min intercaladas por um patamar de 60s à taxa de corte de 300s^{-1} .

3.4.1.3. Ensaio para a determinação da razão A/L e dosagem de superplastificante

Previamente à execução dos ensaios para estudar o efeito da temperatura no comportamento de caldas de injeção à base de cal hidráulica natural na presença de policarboxilato, foi determinado a razão A/L e a dosagem de superplastificante.

A programação do ensaio segue as regras definidas em 3.4.1.2, no entanto, ao contrário dos ensaios referido em 3.4.1.4, estes são todos executados à temperatura ambiente de 20°C.

3.4.1.4. Ensaio reológicos para o estudo do efeito da temperatura no comportamento de caldas de injeção à base de cal hidráulica natural

O equipamento está igualmente munido com uma unidade de controlo de temperatura, colocada no prato inferior. A partir do *software* reológico é definida a temperatura pretendida para cada ensaio, sendo elas 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, e 50°C.

Para garantir que a amostra se encontra protegida, evitando transferências de material entre o ambiente e a amostra, ou para garantir que a temperatura se mantenha constante, é aplicada uma ratoeira de solvente.

3.4.2. Tratamento dos dados

Como não existe normalização referente à reometria de caldas, há que garantir uma homogeneidade no tratamento dos dados, ou seja, o mesmo factor de escolha é aplicado a todas as amostras. Pode afirmar-se que o tratamento de dados na reometria é uma prática que tem vindo a ser estudada, sendo que o mais correto será verificar o que outros autores realizaram, se essas práticas são recorrentes e são confirmadas em diversos estudos, adaptando essa informação de forma a desenvolver uma metodologia própria ou equivalente.

Segundo Papo [58], Shahriar e Nehdi [78], Fernández-Altable e Casanova [25] e Vikan *et al.* [86], só se deve considerar para análise a curva descendente, pois a estrutura nessa fase está totalmente desfloculada, garantindo assim uma melhor reprodutibilidade dos resultados. Para o cálculo da viscosidade plástica o modelo reológico, neste caso o de Bingham, deve então ser adaptado à parte linear da curva descendente [78].

Na opinião de Vikan *et al.* [86], a maior dificuldade será adaptar o modelo à parte não linear da curva de fluxo, na zona em que as taxas de corte são muito baixas. Isto pode ser um entrave, nomeadamente ao cálculo da tensão de cedência. Fernández-Altable e Casanova [25] seguem igualmente a mesma linha de pensamento. A determinação da τ_0 é normalmente feita através de modelos reológicos, calculando a tensão para uma taxa de corte de $0s^{-1}$. No entanto, o valor da τ_0 vai depender muito do modelo escolhido, o que leva normalmente a grandes discrepâncias. Devido à falta de sensibilidade dos modelos reológicos para taxas de corte muito baixas, é aqui definida uma metodologia diferente. São assim calculadas duas tensões de cedência. A tensão de cedência dinâmica (τ_{0d}) e a tensão de cedência estática (τ_{0e}). A τ_{0e} corresponde à tensão de cedência calculada a partir da curva ascendente e a τ_{0d} à tensão calculada na curva descendente, ambas a uma taxa de corte de $5s^{-1}$ (primeiro e último ponto na curva de fluxo, respectivamente, obtidos a partir dos resultados reométricos).

Em síntese, a tensão de cedência dinâmica (τ_{0d}) é a tensão mínima necessária para manter o escoamento da calda e a tensão de cedência estática (τ_{0e}), a tensão mínima necessária para iniciar esse escoamento, a partir do repouso [46].

3.5. Ensaios de espalhamento

Conquanto o ensaio de espalhamento não seja um ensaio reológico, mas sim um ensaio para aferir a trabalhabilidade da calda, neste caso avaliando a sua consistência (o tema da trabalhabilidade foi abordado no ponto 2.3.1.), é todavia uma peça essencial para perceber o comportamento das caldas de cal hidráulica natural, nomeadamente o efeito das temperaturas baixas na retardação do processo de hidratação ou retenção da presa. Dados que não são imediatamente perceptíveis aquando a realização de ensaios reométricos. Para tal foram definidas três temperaturas a ensaiar: 5, 20 e 40°C.

Embora exista normalização que prevê ensaios de fluidez de caldas, a NP EN445-2008, perante os recursos disponíveis optou-se por um procedimento mais adequado à realização destes ensaios de espalhamento ou abaixamento para caldas muito fluidas (com adição de superplastificante). Para tal, utiliza-se um procedimento semelhante ao empregue em Roussel *et al.* [70], onde é feita uma adaptação do teste do cone de Abrams, para um mini-cone (vd. fig. 3.6).

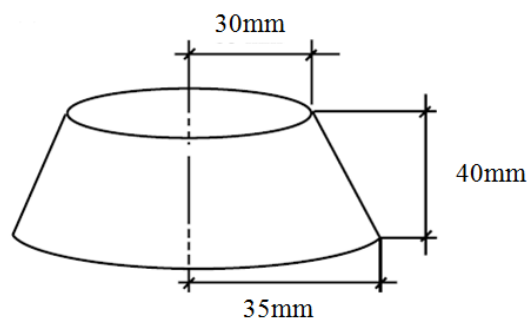


Figura 3.6 – Mini-cone adaptado utilizado no ensaio de espalhamento.

De forma a garantir a reprodutibilidade deste teste, sendo que ele é quantitativo empírico, segundo o quadro 2.2, pois serve para comparar diferentes caldas cimentícias nas mesmas condições de ensaio, fornecendo o valor do diâmetro de espalhamento, optou-se por utilizar um mini-cone (vd. figuras 3.6 e 3.7) com as seguintes dimensões: altura de 40mm, diâmetro interior na base de 70mm e diâmetro interior no topo de 60mm. Este mini-cone é mais conhecido por ser o anel do ensaio da agulha de Vicat, objecto que pode ser facilmente encontrado em qualquer laboratório de materiais de construção.

3.5.1. Material

Para a execução dos ensaios de espalhamento foram utilizados os seguintes materiais (vd. figura 3.7):

- Mini-cone (com dimensões já explicitadas em 3.6)
- Placa de vidro com 400x400mm
- Régua
- Esquadria para medição do espalhamento
- Peneiro (malha 1,18mm)
- Copo de precipitação de 1000ml
- Espátula
- Termohigrómetro

3.5.2. Procedimento experimental

Segundo o programa definido, foram executados 12 ensaios de espalhamento, sendo que cada ensaio corresponde ao procedimento a seguir explicitado.

Após a amassadura, como definida no ponto 3.3.2, para uma quantidade de 600gramas de NHL5, procedeu-se à peneiração da calda (para evitar a presença de eventuais grumos) para um copo de precipitação de 1000ml.

1. O mini-cone é centrado com a esquadria;
2. A calda é despejada para o mini-cone, até à superfície sem a compactar;
3. Eleva-se o mini-cone de forma cuidadosa na vertical e com velocidade contínua para não introduzir qualquer tipo de acção dinâmica que possa influenciar o espalhamento da calda;
4. São retirados os valores nos dois sentidos ortogonais da esquadria;
5. Recolhe-se a calda para o copo de precipitação;
6. Se for o caso, coloca-se o copo de precipitação no aparato criado para simular a temperatura ambiente de 5 ou 40°C;
7. O material é lavado e seco (pistola de ar comprimido).

Este processo é realizado 6 vezes, o que corresponde ao encadeamento do ensaio. Ou seja, este processo é realizado aos 5, 15, 25, 35 minutos e ainda às 1h00 e 1h30, após o início da amassadura.

Para garantir que as diferentes amostras estejam sujeitas às mesmas condições de ensaio no laboratório (i.e. expor de igual forma as diferentes amostras ao “ruído” introduzido pelas condições experimentais) realizou-se sempre pares diferentes de amostras (alusivas a cada temperatura) em cada dia de ensaio.

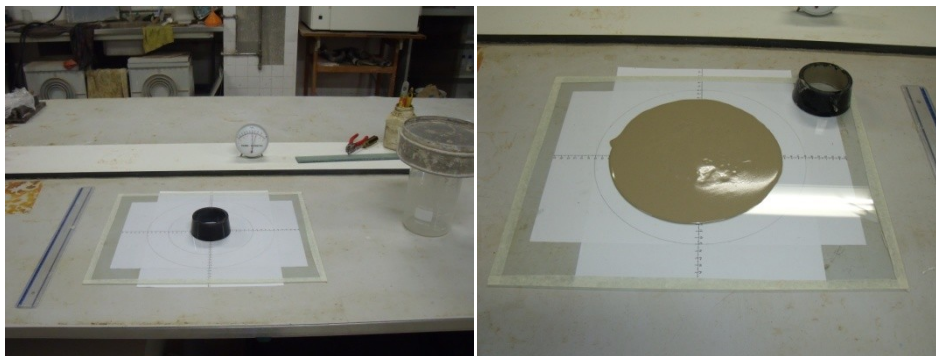


Figura 3.7 – Ensaio de espalhamento e equipamento utilizado: mini-cone, placa de vidro, régua esquadria para medição do espalhamento, peneiro (malha 1,18mm) e copo de precipitação de 1000ml.

3.5.3. Controlo da temperatura

Uma vez que os ensaios de espalhamento foram executados para amostras a 5, 20 e 40°C durante um período de 1,5 horas, tiveram que ser criadas condições para acondicionar a calda de cal hidráulica natural sempre a uma temperatura constante durante o tempo de ensaio. No caso do ensaio a 20°C, como se pode ver no quadro 3.4, a temperatura ambiente foi sempre ideal para a sua execução. No entanto, para os ensaios a 5 e 40°C recorreu-se ao aparato apresentado na figura 3.8. Para manter a calda a 5°C, recorreu-se a um saco térmico, a água previamente colocada no frigorífico e a gelo, sendo a temperatura registada por um termómetro electrónico. No caso da calda a 40°C, esta foi submetida a um banho de água quente ou banho-maria regulado a 40°C.

No caso da água da rede se encontrar a uma temperatura inferior à do ensaio, esta era previamente aquecida e regulada para a temperatura pretendida. Para o ensaio a 5°C, foram previamente colocados 3 litros de água no frigorífico, até atingirem uma temperatura de 5°C.



Figura 3.8 – Aparato criado para simular a temperatura ambiente de 5 ou 40°C. Da esquerda para a direita: Termómetro digital, saco térmico e banho-maria.

Quadro 3.4 – Temperatura ambiente e humidade relativa do laboratório durante os ensaios.

Data	19-11-2012	21-11-2012	22-11-2012	26-11-2012	11-12-2012	13-12-2012
Temp. Ambiente (°C)	20	20	20	20	20	18
Humidade relativa (%)	64	64	62	62	62	70

3.5.4. Resultados

O espalhamento de cada calda é determinado pela média dos dois diâmetros ortogonais medidos, sendo, portanto, calculado de acordo com a equação (3.1).

$$D_m = \frac{D_1 + D_2}{2} \quad (3.1)$$

Onde, D_1 e D_2 representam os diâmetros nos sentidos ortogonais após a realização do ensaio (mm); D_m espalhamento (mm).

3.6. Termogravimetria

Como já foi mencionado no ponto 2.4.2., a termogravimetria (TG) é a técnica que mede a mudança de massa de uma substância em função da temperatura, estando esta substância sujeita a um programa de controlo da temperatura [35]. No conjunto, a termogravimetria faz parte da análise termogravimétrica (TGA), que alia a parte experimental da TG à interpretação dos dados daí obtidos, nomeadamente a identificação das reacções e análise da composição da amostra.

Esta campanha experimental foi desenvolvida no laboratório de termo-higroscopia, no Departamento de Engenharia Civil, onde está instalado o equipamento. Envolve seis amostras diferentes, três com superplastificante e três padrão sem adição de superplastificante, hidratadas a diferentes temperaturas ambiente, 5, 20 e 40°C. Segundo o programa definido, as amostras são analisadas aos 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias de hidratação.

3.6.1. Equipamento

O equipamento termogravimétrico utilizado envolve um aparato composto por quatro elementos principais. O equipamento de análise TG-DTA/DSC STA 449 F3 Jupiter da Netzsch-Gerätebau GmbH, uma unidade de refrigeração regulada para 27°C, um computador instalado com um *software* para análise termogravimétrica e ainda um sistema de abastecimento da atmosfera do TG-DTA/DSC constituída por gás inerte (Azoto) (vd. fig. 3.9). Para além deste aparato foi utilizado um peneiro de malha 106 µm na preparação da amostra.



Figura 3.9 – TG-DTA/DSC STA 449 F3 Jupiter da Netzsch-Gerätebau GmbH.

3.6.2. Programa experimental

De acordo com o que se descreveu anteriormente, o equipamento utilizado para a TG é o TG-DTA/DSC STA 449 F3 Jupiter da Netzsch. Antecipadamente à realização dos ensaios foi montada a haste portadora da amostra (“sample carrier”), própria para trabalhar com o cadinho da TG segundo as instruções em Netzsch [28]. Esta é formada por um cana em alumina, um escudo de radiação (“radiation shield”) e um termopar do tipo S¹¹ no cadinho de TG. Após a montagem da haste procedeu-se à calibração da balança.

3.6.2.1. Preparação das amostras

Segundo a programação definida para o ensaio, é retirado uma amostra do recipiente. Pretende-se que a amostra seja a mais representativa, por isso, principalmente no TG executado aos 3 dias de idade, teve-se o cuidado em seleccionar uma amostra transversal, isto porque à superfície da amostra a quantidade de água seria menor do que no interior desta. A amostra foi dividida em quatro partes com o auxílio de um escopo e depois dividida em partes mais pequenas. Após isso, as amostras são degradadas e moídas num almofariz, até se transformarem em pó e peneiradas num peneiro com malha de 106 µm para o interior de uma caixa previamente limpa. A amostra peneirada é recolhida da caixa para uma placa de petri e depois colocada no cadinho TG (vd. fig. 3.10) com o auxílio da espátula metálica. No final, após o ensaio, a amostra ensaiada é retirada e limpo o cadinho, com o auxílio de um cotonete e álcool. Se sobrar algum resíduo, o cadinho é aquecido no TGA sem amostra até o resíduo desaparecer.

¹¹ O termopar do tipo S é constituído por 10%Pt/Pt-Rh e adequado para medições até 1650°C [28].

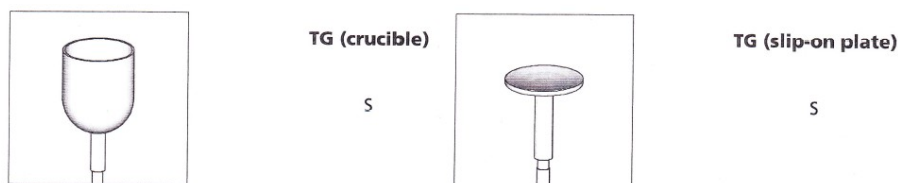


Figura 3.10 – Cadinhos utilizado na termogravimetria. No caso do TG-DTA/DSC do DEC é utilizado o cadinho da esquerda (TG – “crucible”).

3.6.2.2. Efeito da peneiração na termogravimetria

Foram executados ensaios para aferir a diferença entre a amostra sem e com peneiração após a moagem. Não são evidentes diferenças, como se verifica na figura 3.11. As perdas de massa são iguais para os dois ensaios, sendo que a única diferença observável é uma ligeira redução no ruído quando se calcula a primeira derivada da perda de massa. No entanto opta-se por utilizar a peneiração como forma de homogeneizar a amostra, diminuindo assim possíveis variáveis entre os diversos ensaios de TG.

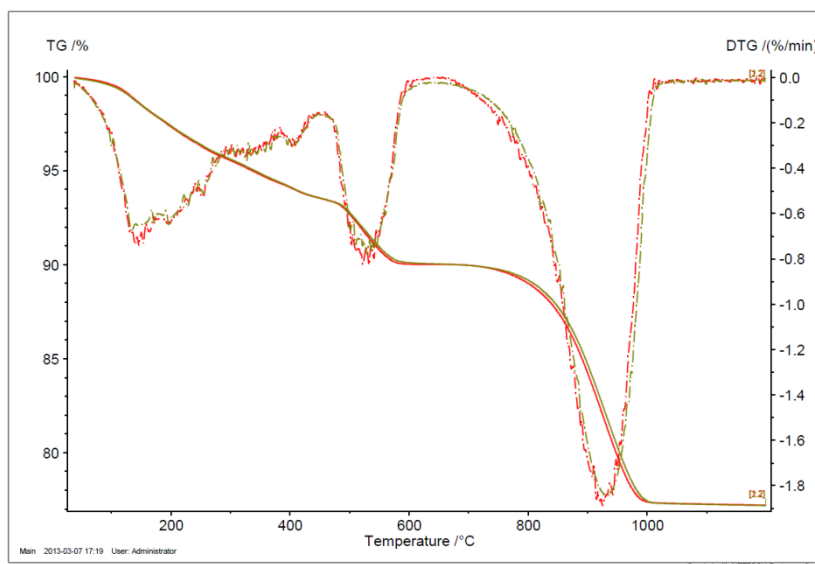


Figura 3.11 – Comparação da TG com e sem peneiração da amostra.

3.6.1.2 Programação dos testes

O programa experimental foi definido através do *software* STA 449, onde são inseridas as variáveis da TA. Foi definida uma taxa de aquecimento de 20°C/min, entre os 40 e os 1200°C. O programa da temperatura é caracterizado por um patamar isotérmico inicial a 40°C, e depois o aquecimento linear a 20°C/min até aos 1200°C. No final, ainda é definida uma paragem de segurança se a temperatura da mufla ultrapassar os 1250°C. A atmosfera foi definida como azoto (N₂), em condições dinâmicas (“dynamic conditions”) com gás de protecção, comportando uma pressão de entrada de 0,5Bar e um caudal interno de 50ml/min. Este programa segue as práticas recomendadas no manual do equipamento.

3.6.3. Análise termogravimétrica

Como já foi referido, a termogravimetria refere-se unicamente à parte experimental. A análise termogravimétrica é assim o instrumento completo, que inclui a TG e a análise e interpretação dos resultados obtidos na parte experimental. Os valores foram tratados com recurso a um programa de cálculo e a um programa de análise térmica. Existem várias metodologias para tratar os valores. A primeira foi mencionada em 2.4.2, segundo a figura 2.24, onde são determinadas as temperaturas de início e fim da reacção, as temperaturas extrapoladas, T_e e T_0 e ainda a temperatura de pico, T_p . A perda de massa é então calculada entre os valores T_e e T_0 .

Outra metodologia adoptada por muitos autores é a definição de pontos característicos, ou seja, um intervalo de temperatura para as reacções com uma temperatura inicial e final. Esta última metodologia é mais adequada quando se pretende comparar uma grande quantidade de resultados, de forma a garantir que o cálculo das perdas de massa é executado sempre na mesma gama de valores, isto claro, considerando que as condições experimentais são sempre as mesmas (atmosfera, taxa de aquecimento). Para além disso, devido à complexidade da amostra, não existem patamares horizontais, logo a aplicação do primeiro método sofreria algumas alterações, pois as temperaturas extrapoladas partem do pressuposto que existe um patamar horizontal no qual é definida uma recta que intercepta a recta tangente ao ponto da T_p . No entanto o valor T_p , independentemente do método, será sempre identificado como uma “impressão digital” da reacção.

No seguimento, com a utilização do programa de análise térmica (vd. fig. 3.12), são definidos os pontos característicos. Primeiramente é fornecida a parte termogravimétrica (perda de massa em %), a partir da qual é feita a sua 1ª derivada, DTG, ou derivada termogravimétrica. A 1ª derivada permite identificar com maior precisão o início e fim das reacções e determinar a T_p com o auxílio das funcionalidades deste programa.

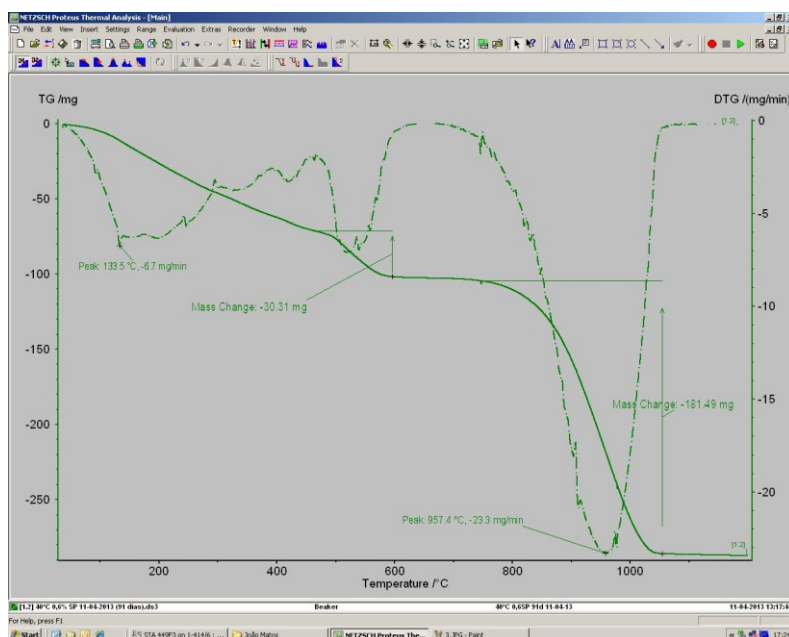


Figura 3.12 – Programa de análise térmica. Identificação das temperaturas de pico (T_p) e das perdas de massa.

Outra funcionalidade disponível no programa é o “Smoothing”. Esta é definida em Speyer [79] como a técnica utilizada para desenvolver equações polinomiais para ajustar a informação obtida na TG. Adoptando-se no mínimo ajustamentos com polinómios do segundo grau, a informação pode ser suavizada, do inglês “smoothed”. O ruído presente na informação TG pode ser assim removido, sem perturbar a tendência geral da informação que representa as propriedades do material.

3.6.4. Controlo da temperatura de hidratação

Como o presente estudo incide na investigação da hidratação de caldas de cal hidráulica natural a diferentes temperaturas ambiente (com e sem SP), tem de se garantir que essas condições são respeitadas, ainda mais quando a análise de uma determinada calda se prolonga por um período alargado, como é o caso da TG, onde as amostras são analisadas aos 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias de hidratação. Para tal, como se ilustra na figura, é utilizada uma estufa a 40°C para as caldas mantidas a esta temperatura e um equipamento de refrigeração (frigorífico) para armazenar as caldas a 5°C.

Embora no caso do frigorífico não exista um equipamento que registre e temperatura ao longo do tempo, foi colocado um termómetro electrónico no seu interior e registado ao longo do período em que foi realizada esta campanha experimental a temperatura no seu interior, que rondou sempre os 5°C. Verificou-se que, existindo quase nenhuma transferência de calor entre o interior do frigorífico e o exterior, devido ao seu isolamento térmico, a temperatura mantém-se sempre constante neste período.

A amostra à temperatura ambiente encontra-se a $20 \pm 1^\circ\text{C}$, e a uma humidade relativa de $55 \pm 10\%$, sendo que daqui em diante estas condições passam a ser designadas por amostra a “20°C” de forma a simplificar a leitura.

3.7. Determinação da resistência à compressão

Esta parte da campanha experimental tem como objectivo averiguar a evolução da resistência mecânica à compressão das caldas de cal hidráulica natural ao longo do tempo. Para tal é realizado este ensaio aos 7, 14 e 28 dias.

Embora exista normalização disponível para a execução destes ensaios, a EN1015-11, estes são específicos para o estudo de argamassas e não de caldas de cal hidráulica natural; para além disso, a metodologia imposta por esta norma foi condicionada quer devido à necessidade de utilizar grandes quantidades de matéria-prima, quer à disponibilidade do material (moldes para provetes). Assim, para que seja legível todo o procedimento experimental, visto este não obedecer à norma, é aqui explanada em detalhe a campanha experimental.

3.7.1. Execução dos provetes

À semelhança dos restantes procedimentos experimentais, para a determinação da resistência à compressão foram produzidos provetes com cal hidráulica natural (NHL5) com e sem adição de superplastificante, sujeitos a um processo de hidratação com temperaturas a 5, 20 e 40°C (fig.3.13). Os provetes apresentam forma prismática com as dimensões 40 x 40 x 160 cm, sendo que no total foram executados 42 provetes, 7 para cada par temperatura/sem ou com policarboxilato.

A amassadura da calda para os provetes decorreu durante 5 minutos contínuos para as caldas sem policarboxilato. No caso das caldas com policarboxilato, nos primeiros 2 minutos é executada a amassadura com 7/10 da água, após os 2 minutos é adicionado o policarboxilato com os restantes 3/10 de água e prolonga-se a amassadura durante mais 3 minutos. Após a amassadura a calda é peneirada e colocada nos moldes.

Os moldes foram previamente acondicionados nos ambientes próprios, ou seja, os moldes para as caldas a 5°C estiveram colocados no equipamento de refrigeração durante 72 horas e foram retirados imediatamente antes da colocação da calda. Após a colocação da calda eles são novamente colocados dentro do frigorífico. No caso dos provetes a 40°C, os seus moldes estiveram numa estufa durante 72 horas a 40°C. Os moldes dos provetes a 20°C encontravam-se no laboratório à temperatura ambiente. No total foram utilizados 15 moldes com capacidade para 45 provetes.

Após a moldagem, os provetes permaneceram dentro de sacos de polietileno durante os primeiros 5 dias. Após estes 5 dias procedeu-se à desmoldagem de forma cuidadosa no manuseamento dos utensílios utilizados, bem como dos próprios provetes, de modo a não provocar danos. Por último procedeu-se à identificação dos provetes.



Figura 3.13 – Presa e endurecimento dos provetes a 5°C (esquerda), 20°C (centro) e 40°C (direita).

3.7.2. Determinação da Resistência à Compressão (R_{comp}).

O ensaio foi realizado nas instalações do Departamento de Engenharia Civil da FCT-UNL. O equipamento preparado para ensaiar à compressão com denominação comercial de “ZWICK Z050” com uma célula de carga de 50 kN, uma pré-carga de 10N e uma velocidade de aplicação de carga de 0,7 mm/min.

Na parte experimental seguiram-se os seguintes pontos:

- Os provetes são previamente divididos em duas metades antes do ensaio;
- Com o apoio de uma craveira são retiradas as dimensões do provete e registadas;
- O provete é colocado centrado na máquina utilizando-se um molde metálico, para garantir uma maior uniformidade na aplicação da carga e aderência entre o provete e as prensas (fig. 3.14);
- O provete é ensaiado à compressão. Durante o decorrer do ensaio os valores da deformação e força aplicada são registados num programa computacional próprio, sendo que após a identificação da rotura o ensaio é parado e o valor máximo da força aplicada (F_{comp}) é registado.



Figura 3.14 – Equipamento preparado para a realização dos ensaios de resistência à compressão.

A resistência à compressão é calculada da seguinte forma:

$$R_{comp} = \frac{F_{comp}}{\text{Área da Secção}} \quad (3.2)$$

Em que:

R_{comp} – Resistência à compressão [MPa]

F_{comp} – Carga de rotura à compressão [kN]

Área da Secção – Área da secção da aplicação da carga [m²]. Esta é determinada através da largura do provete que é obtida pelas medições com a craveira multiplicada pela largura do molde metálico (0.04m).

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

4.1. Introdução

No presente capítulo são apresentados os resultados obtidos durante a campanha experimental, anteriormente descritos no capítulo 3. Paralelamente são explanados os resultados em coordenação com a bibliografia já existente e relatada no capítulo 2, com o objectivo de dar resposta às questões que conduziram à realização do presente estudo.

Assim, a estrutura deste capítulo divide-se por uma primeira abordagem à reologia (campanha preliminar), com o propósito de determinar A/L e a dosagem do superplastificante. De seguida desenvolve-se toda a campanha reológica com o intento de analisar o efeito da temperatura no comportamento de caldas de injeção à base de cal hidráulica natural na presença de policarboxilato no estado fresco, e por último dá-se uma perspectiva mais alargada da hidratação deste mesmo material, com recurso à análise termogravimétrica.

4.2. Campanha reológica preliminar – Determinação da razão A/L e dosagem de policarboxilato

Perante a incerteza associada à melhor combinação A/L e dosagem de superplastificante do tipo policarboxilato em caldas à base de cal hidráulica natural, foram realizados previamente ensaios reométricos. Recorreu-se para tal a três razões de A/L 0,55, 0,50 e 0,45, e para cada uma variou-se a dosagem de policarboxilato seguindo a metodologia de amassadura descrita antes no procedimento 2. Em detrimento da dificuldade associada à caracterização do superplastificante, designadamente a sua estrutura molecular (grau de polimerização) e peso molecular, estudou-se a influência de pequenas variações na dosagem de superplastificante na fluidez das caldas de modo a aferir a dosagem óptima de superplastificante (wt%). Como já ficou referido no cap. 2.3.4., a dosagem óptima ou de saturação é a dosagem a partir da qual não são perceptíveis ganhos evidentes na fluidez [67,84].

Neste ensaio, para cada A/L foram executadas 12 caldas, começando com uma amostra padrão sem adição de superplastificante para cada A/L, e outras 11 caldas com uma dosagem entre 0,2% e 1,2% da massa do ligante.

Como se observa na figura 4.1, para os diferentes A/L, a partir de uma dosagem de superplastificante de 0,6% da massa de ligante deixa-se de verificar ganhos evidentes na fluidez na mistura. Na mistura com um A/L de 0,45 está bastante patente que a partir dos 0,6%, os ganhos são reduzidos comparativamente à viscosidade plástica inicial. Embora para um A/L de 0,50 se verifique uma redução ligeira ainda após os 0,6%, esta é muito circunscrita. Conquanto em muitos dos estudos consultados seja utilizado cimento Portland na execução de caldas, podem-se referir alguns, como o caso de Shahriar e Nehdi [78], onde a dosagem óptima é aproximadamente 0,5%, ou Fernández-Altable e Casanova [25], onde a dosagem óptima encontra-se entre os 0,5 e 0,6%, independentemente da temperatura.

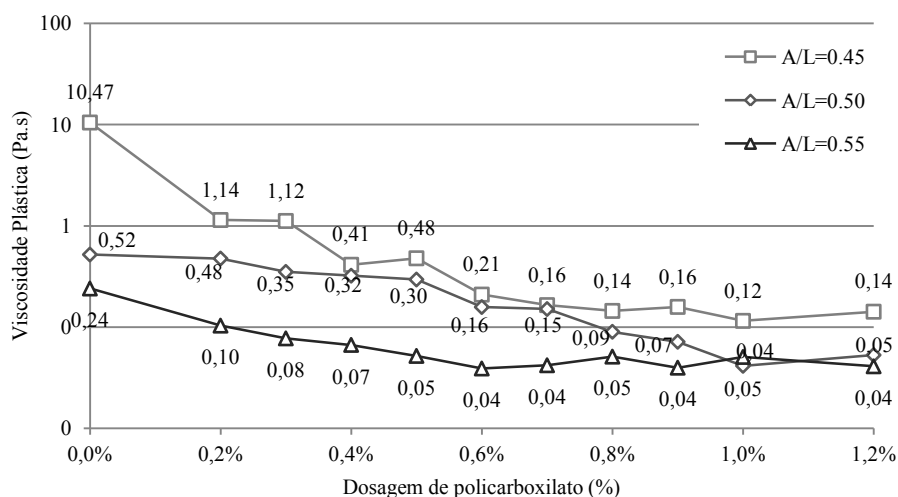


Figura 4.1 – Evolução da viscosidade plástica das caldas de NHL5 em função da dosagem de policarboxilato.

Segundo Fernández-Altale e Casanova [25], a dosagem de saturação também pode ser aquela para a qual não existe um decréscimo significativo da tensão de cedência, τ_0 . A partir da figura 4.2 pode-se concluir que para o caso de um $A/L=0,55$, é conseguida uma redução de 65% da τ_0 entre a amostra sem adição para um wt% de 0,6. A partir de uma dosagem e 0,5% verifica-se logo um decréscimo muito reduzido. Assim, pode-se considerar que a dosagem de saturação para $A/L=0,55$ é de 0,6% da massa de ligante.

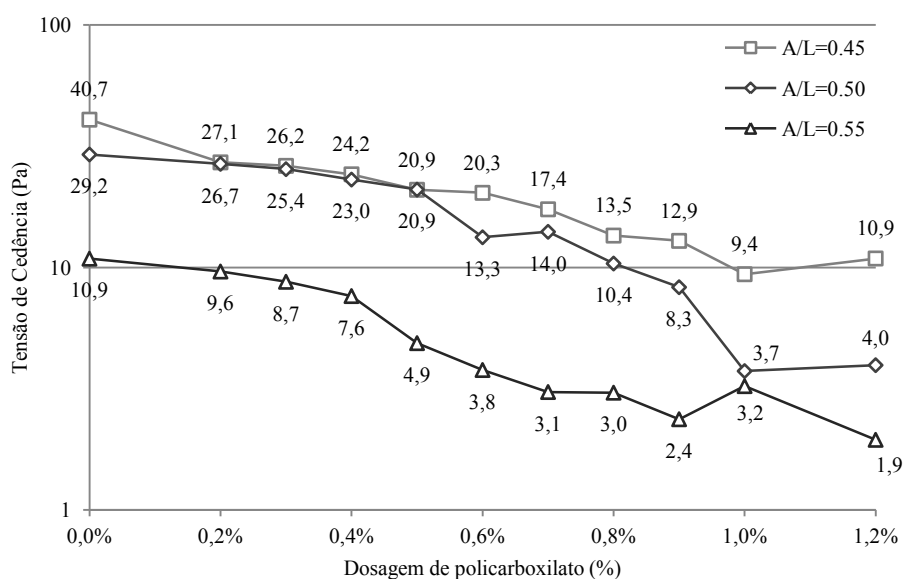


Figura 4.2 – Evolução da tensão de cedência das caldas de NHL5 em função da dosagem de policarboxilato.

Para A/L de 0,5 existe uma grande redução da τ_0 (cerca de 87%) entre a dosagem de policarboxilato de 0 a 1,0%, no entanto, se se comparar estes valores com os da viscosidade, a partir dos 0,6% não se verifica grandes melhorias na fluidez. Enquanto nos valores da τ_0 , entre 0 e 0,6%, se tem uma redução para mais de metade (54%). Por último, para $A/L=0,45$, até um wt% de 0,6 tem-se uma redução para metade da tensão de cedência, sendo que o valor mais baixo é para 1,0%.

Tanto para w/b de 0,50 como de 0,45 verificou-se um aumento da tensão de cedência e da viscosidade a partir dos 1,0% de dosagem de SP. Isto pode dever-se a fenómenos de instabilidade já relatados por Golaszewski [31], Greisser [32], Roncero [67], Winnefeld *et al.* [87], entre outros, dando origem a efeitos de segregação, exsudação ou perda do efeito fluidificante.

Após esta campanha, com o objectivo de aferir o efeito fluidificante do superplastificante do tipo policarboxilato em função da dosagem, considerou-se para efeitos da restante campanha experimental a utilização de uma dosagem de policarboxilato de 0,6% da massa do ligante, e um valor de A/L de 0,5.

4.3. Caracterização reológica das caldas de cal hidráulica natural (NHL5)

4.3.1. Testes sem adição de policarboxilato

Com o objectivo de analisar o comportamento e comprovar a eficiência de caldas com adição de superplastificante do tipo policarboxilato, sujeitas a diferentes temperaturas, há que definir uma amostra referência, para tal, nas mesmas condições ambiente, foram produzidas tanto caldas com a adição de policarboxilato como caldas sem adição deste adjuvante. Como já foi referido, as temperaturas em estudo são 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, e 50°C; no entanto, como se vai explanar nos seguintes capítulos, para 35, 40, 45, e 50°C verificaram-se comportamentos diferentes, nomeadamente devido à aceleração da evaporação da água de mistura e da hidratação.

Na figura 4.3 ilustra-se as curvas de fluxo obtidas durante a experiência reométrica. Como já foi abordado no capítulo 2.2, a partir das curvas podem-se obter diferentes propriedades reológicas que caracterizam a calda, tais como a tensão de cedência, a viscosidade plástica e ainda as áreas correspondentes ao processo de floculação e desfloculação que darão origem à tixotropia. Para tal proceder-se-á a uma análise individual de cada temperatura e no final far-se-á uma confrontação de resultados.

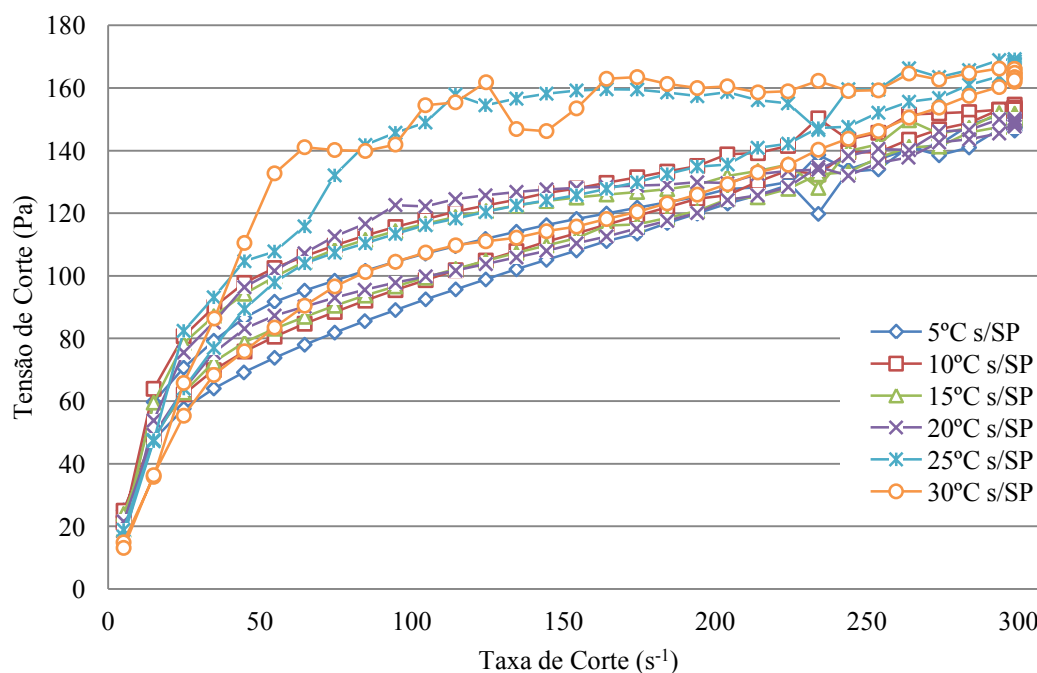


Figura 4.3 – Curvas de fluxo para caldas sem adição de policarboxilato.

Todas as curvas apresentam um comportamento reofluidificante (vd. fig. 4.3). No conjunto, curva ascendente e descendente dão origem à curva de fluxo, caracterizada pelo comportamento tixotrópico mas com as devidas limitações já referidas no ponto 2.2.5.

4.3.1.1. Relação viscosidade plástica – temperatura

Para a determinação da viscosidade plástica foi utilizado o modelo de Bingham. Este modelo foi adaptado ao troço recto descendente da curva de fluxo, seguindo os exemplos de Papo [58], Shahriar e Nehdi [78], Fernández-Altable e Casanova [25] e Vikan *et al.* [86], num intervalo de taxas de corte definido entre os 300 e os 65 s^{-1} , para todas as temperaturas. Na figura 4.4 apresenta-se a aplicação deste método no caso da curva descendente a 5°C sem policarboxilato.

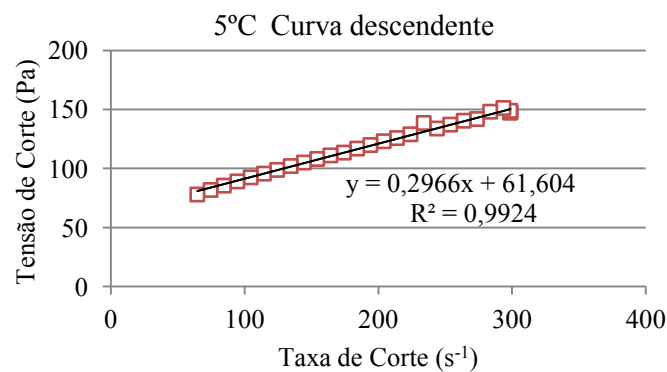


Figura 4.4 – Modelo Bingham adaptado à curva descendente a 5°C sem policarboxilato.

Aplicando o método indicado acima para todas as curvas descendentes, a 5, 10, 15, 20, 25 e 30°C, obteve-se a curva observada na figura 4.5. Esta curva representa a variação da viscosidade plástica em Pa.s, em função da temperatura para caldas sem adição de policarboxilato e com um A/L de 0,5.

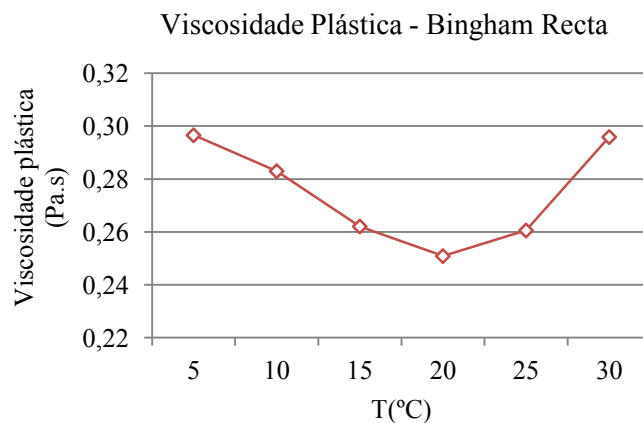


Figura 4.5 – Evolução da viscosidade plástica em função da temperatura para caldas de NHL 5 sem policarboxilato.

Como se pode ver na figura 4.5, existe um evidente decréscimo da viscosidade entre os 5°C e os 20°C, e depois um aumento a partir dos 20°C até aos 30°C. Embora a viscosidade a 5°C seja praticamente idêntica à viscosidade registada a 30°C, a variação da viscosidade é muito mais acentuada entre os 20 e os 30°C do que na primeira parte entre os 5°C e os 20°C. Este comportamento está de acordo com

estudos consultados, nomeadamente Greisser [32], onde também é relatada a diminuição da viscosidade para caldas de cimento entre os 8 e os 20°C e depois um aumento até aos 30°C, ou ainda Shahriar e Nehdi [78], onde a viscosidade aumenta continuamente a partir dos 23°C até aos 60°C.

4.3.1.2. Relação tensão de cedência – temperatura

A característica na qual se vai notar uma maior diferença de valores, e que será abordada mais à frente no capítulo 4.3.3., entre caldas com e sem adição de policarboxilato é a tensão de cedência (τ_0). Aqui far-se-á primeiramente a abordagem desta característica para caldas sem a adição de policarboxilato.

Como já foi definido em 3.4.1.3, a tensão de cedência é analisada em três perspectivas, tensão de cedência de Bingham (τ_{0B}), obtida a partir do modelo reológico respectivo, tensão de cedência dinâmica (τ_{0d}) e a tensão de cedência estática (τ_{0e}). Assim, τ_{0d} corresponde à tensão de cedência calculada a partir da curva descendente e τ_{0e} à tensão de cedência na curva ascendente, ambas para uma taxa de corte de $5s^{-1}$. Como se pode ver na figura 4.6, a tensão de cedência aumenta entre os 5 e os 25°C, de 62Pa para 87Pa, respectivamente. Estes valores são obtidos através do modelo reológico de Bingham e correspondem à intersecção deste modelo com o eixo das tensões de corte, ou seja, em $\dot{\gamma}=0s^{-1}$. No entanto estes valores afastam-se muito do real valor da tensão de cedência. Em consequência, os valores da figura 4.6 são classificados como tensão de cedência de Bingham, τ_{0B} , pois estão associados ao modelo com o mesmo nome e está adaptado à zona linear da curva de fluxo.

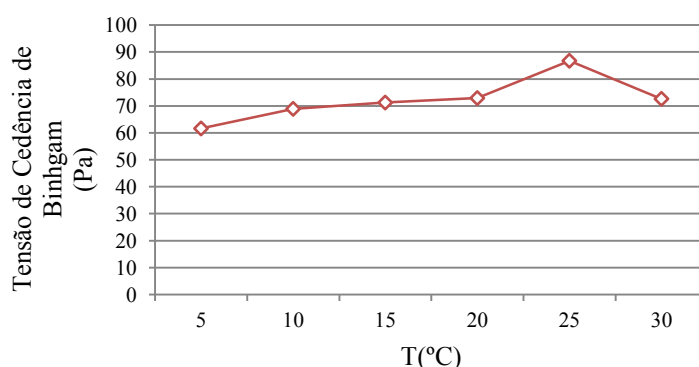


Figura 4.6 – Tensão de cedência de Bingham em função da temperatura para caldas de NHL 5 sem policarboxilato.

Outro factor que pode ajudar a compreender estes valores da tensão de cedência são os da viscosidade plástica. Sendo que a viscosidade plástica no modelo de Bingham corresponde ao seu declive: quanto menor for o declive, mais alto será o ponto em que a recta intersecta o eixo y correspondente à tensão de corte. Assim, cruzando os dados das figuras 4.5 e 4.6, percebe-se que com a diminuição da viscosidade e respectivamente do declive na figura 4.5, vai-se obter um aumento da τ_{0B} na figura 4.6.

Esta primeira interpretação dos dados segue a tendência da grande maioria dos estudos, onde a tensão de cedência é calculada com base nos modelos reológicos.

Um problema que se encontrou foi a adaptação do modelo de Bingham para as temperaturas acima de 30°C, o que não permite apresentar valores representativos para estas temperaturas. Em todo o caso elas são referidas na tensão de cedência estática e dinâmica.

Contrariamente ao que se observa na figura 4.6, na figura 4.7 (tensão de cedência dinâmica) tem-se um comportamento totalmente diferente. As tensões de cedência são muito mais baixas, no máximo 25Pa, para 5°C, comparando com os 62Pa para a mesma temperatura, descendo progressivamente até ao 30°C seguindo-se uma ligeira estabilização nos 35 e 40°C e depois uma grande subida nos valores nos 45°C.

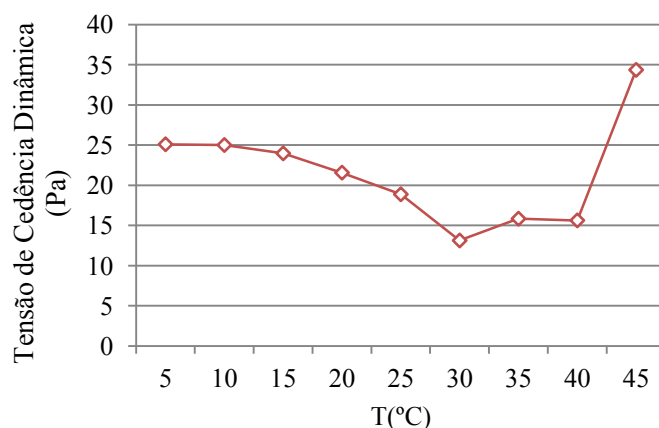


Figura 4.7 – Tensão de cedência dinâmica em função da temperatura para caldas de NHL 5 sem policarboxilato.

Grande parte da bibliografia que versa a reologia aborda essencialmente o comportamento das caldas com a adição de policarboxilato. Isto é justificável, pois as caldas realizadas com esta razão de A/L não são interessantes em termos de aplicação prática devido à sua elevada tensão de cedência e viscosidade. Paralelamente foram realizados ensaios de espalhamento, que podem ser relacionados com a tensão de cedência da calda, sujeita ao seu próprio peso, no entanto, para as caldas de NHL5 sem policarboxilato não existiu espalhamento.

A diminuição da tensão de cedência entre os 5 e os 30°C pode ser explicada pelo comportamento coloidal da calda. A possível formação de cristais de gelo a baixas temperaturas, e o aumento da viscosidade da água [45], pode influenciar a tensão de cedência. Por outro lado, com o aumento da temperatura também se promove a dispersão e o aumento do movimento Browniano¹² das partículas, o que pode diminuir a tensão de cedência. Porém, a partir dos 40°C e até ao 45°C verifica-se um grande aumento da τ_{0d} , maioritariamente devido à aceleração do processo de hidratação e devido à evaporação da água de mistura. Note-se, contudo, que a amostra se encontrava num ambiente condicionado devido a utilização da protecção dos pratos planos que minimiza a evaporação de água. No entanto existia, em comparação com os testes realizados a temperaturas mais baixas, muito mais água condensada nas paredes da protecção dos pratos, o que significa uma maior perda de água por parte da amostra.

Em Greisser [32] é possível identificar duas situações semelhantes. No caso de dois cimentos analisados, num primeiro constata-se uma τ_0 constante entre 8 e 20°C e depois uma duplicação desse valor entre os 20 e os 30°C. No caso de um segundo cimento, verifica-se que existe uma ligeira diminuição da τ_0 entre os 8 e os 20°C, de 40 para 30 N.mm, e depois um aumento até aos 30°C. Em Shahriar e Nehdi [78], a tensão de cedência também aumenta a partir dos 23°C. No entanto, é preciso ter em conta que os materiais são diferentes, logo o importante é que é possível corroborar esta tendência, sem ter que existir uma correspondência exacta nas temperaturas.

O terceiro parâmetro a estudar é a tensão de cedência estática (vd. fig. 4.8). Como foi referido no ponto 3.4.1.3., esta corresponde à tensão mínima que é necessário aplicar para que se inicie o escoamento da calda, obtida a partir da curva ascendente para uma taxa de corte de $5s^{-1}$. Segundo Koehler [46] e Koehler e Fowler [47], pode-se relacionar a tensão de cedência estática ao efeito de segregação e às pressões exercidas pela mistura cimentícia na cofragem. Deste modo, o desejável é

¹² O movimento Browniano é a agitação aleatório dos átomos e moléculas que resulta no constante choque entre estas promovendo a deslocação da partículas para locais mais favoráveis à ligação entre elas e outras partes da microestrutura [10]. Ainda segundo [9] e [25], o aumento da temperatura promove o crescimento do movimento Browniano e em consequência diminui a viscosidade plástica e a tensão de cedência.

que a tenção de cedência estática aumente rapidamente com o tempo para evitar efeitos de segregação e elevadas pressões sobre a alvenaria.

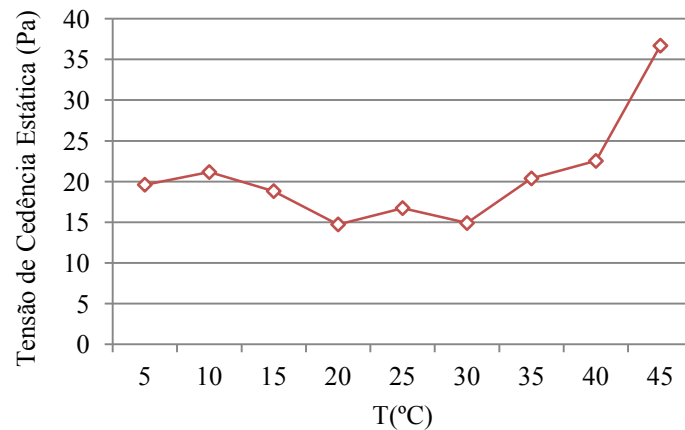


Figura 4.8 – Tensão de cedência estática em função da temperatura para caldas de NHL 5 sem policarboxilato.

Em primeiro lugar, é preciso ter em consideração que a τ_{0e} é obtida 20 minutos antes da τ_{0d} . Se se quiser aprofundar futuramente a evolução da τ_{0e} deve-se, após os 20 minutos de ensaio e o repouso, iniciar um novo ensaio para obter um novo valor da τ_{0e} . Assim, ter-se-ia a τ_{0e} (t=0min) e τ_{0e} (t=20min) por exemplo. No entanto, este procedimento é remetido para os desenvolvimentos futuros. Segundo Koehler [46] e Koehler e Fowler [47] a tensão de cedência estática é superior à dinâmica, muito devido à construção de uma estrutura na calda enquanto esta está em repouso.

Na figura 4.9 antevêm-se as diferenças entre a tensão de cedência estática e dinâmica. A partir dos 30°C a τ_{0e} é superior à τ_{0d} . A τ_{0d} apresenta um comportamento muito mais estável, pois o valor é obtido a partir da curva descendente, onde a calda se encontra totalmente desfloculada.

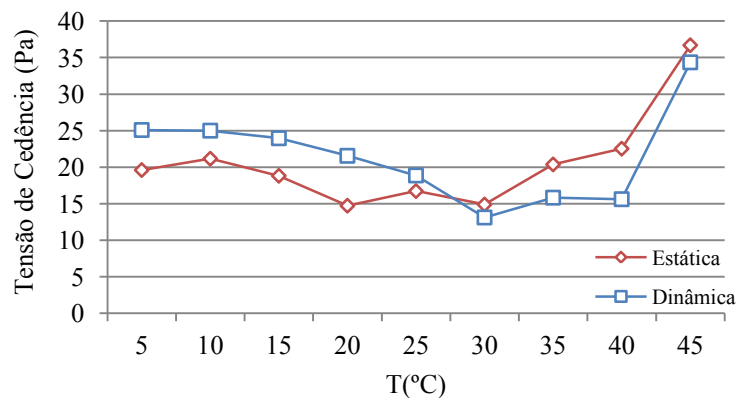


Figura 4.9 – Comparação entre a tensão de cedência estática e dinâmica em função da temperatura para caldas de NHL 5 sem policarboxilato.

4.3.1.3. Relação Tixotropia – Temperatura

Para se obterem as áreas das curvas ascendentes e descendentes, para as misturas sem adição de policarboxilato, definiu-se por regressão linear uma recta polinomial do quarto grau, para cada temperatura, como estão patentes nos quadros 4.1 e 4.2. Com o recurso a um programa de cálculo foi possível integrar as equações e determinar as áreas por debaixo de cada linha, tendo em conta que a incógnita “x” corresponde à taxa de corte $\dot{\gamma}$, e esta varia entre 0 e 300 s^{-1} .

Quadro 4.1 – Equações da recta descendente em função da temperatura para caldas de NHL 5 sem policarboxilato.

T (°C)	Equação	R ²	Área (Pa/s)
5	$y = -6E^{-08}x^4 + 4E^{-05}x^3 - 0,0103x^2 + 1,3342x + 25,626$	0,995	26867
10	$y = -6E^{-08}x^4 + 4E^{-05}x^3 - 0,0117x^2 + 1,5181x + 25,495$	0,995	22503
15	$y = -7E^{-08}x^4 + 5E^{-05}x^3 - 0,0138x^2 + 1,6946x + 23,37$	0,994	26298
20	$y = -1E^{-07}x^4 + 7E^{-05}x^3 - 0,0177x^2 + 1,9646x + 20,546$	0,991	28421
25	$y = -1E^{-07}x^4 + 8E^{-05}x^3 - 0,0209x^2 + 2,4469x + 12,555$	0,997	39177
30	$y = -1E^{-07}x^4 + 8E^{-05}x^3 - 0,0196x^2 + 2,3197x + 5,2053$	0,999	42948

Quadro 4.2 – Equações da recta descendente em função da temperatura para caldas de NHL 5 sem policarboxilato.

T (°C)	Equação	R ²	Área (Pa/s)
5	$y = -7E-08x^4 + 6E-05x^3 - 0,0155x^2 + 1,9005x + 24,929$	0,971	40981
10	$y = -1E-07x^4 + 9E-05x^3 - 0,022x^2 + 2,3939x + 24,281$	0,977	50660
15	$y = -1E-07x^4 + 8E-05x^3 - 0,0212x^2 + 2,3967x + 20,838$	0,976	36703
20	$y = -1E-07x^4 + 8E-05x^3 - 0,023x^2 + 2,675x + 12,924$	0,987	30652
25	$y = -5E-08x^4 + 5E-05x^3 - 0,0183x^2 + 2,7522x + 11,092$	0,985	39427
30	$y = -1E-07x^4 + 0,0001x^3 - 0,0307x^2 + 3,706x - 6,4144$	0,981	42266

Na equação 4.1 exemplifica-se o cálculo da área da curva descendente para uma calda a 20°C:

$$\text{Área} = \int_0^{300} -1E^{-7}x^4 + 7E^{-5}x^3 - 0,0177x^2 + 1,9646x + 20,546 \, dx \quad (4.1)$$

Este processo foi realizado para todas as equações e assim obtiveram-se os valores das áreas patentes nos quadros 4.1 e 4.2.

Após calcular as respectivas áreas das curvas ascendentes e descendentes, seguiu-se o método de cálculo da tixotropia desenvolvida por Shahriar [77], Quanji [63], Fernández-Altable e Casanova [25], Koehler [46] e Koehler e Fowler [47], que envolve a determinação da área entre as duas curvas, através da subtração da área da curva descendente à curva ascendente. Assim, obtiveram-se os resultados patentes na figura 4.10.

Entre os 5 e os 10°C o valor da área de tixotropia aumenta de 14114 Pa/s para 28157 Pa/s, sendo que é o único aumento patente no gráfico. Por sua vez, a partir dos 10°C a área diminui sempre, assemelhando-se quase a uma parábola. Este aumento pode-se fazer sentir não pelo fenómeno tixotrópico mas pela retardação da hidratação. Aos 5°C consegue-se retardar significativamente a hidratação da cal hidráulica, o que faz com que a diferença entre as duas áreas seja atenuada, embora a tixotropia seja elevada devido a conformação estrutural e, segundo Fernández-Altable e Casanova

[25], à reduzida influência dos movimentos Brownianos para temperaturas baixas (os quais são mais influentes a partir dos 30-40°C).

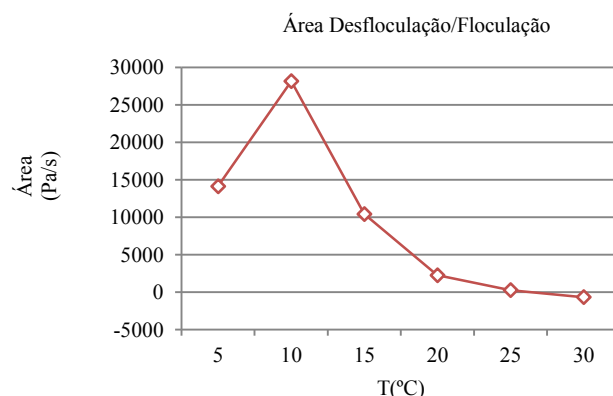


Figura 4.10 – Áreas da tixotropia em função da temperatura para caldas de NHL 5 sem policarboxilato.

Recordando-se a figura 4.9, observa-se que a menor diferença entre a tensão de cedência estática e a tensão de cedência dinâmica encontra-se nos 25 e 30°C. Se agora olharmos para a figura 4.10, constatam-se que as menores áreas tixotrópicas correspondem a estas mesmas temperaturas, 250 e -682 Pa/s respectivamente. Numa perspectiva geral, a tensão de cedência também diminui até aos 30°C como acontece com a tixotropia. Chega-se assim à conclusão que no espaço de tempo estudado (até 30 minutos após o início da amassadura), as amostras a 25 e 30°C são as que apresentam um comportamento mais estável na óptica da sua injeção. Note-se, contudo, que no caso dos 30°C, por apresentar já um valor negativo da área tixotrópica, embora muito reduzido, já passou o ponto de inflexão entre o fenómeno reversível e o irreversível devido a hidratação.

4.3.1.4. Excepções à aplicação dos modelos reológicos – O caso das misturas a 35, 40, 45 e 50°C

Como foi referido logo no ponto 4.3.1, durante a experiência reométrica, para as temperaturas de 40, 45 e 50°C, foram verificados comportamentos que impossibilitam a aplicação de modelos reológicos.

No caso da calda estudada às temperaturas de 35 e 40°C, deixa-se de verificar o comportamento tixotrópico, que se afere para as temperaturas mais baixas. Como abordado no ponto 2.2.5, sabe-se que o comportamento das caldas de cimento ou cal hidráulica não são puramente tixotrópicas, ou seja, ao contrário da sua definição, este fenómeno não é verdadeiramente reversível para estes materiais. Sendo assim, com o aumento da temperatura vai-se promover a evaporação da água de mistura e acelerar o processo de hidratação, aumentando consequentemente a tensão de cedência e a viscosidade plástica.

Como se pode ver pela figura 4.11, seria irrealista aplicar o modelo de Bingham, pois ir-se-ia obter viscosidades muito reduzidas, o que não se verificara na realidade e o próprio ajustamento da recta de Bingham é fraco. Segundo Sant *et al.* [73], é até possível identificar viscosidades negativas ao aplicar o modelo de Bingham.

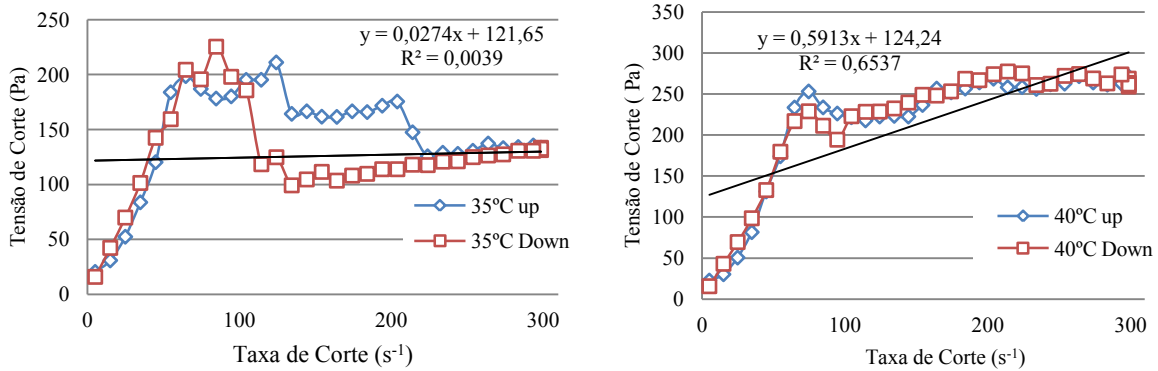


Figura 4.11 – Curvas de fluxo para 35 e 40°C sem policarboxilato.

No caso das experiências conduzidas às temperaturas de 45 e 50°C, verificou-se outro efeito. Ao analisar-se a figura 4.12, verifica-se que existe um decréscimo abrupto da tensão de corte na curva descendente, originando uma linha com tensões de corte muito baixas.

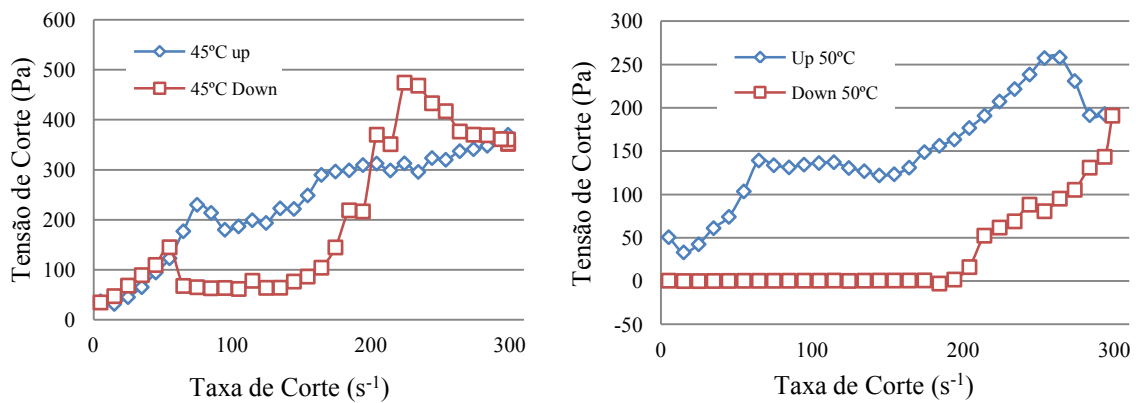


Figura 4.12 – Curvas de fluxo para 45 e 50°C sem policarboxilato.

Este fenómeno é tratado na bibliografia como “slippage”: referido em Banfill [7], Nehdi e Rahman [57] e Sant *et al.* [73] para os diferentes tipos de geometrias. Segundo Sant *et al.* [73], o escorregamento ocorre pois a calda torna-se demasiado rija para ser sujeita a um ensaio de corte com placas paralelas (sem rugosidade na superfície de contacto). O atrito que existia entre a amostra e a placa, permitindo obter a tensão de corte para uma dada taxa de corte, deixa de existir e a placa passa a deslizar numa superfície livre sem atrito, como ilustrado na figura 4.13.



Figura 4.13 – Efeito de escorregamento do prato visível na superfície da amostra.

4.3.2. Testes com adição de policarboxilato

Com a adição de superplastificantes, neste caso do tipo policarboxilato, pretende-se obter um melhor comportamento reológico, o mais perto de um fluido newtoniano, alcançando valores de tensão de cedência e viscosidade muito inferiores aos obtidos na amostra sem a adição deste adjuvante. Isto na perspectiva de se alcançar um melhor comportamento prático nas suas aplicações, nomeadamente na injeção de caldas para consolidação de alvenarias e do seu comportamento dependendo da temperatura ambiente.

No presente ponto, observam-se as curvas de fluxo (vd. fig. 4.14) e compara-se o comportamento da calda a diferentes temperaturas, analisando a tensão de cedência, a viscosidade plástica e as áreas das curvas de fluxo.

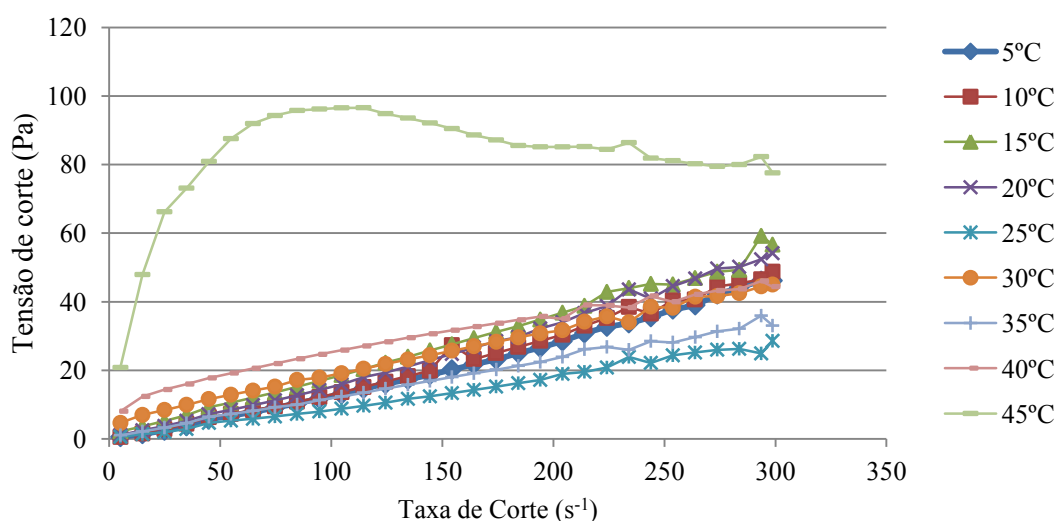


Figura 4.14 – Curvas de fluxo para caldas com 0,6% de policarboxilato – pormenor das curvas descendentes.

Ao contrário das curvas de fluxo das caldas sem adição de policarboxilato, que apresentavam um comportamento reofluidificante, as caldas com adição de policarboxilato apresentam um comportamento quase newtoniano. Isto vai permitir um excelente ajustamento do modelo de Bingham à curva descendente, pois já não existe um patamar com comportamento plástico para as taxas de corte baixas (normalmente até aos 25 s⁻¹).

4.3.2.1. Relação viscosidade plástica – temperatura

Pode-se verificar, à excepção da calda a 45°C, que estas se comportam quase como um fluido newtoniano (vd. fig. 4.14), e como se verá em 4.3.2.2., a demonstração deste comportamento é reforçada pela análise da tensão de cedência.

A viscosidade manifesta-se por valores mais elevados entre os 5 e os 20°C, mas relativamente constantes, seguido de um decréscimo entre os 25 e os 40°C e depois novamente o incremento da viscosidade nos 45°C para valores muito semelhantes à viscosidade a 20°C (fig. 4.15).

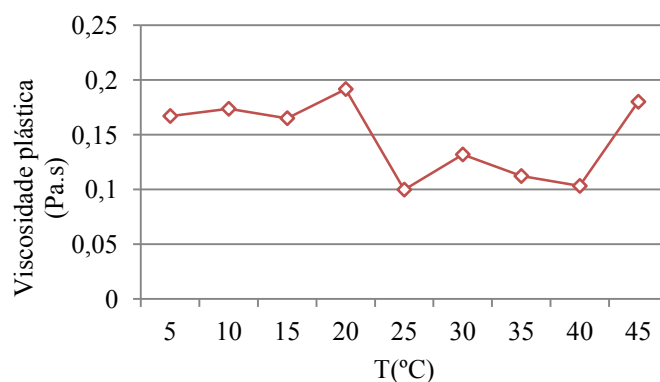


Figura 4.15 – Evolução da viscosidade plástica em função da temperatura para caldas de NHL 5 com adição de policarboxilato.

Este comportamento é patente em quase todos os estudos consultados e referidos em 2.2.4, com um decréscimo da viscosidade das temperaturas mais baixas até uma temperatura intermédia, entre os 20 e 30°C, correspondendo à viscosidade mínima, e depois um aumento desta a partir deste mínimo para temperaturas mais altas. No entanto, alguns estudos, como Greisser [32] ou Shahriar e Nehdi [78], trabalham numa escala maior entre pontos, ou seja, enquanto no presente estudo foram analisadas 9 temperaturas entre os 5 e os 45°C, estes autores utilizam só 3 pontos, como por exemplo 8, 20 e 30°C em Greisser [32]. Talvez o melhor exemplo para efeitos de comparação seja o de Fernández-Altable e Casanova [25] (ver 2.3.4.). Estes caracterizam reologicamente as suas caldas, onde a viscosidade diminui entre os 5 e os 25°C e aumenta a partir dos 35°C até aos 45°C.

4.3.2.2. Relação tensão de cedência – temperatura

Ao contrário do que se verificou no ponto 4.3.1.2., onde existe uma grande diferença entre a tensão de cedência dinâmica e a de Bingham, com a adição de policarboxilato esta disparidade deixou de existir (exceptuado os 45°C em que a tensão e cedência de Bingham é de 78Pa). Isto atribui-se muito ao comportamento newtoniano das caldas de NHL5 com policarboxilato. Ao garantir-se um melhor ajustamento do modelo reológico defende-se a exactidão dos resultados. O único senão, e que é patente na figura 4.16B, é a existência de tensões de cedência negativas. Este fenómeno já foi referenciado por diversos autores, como Vikan *et al.* [86] ou Larrand *et al.*, [49], devendo-se em muito ao ajustamento da recta de Bingham, que pode intersectar o eixo das tensões de corte em valores abaixo do eixo das taxas de corte.

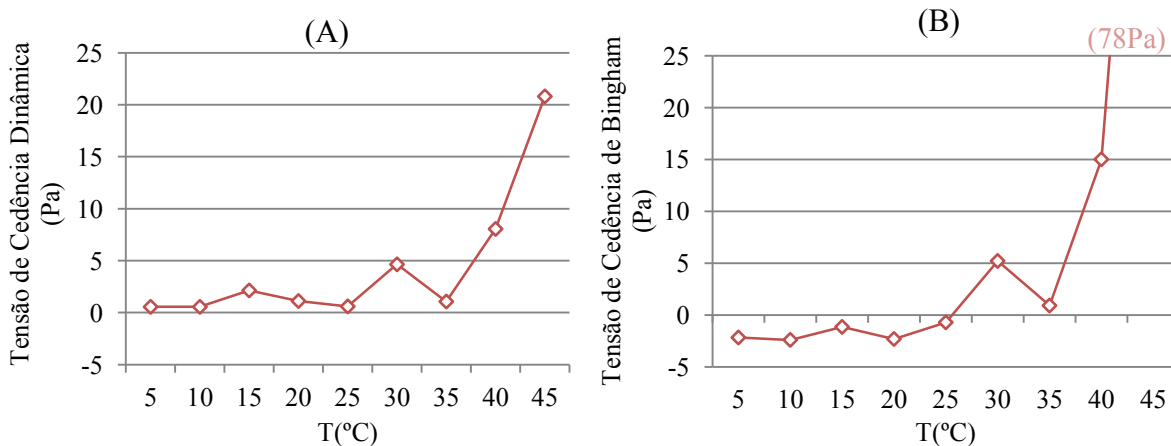


Figura 4.16 – Evolução da tensão de cedência dinâmica (A) e de Bingham (B) em função da temperatura para caldas de NHL 5 com adição de policarboxilato.

Até pela proximidade entre os valores da tensão de cedência dinâmica e de Bingham, e visto que a de Bingham apresenta valores negativos para temperaturas inferiores a 25°C, inclusive, considerou-se que a τ_{0d} (vd. fig. 4.16A) é melhor para caracterizar a calda de cal hidráulica natural.

O ideal será obter uma calda que tenha uma τ_{0d} baixa, possivelmente muito próxima de zero. Todas as misturas até aos 35°C, exceptuando a de 30°C, possuem τ_{0d} nestas condições. Estes valores são desejáveis, pois garantem o fácil escoamento da calda e permitem que esta escoe sobre a acção do seu peso próprio e se adapte ao elemento confinante/meio poroso, ocupando os vazios que o constituem. Futuramente ainda se poderá relacionar a τ_{0d} com os ensaios de espalhamento.

Na figura 4.17 apresenta-se a tensão de cedência estática. Segundo Koehler e Fowler [47], é importante conhecer a τ_{0e} quando não existe escoamento da calda $\dot{\gamma}$ ($=0s^{-1}$) para analisar os efeitos de segregação e a pressão exercida sobre o elemento confinante. O ideal é ter uma calda com uma τ_{0e} inicial baixa (em que $\tau_{0e}=\tau_{0d}$ logo após a amassadura) mas que aumente rapidamente com o tempo.

Numa visão prática, após a injeção da calda, quando já não existe um escoamento desta, para evitar que as partículas do ligante se depositem, a tensão de cedência estática tem que ser alta, aumentado assim a resistência à segregação.

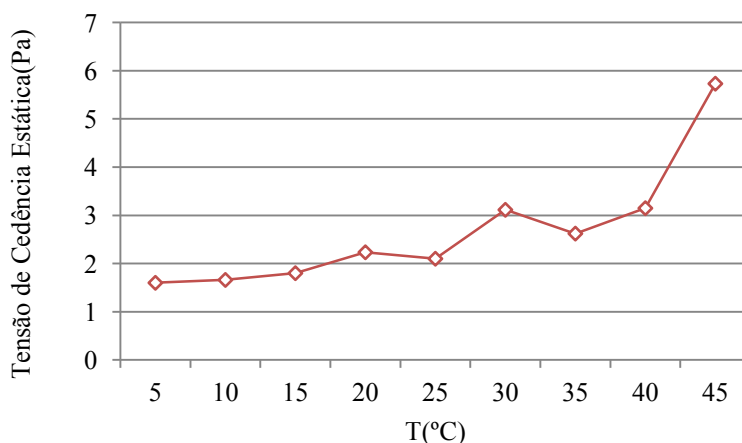


Figura 4.17 – Evolução da tensão de cedência estática em função da temperatura para caldas de NHL 5 com adição de policarboxilato.

Pela análise da figura 4.17, é perceptível que a tensão de cedência estática aumenta com o aumento da temperatura, variando entre os 1,6 e os 5,7 Pa (5 e 45°C respectivamente). Poucos estudos relacionam a τ_{0e} com a temperatura. O comportamento da calda desenvolvida neste estudo assemelha-se muito ao caso de Fernández-Altable e Casanova [25]. No entanto, o comportamento que aqui se observa, para uma dosagem de 0,6% de policarboxilato, no caso do estudo referido, é obtido para uma dosagem de 0,2% (temperaturas mais altas correspondem a τ_{0e} mais altas), sendo que para dosagens superiores o comportamento começa a inverter-se (i.e. temperaturas mais altas correspondem a τ_{0e} mais baixas). No entanto há que realçar que nem o ligante nem o superplastificante utilizado são iguais, o que vai influenciar em grande parte os resultados obtidos.

É mais evidente que para temperaturas mais altas seja obtida uma tensão de cedência estática mais alta. Isto é patente em diversas referências já feitas ao longo deste estudo. Com uma temperatura mais elevada verifica-se uma aceleração na hidratação e, conseqüentemente, no desenvolvimento das ligações entre as partículas de ligante. Referindo Koehler [46], a construção da estrutura de uma calda em repouso devido à tixotropia resulta no incremento da tensão de cedência estática.

Para além dos fenómenos da tixotropia e hidratação, têm que ser referidos os mecanismos abordados em 2.3.5. Com o aumento da temperatura aumenta-se a concentração de SO_4^{2-} na solução, o que diminui a eficiência do superplastificante devido à competição pela absorção por parte das partículas do ligante entre este ião e o superplastificante. Em segundo lugar, com temperaturas de hidratação mais elevadas, os produtos deste processo têm uma superfície específica superior, necessitando de mais superplastificante. Por último, ainda é possível, segundo Ghafoori e Diawara [29] e Sakurada [72], que para temperaturas superiores a 40°C existam alterações a nível estrutural do superplastificante e possível hidrólise de alguns ramos funcionais do polímero.

Para se obter uma calda eficiente em termos de injectabilidade e consolidação dos vazios, é necessário cruzar os dados das tensões de cedência dinâmica e estática e da viscosidade plástica. Em termos práticos, uma calda a baixas temperaturas não é o mais aconselhável, pois retarda-se o processo de hidratação e em consequência não se obtêm ganhos na τ_{0e} , mas por outro lado, também não se querem temperaturas elevadas, que dão origem a τ_{0d} altas. O mais conveniente encontra-se no meio-termo.

4.3.2.3. Relação Tixotropia – Temperatura

Para se obterem as áreas das curvas ascendentes e descendentes definiu-se por regressão linear uma recta polinomial do quarto grau para cada temperatura como estão patentes nos quadros 4.3 e 4.4. Com o recurso a um programa de cálculo foi possível integrar as equações e determinar as áreas por debaixo de cada linha, tendo em conta que a incógnita “x” corresponde à taxa de corte $\dot{\gamma}$, e esta varia entre 0 e 300 s^{-1} .

Quadro 4.3 – Equações da recta descendente em função da temperatura para caldas de NHL 5 com adição de policarboxilato.

T ($^\circ\text{C}$)	Equação	R^2	Área
5	$y = -3\text{E}^{-09}x^4 + 2\text{E}^{-06}x^3 - 0,0002x^2 + 0,136x - 0,4558$	0,999	6775
10	$y = -3\text{E}^{-11}x^4 - 4\text{E}^{-07}x^3 + 0,0003x^2 + 0,1066x + 0,1732$	0,995	6724
15	$y = -4\text{E}^{-09}x^4 + 2\text{E}^{-06}x^3 - 0,0003x^2 + 0,1129x - 0,581$	0,995	4431
20	$y = -3\text{E}^{-09}x^4 + 1\text{E}^{-06}x^3 - 9\text{E}^{-05}x^2 + 0,1462x + 0,3489$	0,998	6441
25	$y = -6\text{E}^{-09}x^4 + 3\text{E}^{-06}x^3 - 0,0005x^2 + 0,113x - 0,1302$	0,994	3705
30	$y = -4\text{E}^{-09}x^4 + 3\text{E}^{-06}x^3 - 0,0007x^2 + 0,1892x + 4,0184$	0,998	7551
35	$y = -3\text{E}^{-09}x^4 + 2\text{E}^{-06}x^3 - 0,0003x^2 + 0,1331x + 0,3657$	0,996	5991
40	$y = -9\text{E}^{-09}x^4 + 6\text{E}^{-06}x^3 - 0,0015x^2 + 0,2809x + 7,6513$	0,996	9212
45	$y = -1\text{E}^{-07}x^4 + 8\text{E}^{-05}x^3 - 0,0214x^2 + 2,2627x + 15,887$	0,980	27388

Quadro 4.4 – Equações da recta ascendente em função da temperatura para caldas de NHL 5 com adição de policarboxilato.

T (°C)	Equação	R ²	Área
5	$y = 2E^{-09}x^4 - 1E^{-06}x^3 + 0,0003x^2 + 0,1221x + 0,7239$	0,998	7359
10	$y = 3E^{-09}x^4 - 2E^{-06}x^3 + 0,0005x^2 + 0,1049x + 1,032$	0,990	6938
15	$y = -1E^{-09}x^4 + 1E^{-06}x^3 - 0,0002x^2 + 0,1085x - 0,4686$	0,982	4481
20	$y = 4E^{-09}x^4 - 3E^{-06}x^3 + 0,0008x^2 + 0,1004x + 2,3696$	0,993	8298
25	$y = -4E^{-09}x^4 + 2E^{-06}x^3 - 0,0003x^2 + 0,0892x + 1,1633$	0,994	3769
30	$y = -1E^{-08}x^4 + 7E^{-06}x^3 - 0,0011x^2 + 0,1738x + 3,0319$	0,996	8146
35	$y = -6E^{-09}x^4 + 3E^{-06}x^3 - 0,0005x^2 + 0,0891x + 2,1538$	0,997	3315
40	$y = -1E^{-08}x^4 + 9E^{-06}x^3 - 0,0017x^2 + 0,1935x + 2,883$	0,995	7637
45	$y = -2E^{-08}x^4 + 2E^{-05}x^3 - 0,0043x^2 + 0,4553x + 4,3857$	0,991	13884

Na equação 4.2 exemplifica-se o cálculo da área da curva descendente para uma calda a 5°C:

$$\text{Área} = \int_0^{300} -3E^{-9}x^4 + 2E^{-6}x^3 - 0,0002x^2 + 0,136x - 0,4558 dx(4.2)$$

Este processo foi realizado para todas as equações e assim obtiveram-se os valores das áreas patentes nos quadros 4.3 e 4.4.

Após calcular as respectivas áreas das curvas ascendentes e descendentes, seguiu-se o método de cálculo da tixotropia desenvolvida por Shahriar [77], Qanji [63], Fernández-Altale e Casanova [25], Koehler [46] e Koehler e Fowler [47], que envolve a determinação da área entre as duas curvas, através da subtração da área da curva descendente à curva ascendente. Assim, obteve-se o gráfico patente na figura 4.18.

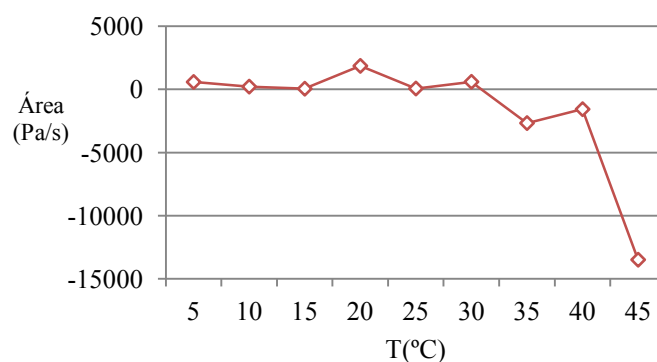


Figura 4.18 – Áreas de tixotropia em função da temperatura para caldas de NHL 5 com adição de policarboxilato.

Entre os 5 e os 30°C têm-se tixotropias muito próximas de zero (vd. fig. 4.18). Isto prova que o superplastificante do tipo policarboxilato atua de uma forma eficiente, garantindo que a estrutura da calda se encontre totalmente dispersa ou desfloculada. A partir dos 35°C, até um evidente pico aos 45°C, têm-se valores negativos de tixotropia. Isto acontece pois a curva descendente, que normalmente se encontra por debaixo da curva ascendente, na representação gráfica, neste caso encontra-se por

cima. Enquanto a tixotropia é positiva, a área da curva descendente é menor pois a estrutura da calda encontra-se mais desfloculada, logo precisa de menos energia para fluir.

No entanto, como já referido em 2.2.5, e seguindo a linha de pensamento desenvolvida por Barnes [10], Fernández-Altable e Casanova [25], e Koehler [46], existem dois níveis de microestrutura na calda. Um primeiro associado à tixotropia, de mais curta duração, e um outro de longa duração, correspondente ao processo de hidratação. Quando o fenómeno da hidratação suplanta o da tixotropia, observa-se que, no gráfico da curva de fluxo, a área da curva descendente passa a ser maior que a área da curva ascendente. Assim, quando dantes, ao aplicar-se uma taxa de corte desfloculava-se a estrutura cada vez mais e em consequência diminuía-se a área correspondente à energia necessária para fazer fluir a calda, com o decorrer do processo de hidratação, e mesmo ao acelerar este processo com o aumento da temperatura, passa a ser necessário cada vez mais energia para manter a calda a fluir.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Fernández-Altable e Casanova [25] e Shahriar [77]. A tixotropia diminui com a temperatura, tomando valores negativos, nomeadamente a partir dos 30°C.

A tixotropia por si só não deve ser uma forma de avaliação das caldas de injeção. Esta ajuda a perceber o comportamento futuro da calda, podendo ser correlacionada com o aumento da tensão de cedência estática. No entanto há que ter certas precauções. Valores reduzidos de tixotropia podem significar duas coisas. Em primeiro lugar, que a calda se encontra totalmente dispersa devido ao efeito repulsor do policarboxilato, assim a energia necessária para fazer fluir a calda é muito reduzida (o que é visto pelos valores diminutos da tensão de cedência estática e dinâmica). Em segundo lugar, podem-se ter áreas de tixotropia próximas de zero, porque a calda pode estar muito próxima de atingir tixotropias negativas devido ao avanço do processo de hidratação.

4.3.3. Comparação das caldas de NHL5 com e sem adição de policarboxilato

Neste ponto pretende-se comparar o comportamento reológico de caldas de cal hidráulica natural feitas com adição e sem adição de policarboxilato do tipo policarboxilato.

Na figura 4.19 pode observar-se a diferença da viscosidade plástica entre caldas feitas com e sem policarboxilato. Pode constatar-se, e até comparar com os dados da figura 4.20, que a viscosidade plástica, obtida através do modelo de Bingham, não é a principal propriedade em termos de melhorias obtidas pela adição de policarboxilato. É verdade que com a adição de policarboxilato existe uma diminuição na viscosidade, mais patente até para 25 e 30°C, o que leva a concluir que essa diferença é ampliada com o aumento da temperatura. Tanto Greisser [32] como Shahriar e Nehdi [78] chegam a conclusões semelhantes.

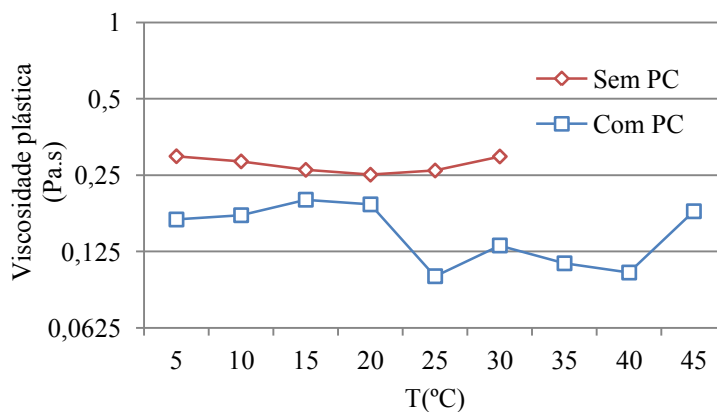


Figura 4.19 – Comparação da viscosidade plástica para caldas de NHL5 com e sem adição de policarboxilato.

Na figura 4.20 são patentes as melhorias obtidas com a adição de policarboxilato, com uma redução das tensões de cedência dinâmica e estática para valores muito perto de zero. Pelo que já vem sendo referido, em termos práticos, são estas as duas características mais importantes.

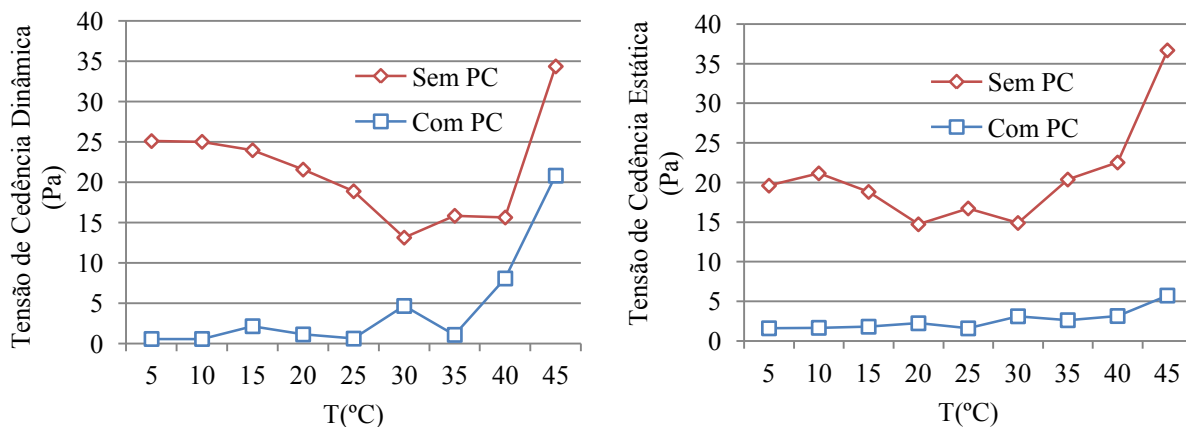


Figura 4.20 – Comparação da tensão de cedência dinâmica (esquerda) e estática (direita) para caldas de NHL5 com e sem adição de policarboxilato.

Com a diminuição das tensões de cedência será possível garantir uma injeção mais eficiente da calda e uma maior consistência no preenchimento dos vazios e fendas presentes nos panos das alvenarias de pedra.

4.3.4. Sumário de resultados – Reologia

Tal como expectável, o policarboxilato interage com as partículas da cal hidráulica natural. Este melhora o comportamento reológico das caldas de injeção, diminuindo a tensão de cedência, a viscosidade plástica e a tixotropia. A variação dos parâmetros reológicos não é linear e alterna em função da temperatura e da idade de hidratação, para tal existe um valor ideal que serve os propósitos práticos das caldas de injeção.

É sabido que a tensão de cedência estática e dinâmica, tal como a viscosidade, desempenham um importante papel no bom comportamento das caldas. A tensão de cedência dinâmica é necessária para avaliar a fluidez da calda de injeção. Quanto menor for este valor mais facilmente se processa o escoamento. A tensão de cedência estática deve ser reduzida no início da injeção, mas deve evoluir rapidamente para valores mais altos, de forma a garantir a resistência à segregação. Garante-se com a optimização destes dois valores uma maior consistência no preenchimento dos vazios e fendas presentes nos panos das alvenarias de pedra.

Uma calda a baixas temperaturas não é aconselhável, pois retarda-se o processo de hidratação e em consequência não se obtêm ganhos na tensão de cedência estática, mas por outro lado, também não se querem temperaturas elevadas, que dão origem a tensões de cedência dinâmicas elevadas.

4.4. Ensaios de espalhamento

No ensaio de espalhamento estão também presentes as duas tensões de cedência referidas no capítulo 4.3, a tensão de cedência dinâmica e a tensão de cedência estática. No entanto, ao contrário da reologia, onde a tensão de cedência é quantificável em grandezas físicas, no caso do ensaio de espalhamento, as tensões não são quantificáveis nos mesmos termos, pois segundo Banfill [7], a calda não está sujeita à mesma taxa de corte durante o espalhamento e o seu abaixamento ocorre devido ao seu peso próprio que também varia em função do decorrer do processo de espalhamento.

No início do ensaio, antes de se retirar o molde, a calda encontra-se numa situação estática. Nesse momento, segundo Koehler e Fowler [47], a τ_{0e} é igual τ_{0d} . Após retirarmos o molde, o escoamento da calda inicia-se, em forma de abaixamento, e termina para um determinado diâmetro de espalhamento. O processo de espalhamento pode ser explicado pelo seguinte: no início a τ_{0e} é ultrapassada por ação da gravidade e inicia-se o espalhamento, durante o processo de espalhamento a tensão a que a calda está sujeita devido à sua própria massa é superior à τ_{0d} , o que permite a continuação do espalhamento. No final, a tensão existente é inferior à τ_{0d} , então o espalhamento termina. Quando a calda está novamente numa situação estática volta-se a ter a τ_{0e} igual à τ_{0d} .

Na figura 4.21 pode ver-se a evolução do diâmetro de espalhamento em função do tempo, após 5, 15, 25, 35min e 1 e 1,5 horas do início da amassadura.

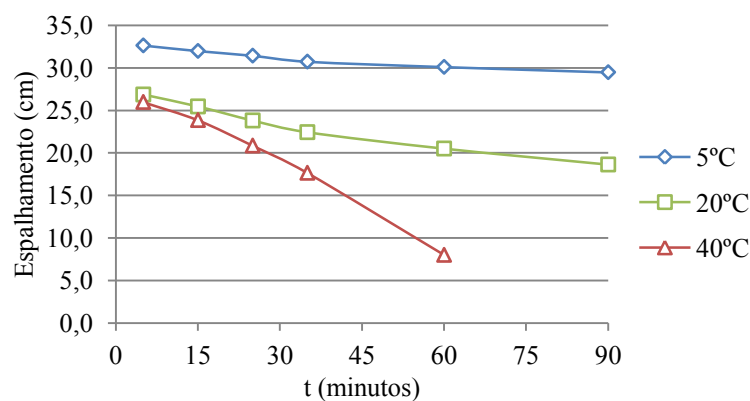


Figura 4.21 – Espalhamento para caldas de NHL5 com adição de polycarboxilato em função do tempo de hidratação.

Ambas as caldas apresentam espalhamentos elevados, estando de acordo com os ensaios reométricos, onde as tensões de cedência das caldas com polycarboxilato são baixas e sempre inferiores às sem polycarboxilato. Todavia, é evidente que o espalhamento a 40°C diminui muito mais ao longo do tempo do que a 5 e 20°C. Se recordarmos a figura 4.20, vê-se que a tensão de cedência dinâmica a 40°C apresenta um valor proporcionalmente muito superior (8Pa) a 5 e 20°C (0,6 Pa e 1,0 Pa respectivamente). Tendo em conta que o valor da tensão de cedência dinâmica na figura 4.20 é obtida após 30 minutos do início da amassadura, na figura 4.21, para o mesmo período (30 minutos após o início da amassadura) o valor do espalhamento já é inferior ao espalhamento a 5 e 20°C, corroborando os ensaios reométricos.

A linha que representa a variação do diâmetro de espalhamento em função do tempo para a calda a 5°C apresenta um declive muito reduzido na figura 4.21. Isto acontece pois a 5°C as reacções de hidratação são retardadas, assim ao longo de 1,5h o espalhamento só variou 2,5cm, de 32,0 cm para 29,5 cm. Chega-se pois à conclusão que a tensão de cedência estática varia pouco durante este período. Considerando que ambas as tensões de cedência estão próximas de zero (na figura 4.21, a tensão de cedência dinâmica é de 0,6 Pa e a estática 1,6 Pa), o aumento na tensão de cedência estática que seria desejável para evitar fenómenos de segregação não é conseguido.

No caso dos 40°C, para o ensaio às 1,5h, não houve espalhamento. A tensão de cedência estática nesse momento era superior ao peso próprio da calda, devido ao avançado processo de hidratação.

Como já foi referido anteriormente, a temperatura ideal encontra-se num valor intermédio entre os 5 e os 45°C. A partir dos ensaios de espalhamento, o melhor será proceder a injeções de calda a uma temperatura de 20°C, mas no entanto sabe-se, a partir dos dados reológicos, que a temperatura ideal corresponde aos 25°C.

Neste capítulo não são apresentados valores de espalhamento para caldas realizadas sem policarboxilato, pois nestas não houve espalhamento, mantendo a forma do molde após este ser retirado, como se pode ver na figura 4.22.

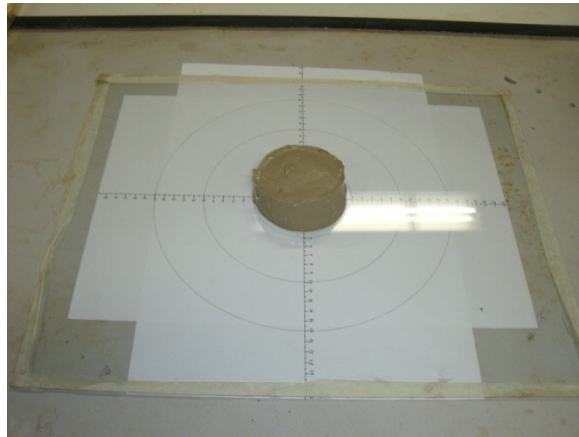


Figura 4.22 – Ensaio de espalhamento para calda de NHL5 sem policarboxilato.

4.5. Caracterização Mineralógica das Caldas de Cal Hidráulica Natural

4.5.1. Efeito da idade na termogravimetria

Neste capítulo analisa-se a evolução das reacções de hidratação e carbonatação das caldas de NHL5 com e sem policarboxilato a 5, 20 e 40°C. Aqui são identificadas as principais tendências na Termogravimetria para cada temperatura em função da idade, comparam-se os resultados com e sem adição de policarboxilato e confrontam-se os estudos já existentes com os resultados obtidos nesta campanha experimental.

Como foi referido em 2.1.3., a presa e endurecimento da cal hidráulica compreende duas reacções, uma correspondente à hidratação dos silicatos e aluminatos de cálcio ao ar ou submerso em água, e outra dada pela recarbonatação do hidróxido de cálcio na presença do dióxido de carbono (CO_2) [20]. Estas duas reacções são extremamente importantes para compreender a evolução da percentagem de massa dos componentes da cal hidráulica natural identificadas através da termogravimetria.

Na figura 4.23 é possível observar as quatro principais reacções identificáveis na termogravimetria. Em primeiro lugar, até aos 150°C, tem-se a evaporação da água de mistura que ainda não foi utilizada no processo de hidratação ou que se encontra em excesso. Depois identifica-se entre os 150 e os 450°C uma perda de massa associada à evaporação da água quimicamente ligada aos produtos da hidratação (silicatos e aluminatos hidratados). Entre os 450 e os 650°C ocorre a reacção de desidroxilação, ou seja, a perda de uma molécula de água associada ao hidróxido de cálcio (ver equação 2.15, cap. 2.4.6.). E por último, entre os 650 e os 1000°C, a reacção de descarbonatação, onde existe libertação de CO_2 por parte do carbonato de cálcio (ver equação 2.17, cap. 2.4.6.). Estas duas últimas reacções (desidroxilação e descarbonatação) dão origem a dois elementos. Um volátil, H_2O na desidroxilação e CO_2 na descarbonatação, e uma fase sólida que em ambas as reacções é o CaO (óxido de cálcio ou cal viva).

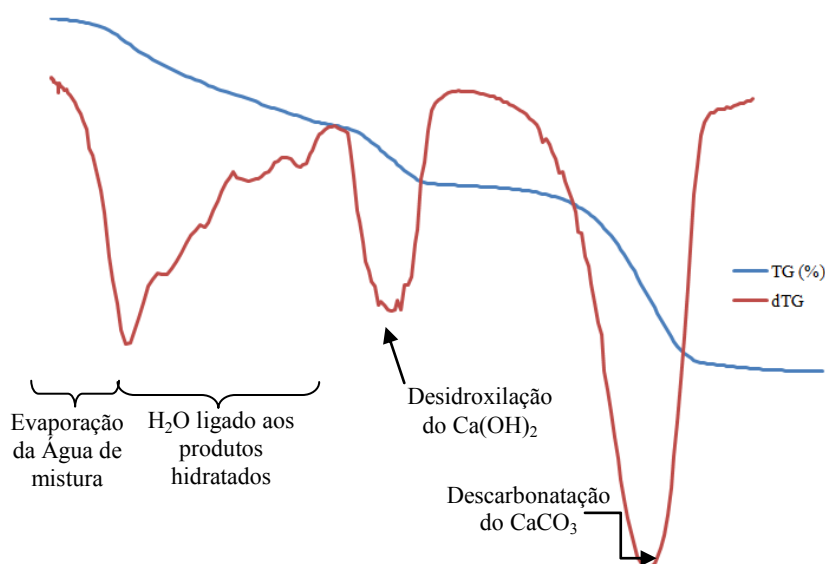


Figura 4.23 – Identificação das principais reacções detectadas na termogravimetria.

Note-se que embora daqui em diante se faça referência à reacção ou pontos característicos nas curvas da dTG¹³ pelas reacções e pelo componente principal que esta representa (produtos da hidratação, Ca(OH)₂ e CaCO₃), na verdade esses picos correspondem à percentagem relativa de perda de massa do componente volátil (H₂O e CO₂) dos elementos químicos referidos.

4.5.1.1 Termogravimetria das caldas sem policarboxilato

Nas figuras seguintes (figuras 4.24, 4.25 e 4.26) é apresentada a evolução dos resultados termogravimétricos em função da idade das caldas de cal hidráulica natural sem adição de policarboxilato. Estes valores foram registados a 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias. Abre-se a excepção para a calda conservada a 5°C, onde não é feita medição a 3 dias, pois considerou-se que o processo poderia acelerar muito a hidratação, e a calda poderia fundir-se com o cadinho de TG¹⁴.

Na figura 4.24 observam-se os resultados da análise termogravimétrica a diferentes idades para caldas de NHL5 sem policarboxilato a 5°C, para as idades de 7, 14, 28, 56 e 91 dias. A curva termogravimétrica a 7 dias destaca-se por uma grande perda de massa entre os 40 e os 300°C. Sendo que o processo de hidratação ocorre a 5°C, a evaporação da água de mistura é muito reduzida e o processo de hidratação ocorre muito lentamente, por isso a conversão dos silicatos e aluminatos nos seus produtos hidratados ocorre de igual forma morosamente.

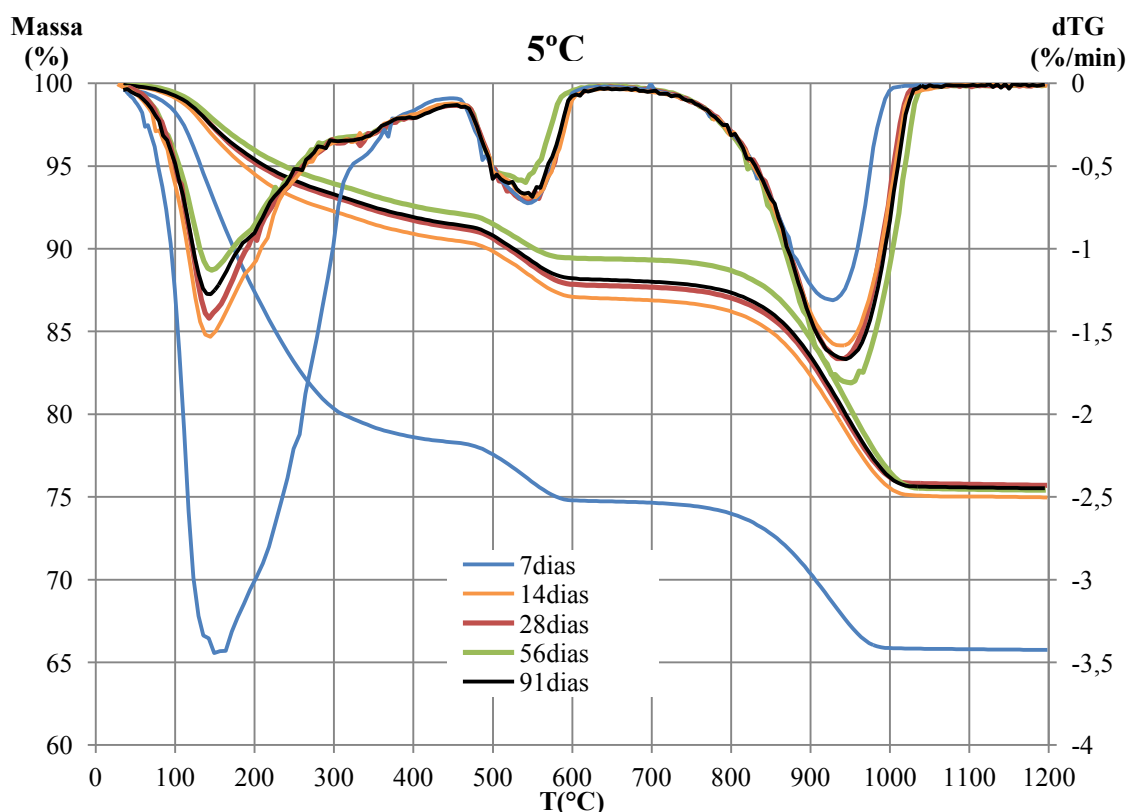


Figura 4.24 – Resultados da termogravimetria a diferentes idades para caldas de NHL5 sem policarboxilato a 5°C.

¹³ Para recordar, a dTG em %/min, representa a % de massa perdida por cada minuto do ensaio termogravimétrico. Sendo a taxa de aquecimento 20°C/min e o ensaio realizado entre 40 e 1200°C, este demora aproximadamente 1 hora.

¹⁴ Ao contrário da análise térmica diferencial e calorimetria diferencial de varrimento, onde os cadinhos são descartáveis, o cadinho da termogravimetria não o é. Para tal deve-se tomar as devidas precauções para garantir a sua durabilidade.

No entanto, após 14 dias de hidratação, as curvas termogravimétricas tais como as da dTG começam a aproximar-se. Pode ver-se através da dTG que a concavidade correspondente ao CaCO_3 com um pico a rondar 950°C , aumenta com a idade, enquanto a curva correspondente ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diminui.

A figura 4.25 corresponde à termogravimetria a diferentes idades para caldas de NHL5 sem policarboxilato a 20°C . Para as idades mais novas (3 e 7 dias), a curva correspondente à água de mistura confunde-se ainda com a dos produtos da hidratação. Isto deve-se à grande quantidade de água ainda disponível, o que faz com que a perda de massa se prolongue mais no tempo e abranja uma gama de temperaturas mais larga. A 28, 56 e 91 dias já é bastante evidente a presença dos produtos da hidratação entre o pico da dTG a 140°C até aos 450°C , representada por um patamar ascendente com baixo declive.

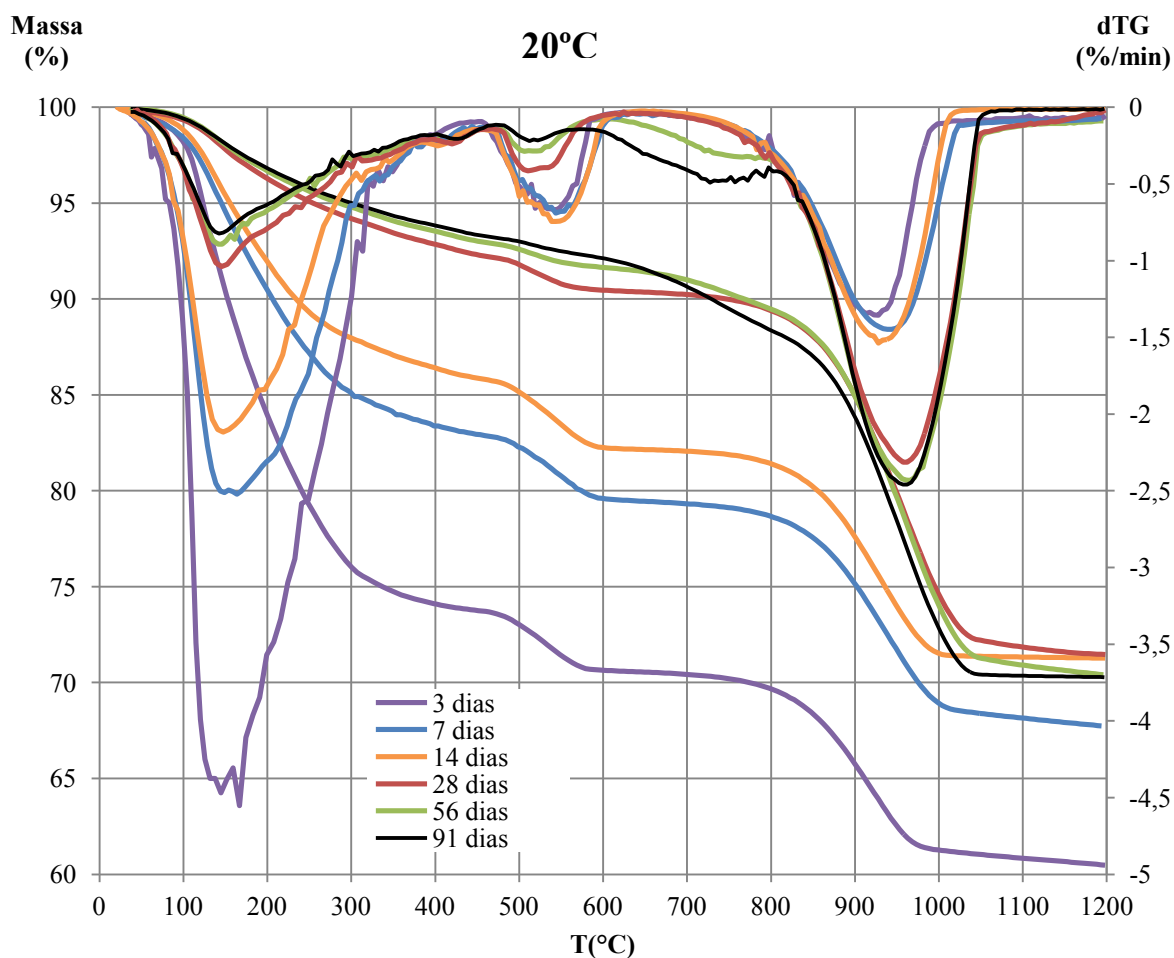


Figura 4.25 – Resultados da termogravimetria a diferentes idades para caldas de NHL5 sem policarboxilato a 20°C .

No caso do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e do CaCO_3 o comportamento é idêntico a 5°C . O hidróxido de cálcio a longo prazo diminui (concavidade da dTG diminui) e o carbonato de cálcio.

A figura 4.26 expõe os resultados da termogravimetria a diferentes idades para caldas de NHL5 sem policarboxilato a 40°C . São evidentes grandes diferenças na dTG entre os 40°C e os 5 e 20°C . Embora a 3 dias o valor do pico da dTG para a água de mistura seja $-3,30\ \%/min$, este valor desce muito rapidamente para valores próximos de $-0,9\%/min$ a 7 dias. Isto advém da aceleração da hidratação com o aumento da temperatura. Se se comparar para as mesmas idades a dTG a 5 e 20°C , tem-se $-4,5\%/min$ (20°C a 3 dias) e $-3,5$ e $-2,5\ \%/min$, para 5 e 20°C a 7 dias.

A 40°C os produtos da hidratação formam-se muito mais cedo, e isso é evidente na dTG. Enquanto para 5 e 20°C aos 14 dias ainda se tem uma linha pouco definida, a 40°C observam-se pequenas deflexões que correspondem aos diversos produtos da hidratação. A única exceção são os silicatos hidratados (C-S-H), pois segundo Lothenbach *et al.* [52] a perda de água quimicamente ligada a estes elementos ocorre entre os 100 e os 450°C, diluindo-se entre outras perdas de massa, nomeadamente da ettringite e do cálcio monocarboaluminato.

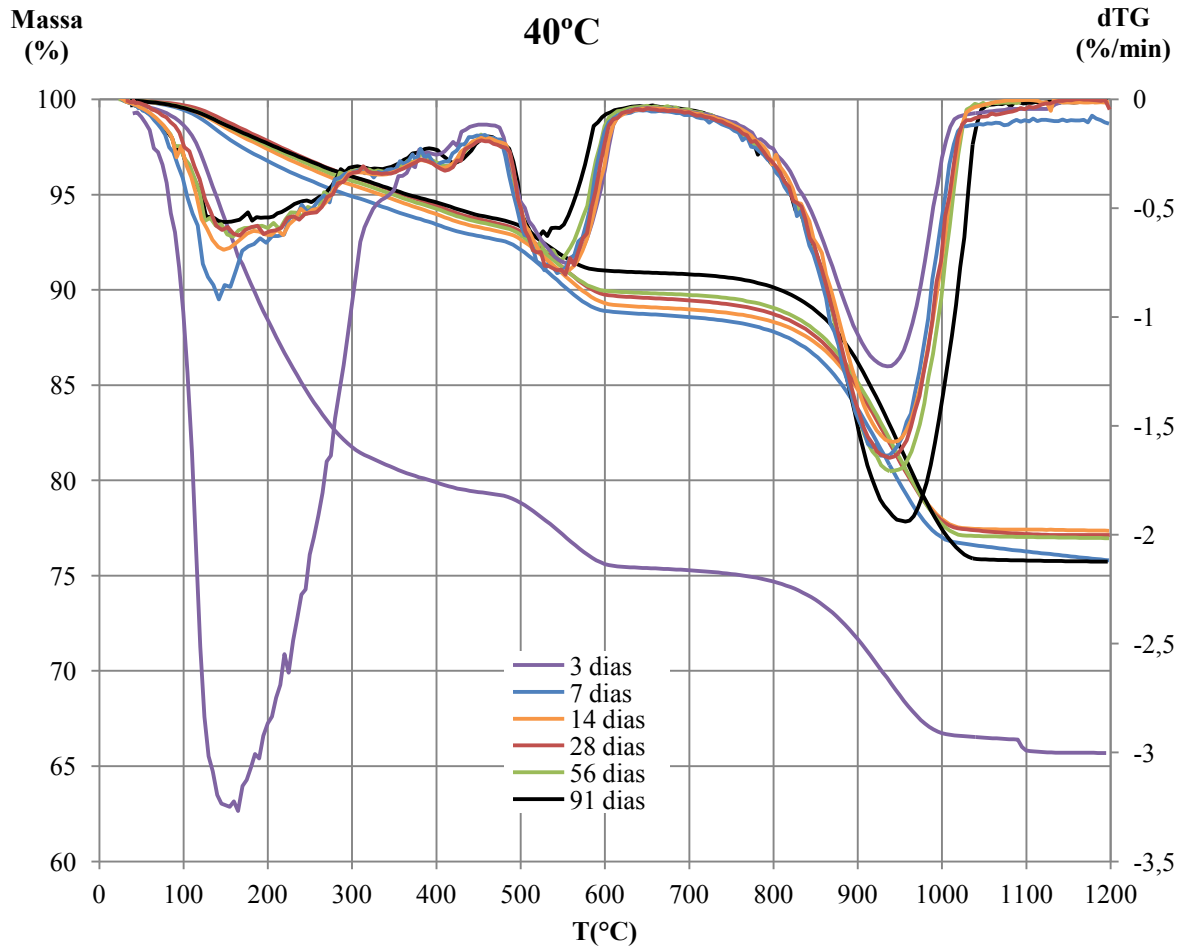


Figura 4.26 – Resultados da termogravimetria a diferentes idades para caldas de NHL5 sem policarboxilato a 40°C.

4.5.1.2. Termogravimetria das caldas com policarboxilato

Nas figuras seguintes (figuras 4.27, 4.28 e 4.29) é apresentada a evolução dos resultados termogravimétricos em função da idade das caldas de cal hidráulica natural com adição de policarboxilato. Estes valores foram registados a 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias.

Comparando com as caldas feitas sem policarboxilato, as caldas feitas com a adição de policarboxilato apresentam um comportamento idêntico em função da idade. Para todas as temperaturas a curva da dTG correspondente ao carbonato de cálcio aumenta com a idade da calda. No caso do hidróxido de cálcio esta aumenta até uma determinada idade (14 dias para 5 e 20°C e 7 dias para 40°C) e depois diminui em função da idade.

Os intervalos das reacções não sofrem nenhuma alteração entre as amostras com e sem policarboxilato. A evaporação da água de mistura ocorre até aos 150°C, e da água quimicamente ligada aos produtos da hidratação (silicatos e aluminatos hidratados) entre os 150 e os 450°C. Entre os 450 e os 650°C ocorre a reacção de desidroxilação do hidróxido de cálcio e entre os 650 e os 1000°C a descarbonatação.

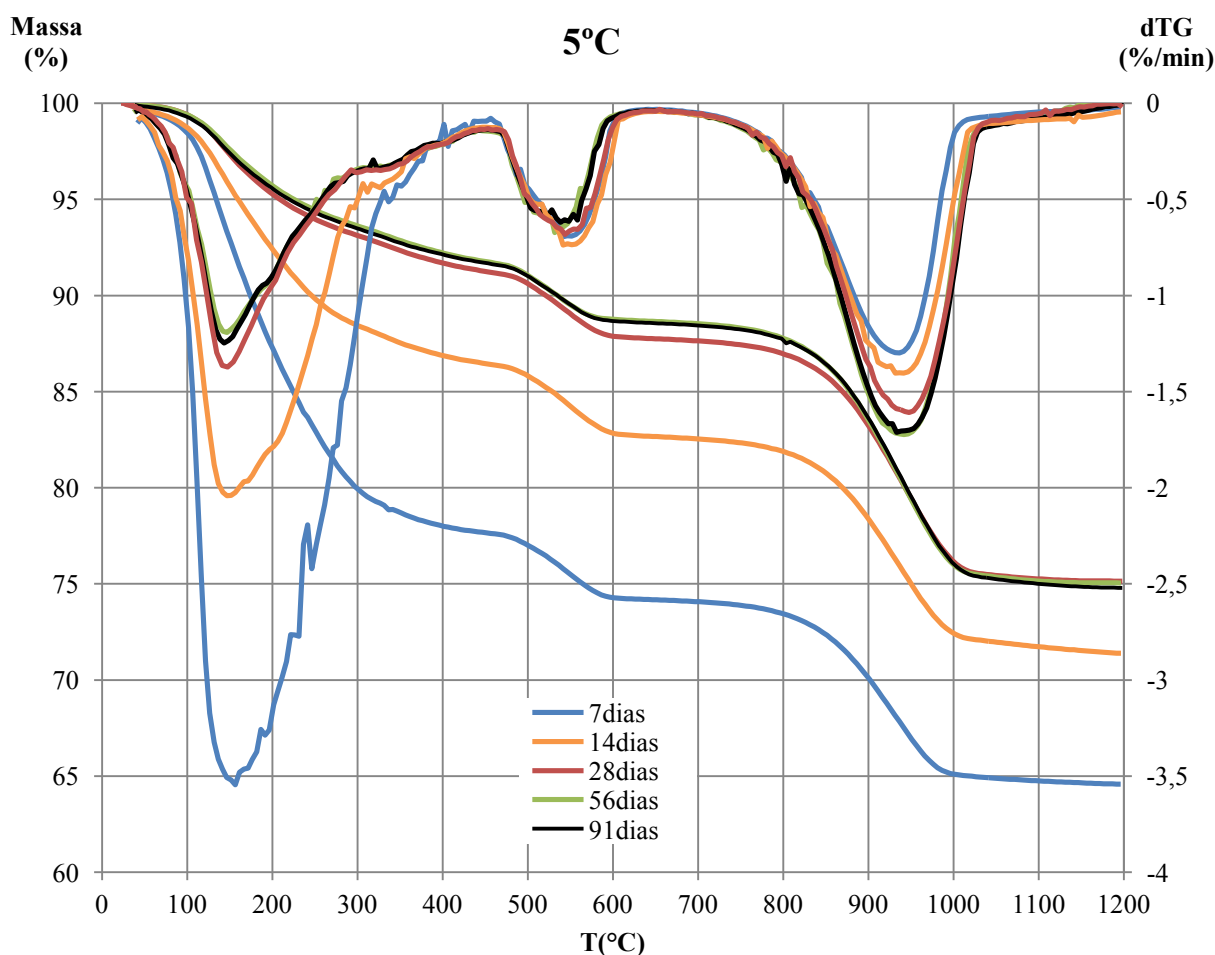


Figura 4.27 – Resultados da termogravimetria a diferentes idades para caldas de NHL5 com 0,6% de policarboxilato a 5°C.

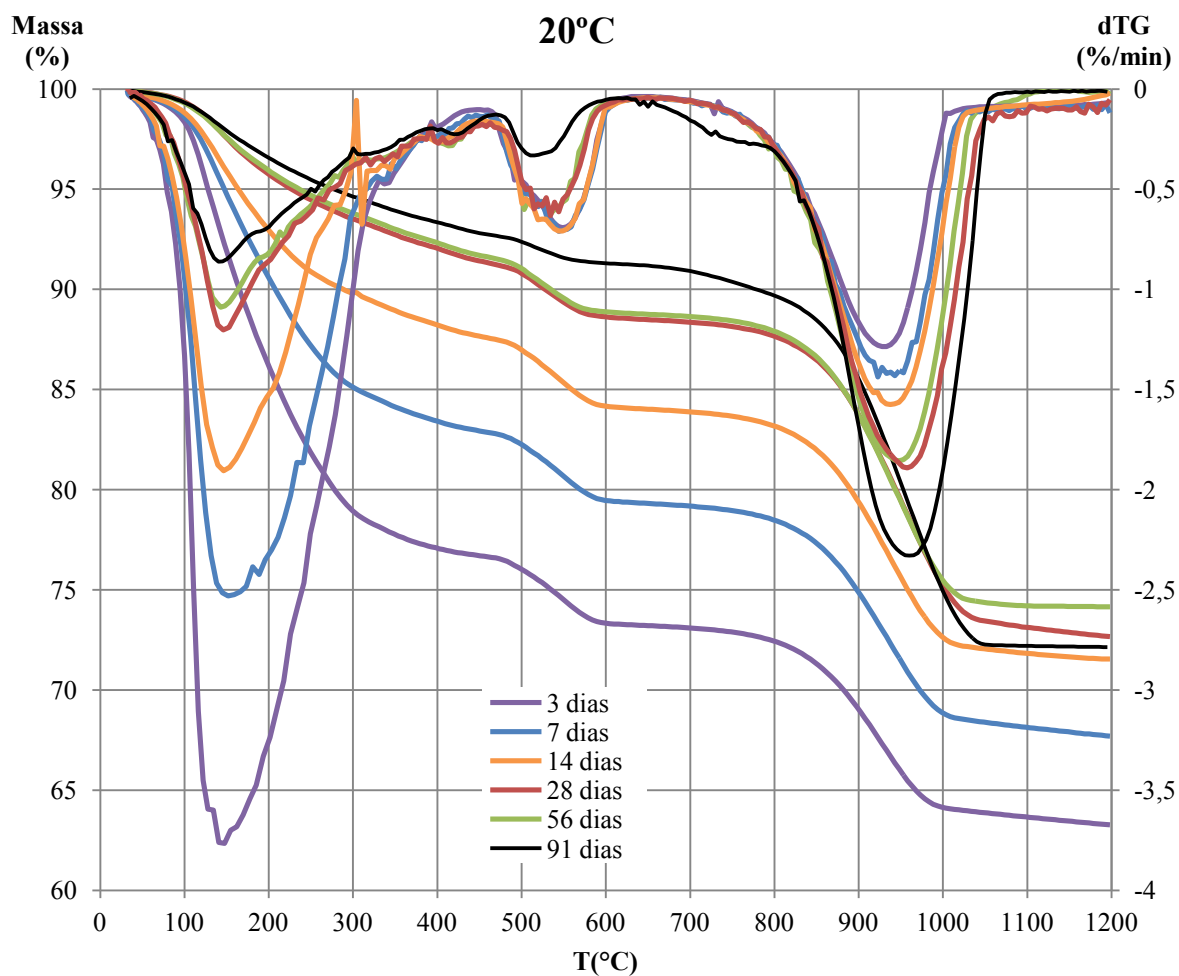


Figura 4.28 – Resultados da termogravimetria a diferentes idades para caldas de NHL5 com 0,6% de policarboxilato a 20°C.

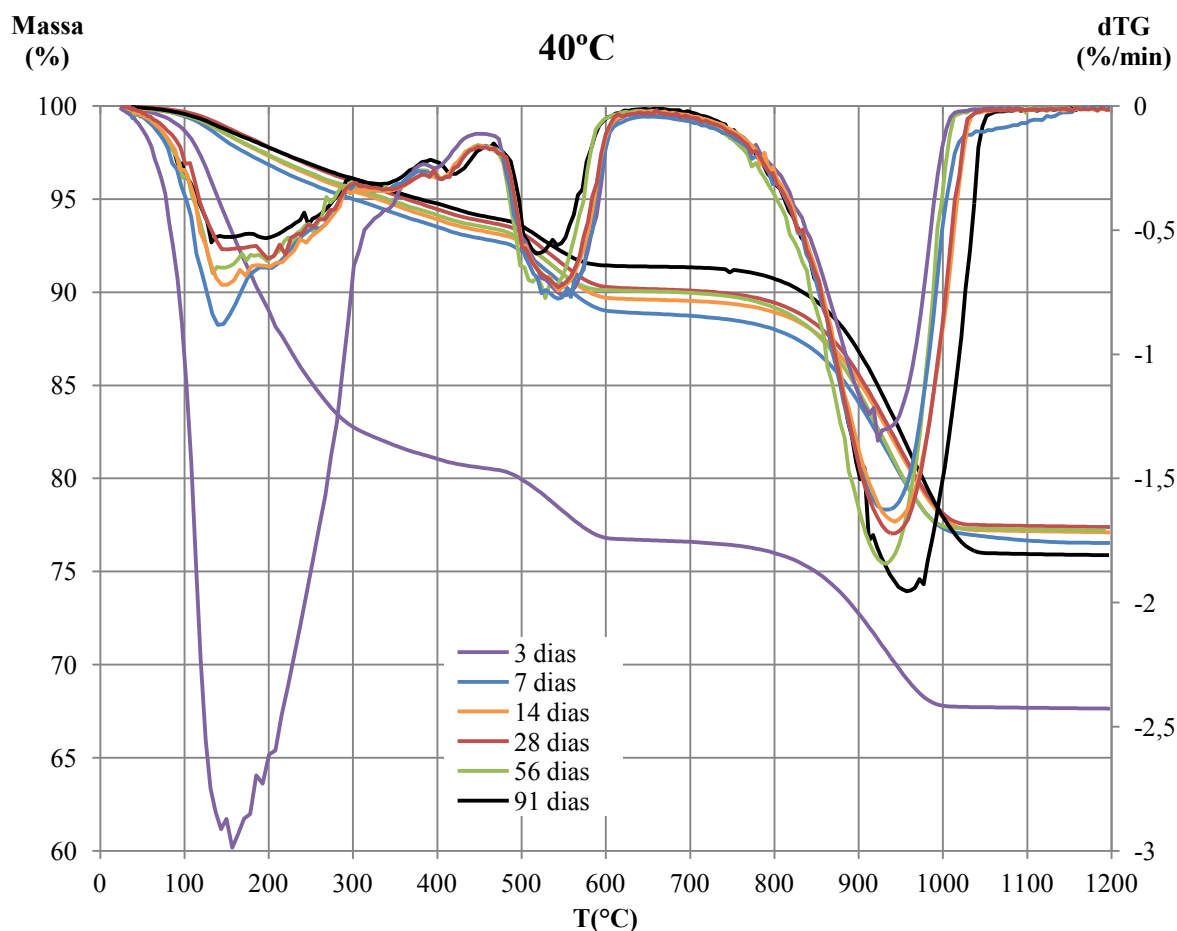


Figura 4.29 – Resultados da termogravimetria a diferentes idades para caldas de NHL5 com 0,6% de policarboxilato a 40°C.

4.5.1.3. Sumário de Resultados – Efeito da idade na termogravimetria

Após conhecermos as principais reações registadas na termogravimetria, é possível identificar três principais comportamentos, traduzidos na figura 4.24, representada pela derivada da perda de massa (dTG):

- Na figura 4.30 A) pode observar-se a redução da água de mistura, na direcção da seta, em função da idade. A curva mais abaixo (a azul) corresponde à menor idade de hidratação, enquanto a linha superior corresponde a uma idade de hidratação mais avançada. Esta reacção ocorre no intervalo entre 40 e 450°C (até 150°C a evaporação da água de mistura e dos 150 até ao 450°C a perda da ligação química entre a água e os silicatos e aluminatos hidratados).
- Analisando a figura central (fig. 4.30 B), correspondente ao hidróxido de cálcio, entre os 450 e os 600°C, chega-se à conclusão que para todas as temperaturas existe um comportamento semelhante, com o aumento do Ca(OH)_2 até uma determinada idade de hidratação (7 a 14 dias), devido à hidratação do C_3S , seguindo-se uma diminuição até idades mais avançadas devido ao processo de carbonatação e à redução da velocidade de hidratação. Este comportamento também é corroborado por Lanas *et al.* [48], Lothenbach *et al.* [52] e Rojas e Cabrera [66].
- Por último, a figura 4.30 C) representa a evolução da dTG do carbonato de cálcio em função da idade, entre os 650 e 1000°C na termogravimetria. Quanto maior for o pico (declive) maior % de CaCO_3 existe na amostra. Assim, como já foi referenciado por outros autores

mencionados em 2.4.7., com o envelhecimento da calda de cal hidráulica natural, o processo de carbonatação avança e mais carbonato de cálcio conterà a amostra.

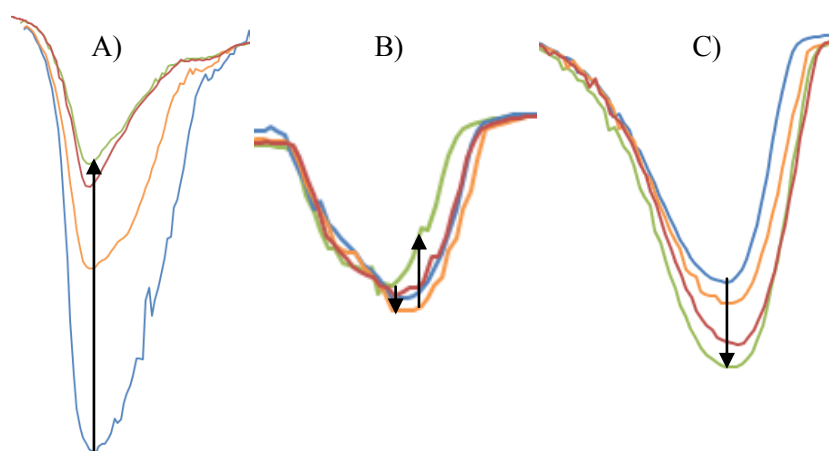


Figura 4.30 – Principais comportamentos identificados na termogravimetria e representados pela derivada da perda de massa (dTG).

4.5.2. Influência da idade e da adição de policarboxilato na composição das caldas

Neste capítulo traduzem-se os gráficos obtidos na termogravimetria (anexo A) em dados numéricos. Pretende-se aqui analisar a evolução da constituição das caldas ao longo das diversas idades de hidratação, 3, 7, 14, 28, 56 e 91 dias. Essencialmente, os elementos que são possíveis identificar, e que já foram nomeados em 2.4.6, são: a água de mistura, os produtos da hidratação (aqui representados por H_2O_{CSH}), a quantidade de H_2O ligado ao hidróxido de cálcio e analogamente a percentagem de hidróxido de cálcio calculada através da equação 2.16. Por último, é também possível calcular a percentagem de $CaCO_3$ pela equação 2.18, conhecendo a percentagem de CO_2 volatilizada durante o processo de descarbonatação.

Além disso, ainda se definiu a relação $CaCO_3$ (%) / $Ca(OH)_2$ (%), utilizado por Lanas *et al.* [48]. Este valor permite comparar diferentes idades e evitar as significativas modificações nas grandes percentagens de carbonato de cálcio.

Após a análise das curvas termogravimétrica e da sua derivada, foram definidos os seguintes intervalos para a determinação das massas:

- H_2O mistura (água livre contida nos poros) – até 150°C
- H_2O quimicamente ligado aos produtos da hidratação (designados por H_2O_{CSH}) – entre 150 e 450°C
- H_2O ligado ao $Ca(OH)_2$ – entre 450 e 650°C
- CO_2 ligado ao $CaCO_3$ – entre 650 e 1000°C

Estes intervalos foram adaptados de forma a abranger toda a reacção de cada elemento identificado acima. Encontram-se nos mesmos intervalos definidos na bibliografia, nomeadamente Stepkowaska *et al.* [80], Lanas *et al.* [48], Gameiro *et al.* [27] e Chang e Chen [14]. Em alguns casos alargou-se o limite superior da reacção, pois esta prolongava-se ligeiramente mais na gama de temperaturas, devido ao efeito de diferentes variáveis na análise (taxa de aquecimento, atmosfera e massa da amostra).

Nas tabelas 4.5 e 4.6 estão explícitas as percentagens dos elementos identificados na termogravimetria para as amostras de cal hidráulica natural hidratadas a 5°C. Após 56 dias as quantidades de CSH para a amostra com policarboxilato é superior à amostra sem policarboxilato.

No que toca à relação CaCO_3 (%) / Ca(OH)_2 (%), esta é praticamente idêntica entre as duas amostras a 7 dias. Aos 14 e 56 dias a relação de CaCO_3 (%) / Ca(OH)_2 (%) é superior para a amostra sem policarboxilato. A 28 dias a relação CaCO_3 (%) / Ca(OH)_2 (%) é igual para as duas amostras. No geral, o valor desta relação sobe com a idade da amostra. Este comportamento no entanto, regista uma alteração no ensaio termogravimétrico realizado aos 91 dias, que será aqui explanado.

Na termogravimetria a 91 dias verifica-se um fenómeno caracterizado pela estabilização da quantidade de Ca(OH)_2 em ambas as amostras a 5°C. Este fenómeno, já relatado em Lanas *et al.* [48], deve-se à reacção de hidratação do C_2S que ocorre num período mais tardio da hidratação. Esta reacção, que de igual forma contribui para o aumento da resistência mecânica a longo prazo, também produz Ca(OH)_2 , como é referido na equação 4.3.



Quadro 4.5 – Percentagem de H_2O , água ligada aos produtos hidratados, Ca(OH)_2 e CaCO_3 em relação à massa inicial da amostra de calda de NHL5 hidratada a 5°C sem policarboxilato a diferentes idades.

Idade (dias)	H_2O (%)	H_2O ligado ao CSH (%)	H_2O ligado ao Ca(OH)_2 (%)	CO_2 ligado ao CaCO_3 (%)	Ca(OH)_2 (%)	CaCO_3 (%)	CaCO_3 (%) / Ca(OH)_2 (%)
7	6,3	15,4	3,5	8,9	14,4	20,2	1,40
14	3,4	6,1	3,5	11,6	14,5	26,3	1,81
28	2,8	5,8	3,5	11,7	14,5	26,5	1,83
56	2,3	5,5	2,8	12,9	11,4	29,4	2,58
91	2,6	5,8	3,4	12,5	13,9	28,4	2,05

Quadro 4.6 – Percentagem de H_2O , água ligada aos produtos hidratados, Ca(OH)_2 e CaCO_3 em relação à massa inicial da amostra de calda de NHL5 hidratada a 5°C com 0,6% de policarboxilato a diferentes idades.

Idade (dias)	H_2O (%)	H_2O ligado ao CSH (%)	H_2O ligado ao Ca(OH)_2 (%)	CO_2 ligado ao CaCO_3 (%)	Ca(OH)_2 (%)	CaCO_3 (%)	CaCO_3 (%) / Ca(OH)_2 (%)
7	7,1	15,1	3,5	9,1	14,3	20,6	1,44
14	4,2	9,1	3,8	10,3	15,6	23,3	1,49
28	2,5	6,2	3,5	11,7	14,5	26,7	1,84
56	2,4	5,8	3,1	12,7	12,8	28,9	2,26
91	2,7	5,8	3,1	13,5	12,8	30,6	2,39

Para as amostras de cal hidráulica natural sujeitas a uma temperatura de 20°C durante 91 dias (tabelas 4.7 e 4.8), o H_2O ligado quimicamente ao CSH (em %) apresenta propriedades muito idênticas à amostra a 5°C. Após 56 dias a quantidade de $\text{H}_2\text{O}_{\text{CSH}}$ para a amostra com policarboxilato é superior à amostra sem policarboxilato.

Quadro 4.7 – Percentagem de H₂O, água ligada aos produtos hidratados, Ca(OH)₂ e CaCO₃ em relação à massa inicial da amostra de calda de NHL5 hidratada a 20°C sem policarboxilato a diferentes idades.

Idade (dias)	H ₂ O (%)	H ₂ O ligado ao CSH (%)	H ₂ O ligado ao Ca(OH) ₂ (%)	CO ₂ ligado ao CaCO ₃ (%)	Ca(OH) ₂ (%)	CaCO ₃ (%)	CaCO ₃ (%) / Ca(OH) ₂ (%)
3	9,8	16,4	3,1	9,3	12,8	21,1	1,65
7	5,0	11,7	3,5	10,5	14,4	23,9	1,66
14	4,9	9,2	3,7	10,6	15,2	24,1	1,59
28	2,3	5,4	1,9	15,6	7,9	35,5	4,49
56	2,0	5,0	1,6	17,5	6,6	39,8	6,04
91	1,9	4,9	1,8	18,9	7,5	43,0	5,76

No caso da relação CaCO₃ (%) / Ca(OH)₂ (%), esta é sempre superior na amostra sem policarboxilato. A 3 dias embora a percentagem de CaCO₃ seja idêntica nas duas amostras, a percentagem de Ca(OH)₂ é superior em 1,5% na amostra com policarboxilato. Até aos 56 dias, a velocidade da reacção de carbonatação da amostra a 20°C sem policarboxilato é muito superior à com policarboxilato. No entanto, verifica-se que a 91 dias os valores de CaCO₃ (%) / Ca(OH)₂ (%) das duas amostras a 20°C começam a aproximar-se.

Quadro 4.8 – Percentagem de H₂O, água ligada aos produtos hidratados, Ca(OH)₂ e CaCO₃ em relação à massa inicial da amostra de calda de NHL5 hidratada a 20°C com 0,6% de policarboxilato a diferentes idades.

Idade (dias)	H ₂ O (%)	H ₂ O ligado ao CSH (%)	H ₂ O ligado ao Ca(OH) ₂ (%)	CO ₂ ligado ao CaCO ₃ (%)	Ca(OH) ₂ (%)	CaCO ₃ (%)	CaCO ₃ (%) / Ca(OH) ₂ (%)
3	8,7	14,6	3,5	9,1	14,3	20,6	1,44
7	4,3	11,7	3,6	10,4	14,9	23,7	1,60
14	4,3	8,0	3,7	11,3	15,0	25,8	1,72
28	2,6	6,0	2,9	13,2	12,1	30,0	2,48
56	2,5	5,7	3,0	13,2	12,2	30,0	2,47
91	2,0	5,1	1,6	16,3	6,7	37,0	5,55

Por último, nas tabelas 4.9 e 4.10 são apresentados os resultados da termogravimetria para caldas mantidas a 40°C. Ao contrário das amostras a 5 e 20°C, a percentagem de H₂O_{CSH} na amostra com adição de policarboxilato apenas difere da amostra sem policarboxilato num estágio inicial de hidratação (3 dias). Uma justificação para este fenómeno poderá estar associada ao efeito da retardação da hidratação devido à adição do policarboxilato. Assim sendo, ao adicionar-se policarboxilato retarda-se a formação dos silicatos e aluminatos hidratados logo, no estágio inicial da hidratação, tem-se estes constituintes em menos quantidade. Contudo a partir dos 7 dias a diferença da percentagem de H₂O_{CSH} entre a amostra com policarboxilato e a sem policarboxilato tende a atenuar-se. Este comportamento deve-se, eventualmente, à elevada temperatura, a qual promove uma mais rápida evaporação da água de mistura (numa fase inicial) e por conseguinte existindo menos água ligada aos CSH independentemente da presença do policarboxilato.

Quadro 4.9 – Percentagem de H₂O, água ligada aos produtos hidratados, Ca(OH)₂ e CaCO₃ em relação à massa inicial da amostra de calda de NHL5 hidratada a 40°C sem policarboxilato a diferentes idades.

Idade (dias)	H ₂ O (%)	H ₂ O ligado ao CSH (%)	H ₂ O ligado ao Ca(OH) ₂ (%)	CO ₂ ligado ao CaCO ₃ (%)	Ca(OH) ₂ (%)	CaCO ₃ (%)	CaCO ₃ (%) / Ca(OH) ₂ (%)
3	6,2	14,2	4,0	8,7	16,4	19,7	1,20
7	1,9	5,3	4,1	11,7	16,8	26,6	1,58
14	1,6	5,1	4,2	11,1	17,1	25,2	1,47
28	1,2	5,1	4,1	11,7	16,8	26,5	1,57
56	1,4	5,1	3,7	12,1	15,2	27,5	1,81
91	1,3	4,7	3,0	15,1	12,3	34,3	2,78

Quadro 4.10 – Percentagem de H₂O, água ligada aos produtos hidratados, Ca(OH)₂ e CaCO₃ em relação à massa inicial da amostra de calda de NHL5 hidratada a 40°C com 0,6% de policarboxilato a diferentes idades.

Idade (dias)	H ₂ O (%)	H ₂ O ligado ao CSH (%)	H ₂ O ligado ao Ca(OH) ₂ (%)	CO ₂ ligado ao CaCO ₃ (%)	Ca(OH) ₂ (%)	CaCO ₃ (%)	CaCO ₃ (%) / Ca(OH) ₂ (%)
3	6,1	13,3	3,8	8,9	15,5	20,2	1,30
7	2,0	5,1	4,1	11,5	16,7	26,2	1,57
14	1,5	5,1	3,7	11,6	15,3	26,4	1,73
28	1,2	5,0	3,7	12,0	15,2	27,3	1,80
56	1,4	5,0	3,5	12,6	14,4	28,6	1,98
91	1,3	4,6	2,7	15,3	11,2	34,9	3,11

No caso da relação CaCO₃ (%) / Ca(OH)₂ (%), fora um caso particular a 14 dias, esta é superior na amostra com policarboxilato. Embora a percentagem de Ca(OH)₂ seja superior na amostra sem policarboxilato. Todavia, no período entre 3 e 91 dias a variação de CaCO₃ não difere muito entre as duas amostras, sendo a variação em valores totais 14,58 e 14,69% nas amostras sem e com policarboxilato, respectivamente. Do qual se conclui que a adição do superplastificante do tipo policarboxilato não tem qualquer influência no processo de carbonatação a 40°C.

Na generalidade, os dados vêm ao encontro dos já apresentados num dos raros estudos que compararam através da termogravimetria a influência dos superplastificantes. Em Zhao *et al* [95], tal como aqui, as amostras com adição de superplastificante apresentam uma quantidade inferior de Ca(OH)₂ no período inicial da hidratação, sendo que esta quantidade se aproxima- com o decorrer da hidratação da quantidade da amostra sem superplastificante.

4.5.4. Influência da temperatura na composição das caldas

No presente capítulo estuda-se a influência da temperatura de hidratação nos resultados obtidos por termogravimetria. Como no capítulo anterior, os casos estudados são os das amostras a 5, 20 e 40°C com e sem adição de policarboxilato.

Na figura 4.31 observa-se a evolução da % de água de mistura, ou a longo prazo, também se pode considerar como a água contida na amostra que não foi ou será ainda utilizada no processo de hidratação.

Como seria expectável, a amostra a 40°C é a que apresenta menor percentagem de água de mistura, sendo que esta ou é consumida logo no início pelo processo de hidratação ou evapora-se mais rapidamente em relação às amostras a 5 e 20°C. Por outro lado, tem-se a amostra a 5°C com maior percentagem de água livre, permitindo que a longo prazo o grau de hidratação da amostra a 5°C (com e sem policarboxilato) seja superior às restantes amostras com diferentes temperaturas.

Se se comparar todas as amostras, verifica-se que a adição de policarboxilato não influencia a percentagem de água livre final (a 91 dias).

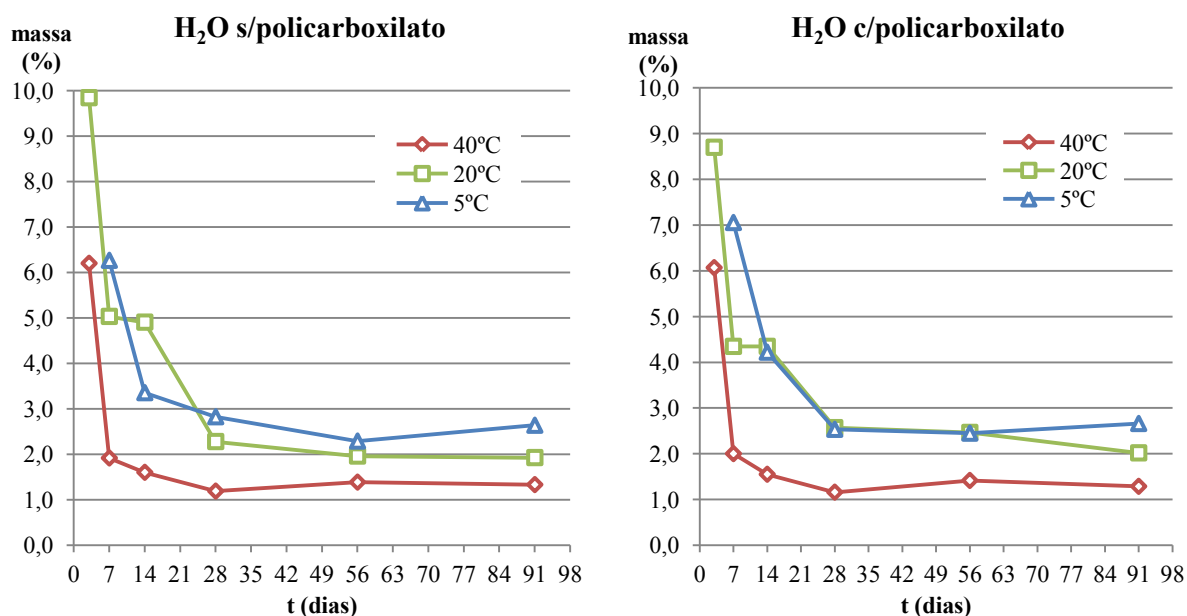


Figura 4.31 – Comparação da % de água de mistura para diferentes temperaturas em função da idade de hidratação.

Na figura 4.32, referente à percentagem de água ligada quimicamente aos produtos da hidratação (aqui referenciados como H₂O_{CSH}) para diferentes temperaturas em função da idade de hidratação para as idades iniciais, de 3 a 7 ou 14 dias, dependendo da temperatura, os valores não são objectivos, pois com a presença ainda de quantidades elevadas de água de mistura pode haver uma sobreposição das reacções. No entanto para 40°C a partir dos 7 dias os valores já apresentam tendência de estabilização. No caso dos 5°C, para a mistura sem adição de policarboxilato, a partir dos 14 dias já se obtêm valores mais estáveis. No caso das misturas a 5 e 20°C com adição de policarboxilato só a partir dos 28 dias é que os valores estabilizam.

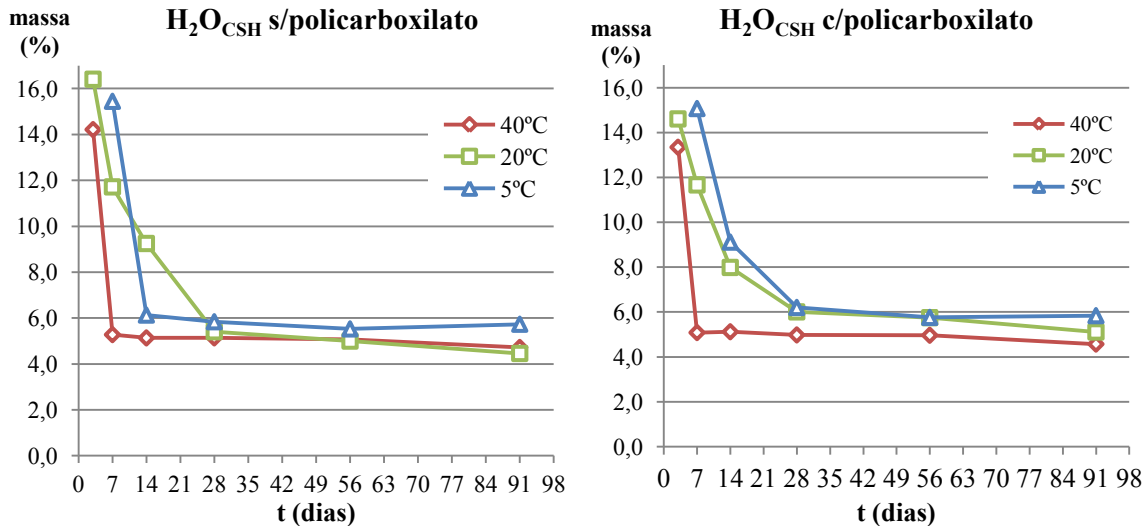


Figura 4.32 – Comparação da % de água quimicamente ligada aos produtos da hidratação (aqui referenciados como H₂O_{CSH}) para diferentes temperaturas em função da idade de hidratação.

Embora exista esta limitação para todas as amostras, é possível fazer uma análise a partir dos 28 dias. Como se viu nas tabelas 4.5 a 4.10, a percentagem H₂O_{CSH} na massa total da amostra não dista muito entre as diferentes temperaturas. Não obstante, pode observar-se que a amostra a 5°C apresenta uma maior percentagem de H₂O_{CSH} a longo prazo. Para a amostragem a 91 dias com polycarboxilato, a 5°C tem-se 5,8% de H₂O_{CSH}, superior aos 5,1% a 20°C e 4,6% a 40°C. A mesma tendência verifica-se nas amostras sem polycarboxilato.

A maior percentagem de H₂O_{CSH}, a 5°C coincide com um maior grau de hidratação, pois a 5°C a reacção de hidratação prolonga-se mais no tempo. Em consequência, como já foi referido em 2.1.5., baixas temperaturas originam tensões de cedência iniciais baixas, prolongam a duração da presa, mas aumentam a velocidade de crescimento da tensão de cedência. A longo prazo, comparativamente com as amostras a 20 e 40°C, a amostra a 5°C apresenta maior tensão de cedência.

Na figura 4.33 observa-se a evolução da massa relativa de hidróxido de cálcio em função da idade da amostra. Segundo Lanas *et al.* [48] e Rojas e Cabrera [66], a quantidade de hidróxido de cálcio pode ser um marcador para avaliar o processo de hidratação, sendo que a hidratação do C₂S e do C₃S dá origem ao hidróxido de cálcio, mas também pode ser utilizado para identificar o processo de carbonatação, pois o aumento de carbonato de cálcio nas amostras de cal hidráulica natural implica o consumo de hidróxido de cálcio.

Em todas as amostras, excepto a de 40°C com polycarboxilato, onde o pico é aos 7 dias, por razões já explicadas em 4.5.3, a quantidade de Ca(OH)₂ cresce até aos 14 dias. O aumento da quantidade de Ca(OH)₂ deve-se às reacções no período inicial da hidratação, incluindo a reacção de hidratação do C₃S que dá origem ao Ca(OH)₂.

Entre os 14 e os 56 dias, a quantidade de Ca(OH)₂ diminui em todas as amostras. Se se comparar a figura 4.33 com a 4.34, pode facilmente identificar-se uma tendência neste período. A diminuição da quantidade de Ca(OH)₂ está associada ao aumento das quantidade de CaCO₃, devido à reacção de carbonatação, como está expressa na equação 2.3.

Aos 91 dias (vd fig. 4.33), ocorre um fenómeno mais evidente nas amostras a 5°C com e sem polycarboxilato e a 20°C sem polycarboxilato. Este fenómeno caracteriza-se pelo aumento da massa relativa de Ca(OH)₂ em comparação com o valor registado aos 56 dias. Observando a figura 4.34, pode ver-se que a reacção de carbonatação prossegue, aumentando a massa de CaCO₃, no entanto sabe-se que para se formar CaCO₃, Ca(OH)₂ é consumido, e em consequência a massa relativa de Ca(OH)₂ diminuiria. No entanto não é isso que acontece. O que se verifica aos 91 dias, e essa variação do

Ca(OH)₂ também é identificada por Lanas *et al.* [48], deve-se à reacção de hidratação do C₂S que começa a ser mais representativa dando origem a novo Ca(OH)₂.

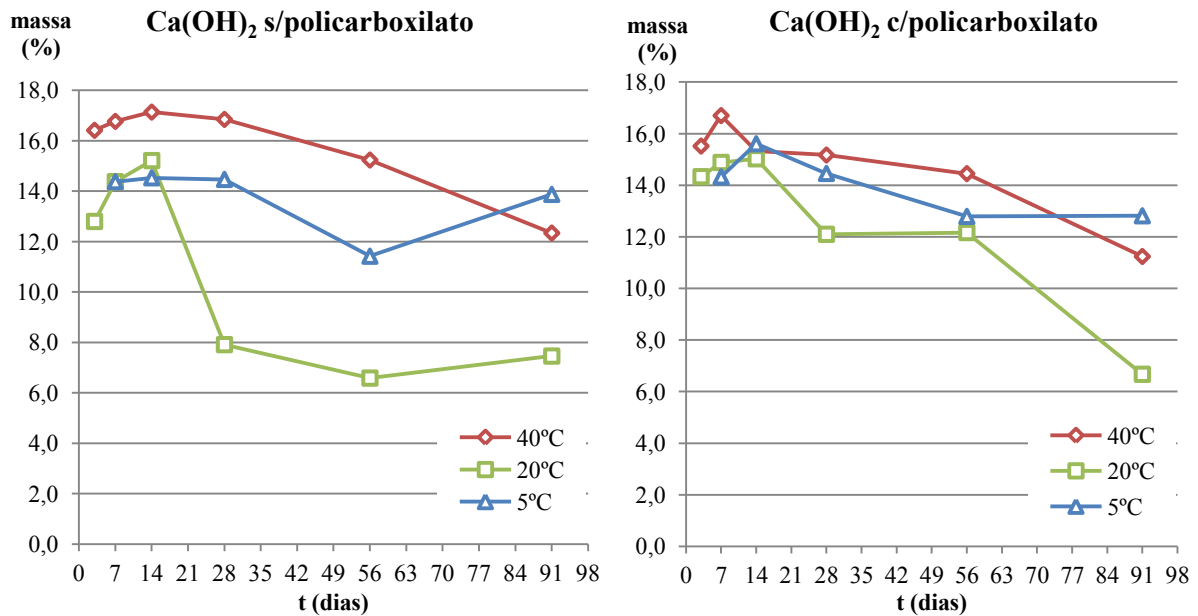


Figura 4.33 – Comparação da % Ca(OH)₂ para diferentes temperaturas em função da idade de hidratação.

Na figura 4.34 observa-se a comparação da % CaCO₃ para diferentes temperaturas em função da idade de hidratação para amostras de cal hidráulica natural com e sem adição de polycarboxilato. Todas as temperaturas apresentam uma percentagem idêntica de CaCO₃. Este valor é semelhante entres as diferentes amostras, pois esta quantidade advém da matéria-prima original e ainda não sofreu qualquer alteração. Durante a evolução da idade e dependendo da temperatura é que se vão registar as diferenças entre as diferentes amostras.

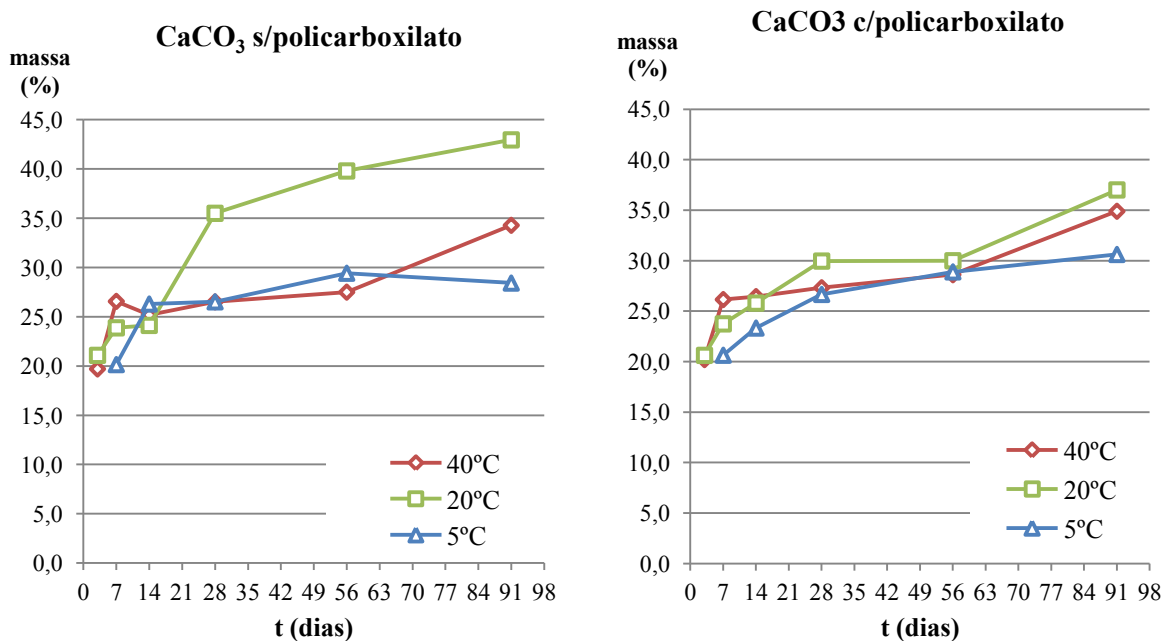


Figura 4.34 – Comparação da % CaCO₃ para diferentes temperaturas em função da idade de hidratação.

O aumento da massa relativa de CaCO_3 a partir dos 28 dias para a amostra a 20°C sem policarboxilato levanta algumas questões. Até essa data, a linha correspondente aos 20°C na figura 4.34 encontra-se entre os 5 e os 40°C , dando a ideia que quanto maior for a temperatura mais rápido se proporciona a reacção de carbonatação. No entanto isso não se verifica a longo prazo. A partir dos 28 dias, verifica-se um aumento de 11% na quantidade de CaCO_3 , para a amostra sem policarboxilato, e de forma mais ligeira para a amostra com policarboxilato, um aumento de 6%, muito superior ao verificado analogamente no mesmo período para as duas outras temperaturas.

Este fenómeno pode dever-se tanto à incapacidade de reproduzir a atmosfera nas diferentes temperaturas (uns ambientes podem estar mais condicionados do que outros, nomeadamente no que respeita à concentração de CO_2 , diminuindo a velocidade de carbonatação) ou a algum erro humano na obtenção da amostra (pode ter sido seleccionada uma amostra mais à superfície do provete e conseqüentemente com um grau de carbonatação superior). De forma a aferir os resultados, foi realizada uma segunda amostragem a 14 e 28 dias (tendo-se assegurado que a amostra foi retirada do centro dos provetes). A hidratação destes provetes decorreu num ambiente condicionado a 20°C e $50\pm 10\%$ de humidade relativa. Todavia os resultados termogravimétricos mostraram-se coincidentes com os anteriores, e que haviam suscitado algumas dúvidas.

Segundo Ishida e Li [42], existem dois factores que controlam a reacção de carbonatação. A solubilidade do dióxido de carbono e do hidróxido de cálcio e a lei de Arrhenius. Com o aumento da temperatura a solubilidade do CO_2 e do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diminui, logo a quantidade disponível para reagir diminui. Por outro lado, como descrito pela lei de Arrhenius, a velocidade da reacção de carbonatação aumenta com o aumento da temperatura. A conjugação desses dois factores maximiza a velocidade de reacção por volta dos 30°C , como se pode ver na figura 4.35.

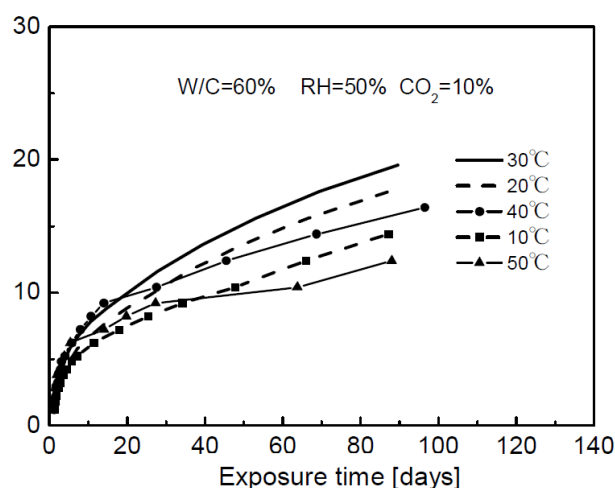


Figura 4.35 – Progresso da reacção de carbonatação em função da temperatura [42].

Para além do mencionado acima, ainda existem dois factores que influenciam o processo de carbonatação a 20°C e 40°C :

- O grande acréscimo de massa de CaCO_3 na amostra a 20°C sem policarboxilato, entre os 14 e 28 dias está associado a um fenómeno relatado na figura 4.35. Na figura 4.31, correspondente à quantidade de água contida nos poros da amostra (água de amassadura), para o mesmo período, 14 a 28 dias, existe um grande decréscimo de massa relativa, de 5 para 2% da massa total da amostra. Este decréscimo liberta os poros ocupados pela água, permitindo o acesso do dióxido de carbono ao interior da amostra.
- No caso das amostras a 40°C , embora seja obtida uma porosidade muito mais grosseira, segundo Lothenbach *et al* [52], uma hidratação rápida no estágio inicial (temperatura mais altas) leva a uma distribuição mais heterogénea dos produtos da hidratação, sendo que os hidratos precipitam-se à volta das partículas do ligante dando origem a uma camada mais

densa, em comparação com os processos mais lentos que ocorrem a baixas temperaturas, levando à constituição dos silicatos hidratados em menor densidade, e a uma distribuição mais homogênea dos produtos. Assim aliando os efeitos de uma formação mais densa de produtos hidratados, e a da amostra estar sempre condicionada a um ambiente com uma humidade relativa de $33\pm 10\%$ e $40\pm 1^\circ\text{C}$, diminui a velocidade de carbonatação.

Desta forma, nos espectros opostos das temperaturas estudadas vão-se obter graus de carbonatação inferiores à amostra a 20°C . Por um lado, a carbonatação da amostra a 40°C está condicionada ao já referido nos parágrafos anteriores, por outro lado, a 5°C tem-se uma porosidade das amostras inferior às restantes temperaturas, e a água é contida nos poros por mais tempo, diminuindo a penetração do dióxido de carbono no interior da amostra. Ainda se acrescenta uma velocidade de reacção reduzida devido ao descrito pela lei de Arrhenius.

4.5.5. Sumário de resultados – Análise Termogravimétrica

No capítulo 4.5 foram apresentados os resultados da campanha termogravimétrica. Nesta foram estudadas amostras de calda de cal hidráulica natural com e sem adição de policarboxilato sujeitas a um processo de presa e endurecimento a 5, 20 e 40°C , podendo-se fazer o seguinte resumo deste capítulo:

- Na termogravimetria identificou-se quatro principais reacções. Evaporação da água de mistura (H_2O) entre os 40 e 150°C , desidratação dos silicatos e aluminatos hidratados ($\text{H}_2\text{O}_{\text{CSH}}$), entre os 150 e 450°C , a reacção de desidroxilação ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), entre os 450 e os 650°C e por último a descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO_3) entre os 650 e 1000°C ;
- Através da termogravimetria é possível concluir que as massas relativas de H_2O , $\text{H}_2\text{O}_{\text{CSH}}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 variam com a idade;
- A variação da massa relativa destes compostos é influenciada pela temperatura a que as amostras estão sujeitas durante o processo de presa e endurecimento;
- A adição de policarboxilato também influencia a variação da massa relativa dos compostos;
- Só na amostra a 20°C é que a adição de policarboxilato tem uma influência relevante no processo de carbonatação;
- O valor de $\text{H}_2\text{O}_{\text{CSH}}$ estabiliza mais cedo para a amostra a 40°C ;
- As mostras a 5°C com e sem policarboxilato são as que apresentam a maior massa relativa de $\text{H}_2\text{O}_{\text{CSH}}$ ao final de 91 dias. Concluindo-se que estas têm um grau de hidratação mais elevado que as amostras a 20 e 40°C .

4.6. Resistência mecânica das caldas

Neste ponto são apresentados e analisados os resultados obtidos na companhia experimental referida em 3.8., onde provetes constituídos por calda de cal hidráulica natural são ensaiados à compressão. Tal como na termogravimetria, nos ensaios de resistência à compressão são ensaiados provetes com e sem adição de policarboxilato sujeitos a uma presa e endurecimento a 5, 20 e 40°C.

A evolução da resistência mecânica dos provetes ao longo do tempo, com valores para 7, 14 e 28 dias, estão representados na figura 4.36. Os valores apresentados nesta figura foram calculados segundo a equação 3.1 presente no capítulo 3.8. Os valores da resistência à compressão de cada provete individualmente ensaiado estão patentes no anexo B.

Como se pode ver, a resistência à compressão é superior aos 7 dias para ambas as amostras (com e sem policarboxilato) de 40°C relativamente aos resultados obtidos para as amostras de 20 e 5°C. No lado oposto da resistência encontram-se as caldas de 5°C que apresentam uma resistência à compressão muito baixa, e inferiores às explícitas na Norma NP EN 459- 1: 2011 [40] (2MPa a 7 dias).

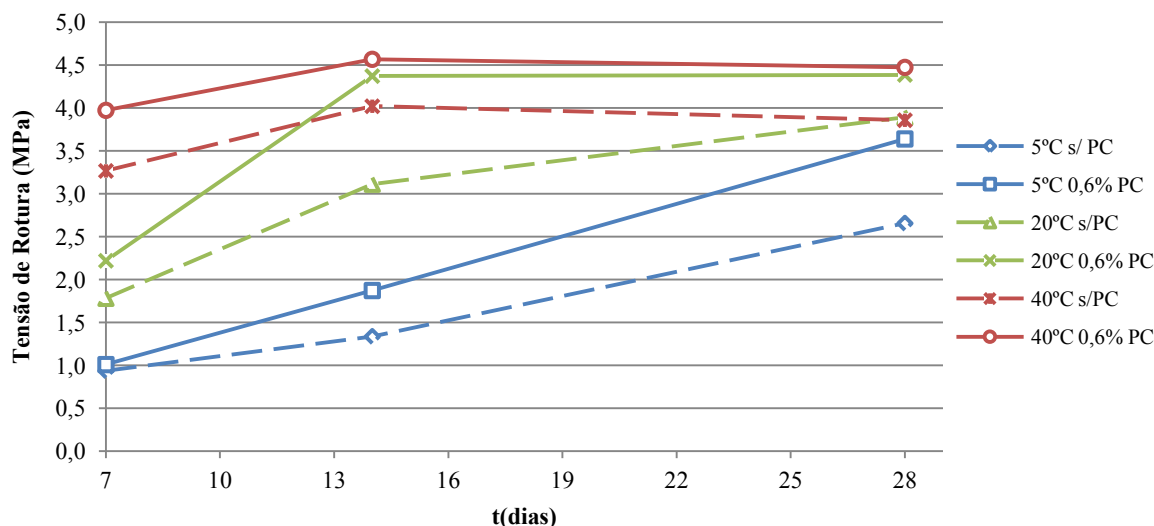


Figura 4.36 – Resistência à compressão dos provetes de cal hidráulica natural (NHL5) sem adição de policarboxilato (linha tracejada) e com adição de policarboxilato (linha contínua) para 5, 20 e 40°C.

Cruzando a informação obtida na análise termogravimétrica com os valores alcançados nos ensaios mecânicos pode facilmente delinear-se uma correlação entre as duas matérias. A resistência inicial a 40°C é muito superior, pois como se pode verificar na figura 4.35, a presença de H_2O_{CSH} está estabilizada a 7 dias na amostra de 40°C ao contrário do que ocorre nas outras amostras, onde o valor de H_2O_{CSH} só estabiliza a partir dos 28 dias.

A 5°C, embora tenham sido obtidos valores de resistência mecânica à compressão inferiores às restantes temperaturas, é evidente que o crescimento desta resistência é mais rápido, comparando com as amostras de 20 e 40°C que apresentam valores de crescimento da resistência mecânica à compressão no período entre os 14 e 28 dias muito menores. A amostra de 5°C parte de valores baixos a 7 dias, cerca de 1,0 MPa tanto para as amostras com e sem policarboxilato, até 3,6MPa a 28 dias para a amostra com policarboxilato. O C_2S será talvez o constituinte que mais contribuirá para a resistência mecânica a longo prazo da amostra a 5°C, ainda mais, sendo que o grau de hidratação da amostra a 5°C será superior às restantes temperaturas estudadas, pois apresenta uma maior quantidade de H_2O_{CSH} aos 91 dias, como se pode ver na figura 4.32. Não obstante, o contributo do C_2S ainda não tem qualquer influência no período estudado (até 28 dias) pois, segundo Lanás *et al.* [48], o C_2S só

começa a ser relevante para resistência mecânica a partir dos 91 dias, o que é suportado pela análise termogravimétrica.

Na figura 4.36 também está patente a influência da adição do policarboxilato na calda de cal hidráulica natural. Para todas as temperaturas estudadas os provetes feitos a partir de caldas com policarboxilato apresentam maior resistência mecânica à compressão comparando com o provete à temperatura homóloga mas sem policarboxilato.

Os provetes aqui estudados seguem os resultados já apresentados por Lothenbach *et al.* [52]. A 7 dias a resistência mecânica é maior quanto maior for a temperatura, sendo possível equacionar que, a longo prazo a resistência mecânica é maior quanto menor for a temperatura de hidratação, segundo a bibliografia existente. No entanto é remetido para os desenvolvimentos futuros a continuação deste estudo.

5. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

5.1. Reologia

Na campanha reológica preliminar, com o objectivo de aferir o efeito fluidificante do superplastificante do tipo policarboxilato em função da dosagem, considerou-se para efeitos da restante campanha a utilização de uma dosagem de policarboxilato de 0,6% da massa do ligante e uma razão A/L de 0,5, pois este valor encontra-se muito próximo da dosagem de saturação. Além disso, para dosagem de policarboxilato próximas de 1% foi registada a ocorrência do fenómeno de segregação.

Como era espectável, o superplastificante do tipo policarboxilato interage com as partículas da cal hidráulica natural, melhorando o comportamento reológico das caldas de injeção: verifica-se uma diminuição da tensão de cedência, da viscosidade plástica e da tixotropia. A variação dos parâmetros reológicos não é linear e alterna em função da temperatura e da idade de hidratação, para tal existe um valor ideal que serve os propósitos práticos das caldas de injeção.

Assim, no quadro 5.1 é possível resumir qualitativamente a influência da temperatura e da adição de policarboxilato (PC) nas propriedades reológicas.

Quadro 5.1 – Influência da adição de policarboxilato e o aumento da temperatura nas propriedades reológicas.

		Viscosidade Plástica	Tensão de cedência de Bingham	Tensão de cedência de estática	Tensão de cedência de dinâmica	Tixotropia
Adição de PC		diminui ↓	diminui ↓	diminui ↓	diminui ↓	diminui ↓
Aumentar temperatura	Sem PC	variável 5°C ↘ 20°C ↗ 30°C	aumenta ↑	variável 5°C → 35°C ↗ 45°C	variável 5°C ↘ 30-40°C ↗ 30°C	variável 5°C ↘ 10°C ↗ 30°C
	Com PC	variável ↗ 40°C	variável 5°C → 35°C ↗ 45°C	variável 5°C → 40°C ↗ 45°C	variável 5°C → 35°C ↗ 45°C	variável ↗ 40°C ↓

É sabido que a tensão de cedência estática e dinâmica, tal como a viscosidade, desempenham um importante papel no bom comportamento das caldas. A tensão de cedência dinâmica é necessária para avaliar a fluidez da calda de injeção. Quanto menor for este valor mais facilmente se processa o escoamento. A tensão de cedência dinâmica deve ser reduzida no início da injeção, mas deve evoluir rapidamente para valores mais altos, de forma a garantir a resistência à segregação. Garante-se, com a optimização destes dois valores, uma maior consistência no preenchimento dos vazios e fendas presentes nos panos das alvenarias de pedra.

Uma calda a baixas temperaturas não é aconselhável, pois retarda-se o processo de hidratação e em consequência não se obtêm ganhos na tensão de cedência estática, mas por outro lado, também não se querem temperaturas elevadas que dão origem a tensões de cedência dinâmicas elevadas.

Após o trabalho desenvolvido, pode afirmar-se que a temperatura ideal para a aplicação da calda de injeção de cal hidráulica natural é a 25°C. Este valor tem em consideração a viscosidade plástica e as tensões de cedência dinâmica e estática. Considera-se que a tensão de cedência dinâmica é a mais

importante, pois é aquela que permite aferir se o escoamento da calda se processa facilmente. Contudo não se pode desprezar a tensão de cedência estática, que é essencial para o controlo da resistência à segregação e exsudação. A tensão de cedência estática inicial deve ser baixa, mas deve evoluir rapidamente para valores mais altos. No entanto, valores satisfatórios da tensão de cedência estática, por si só, não garantem a estabilidade na calda.

5.2. Análise Térmica

A campanha termogravimétrica realizada durante este trabalho permitiu estudar a evolução da cal hidráulica natural na perspectiva das reacções de hidratação e de carbonatação. Tanto a mudança de temperatura como a adição de policarboxilato influenciam estas duas reacções.

No quadro 5.2 é feito um resumo da influência da adição de policarboxilato em função da temperatura. Para cada elemento e temperatura é apresentada a relação das quantidades entre a amostra com policarboxilato (PC) e sem policarboxilato (S/PC). Os valores podem ser iguais (=), menores (<) ou maiores (>). Este resumo é obtido através da análise dos dados dos quadros 4.4 a 4.10.

Quadro 5.2 – Resumo da influência da adição de policarboxilato em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Período ¹⁵	H ₂ O	H ₂ O _{CSH}	Ca(OH) ₂	CaCO ₃
5	Inicial	PC < S/PC	PC = S/PC	PC = S/PC	PC = S/PC
	Final	PC = S/PC	PC = S/PC	PC < S/PC	PC > S/PC
20	Inicial	PC < S/PC	PC < S/PC	PC = S/PC	PC = S/PC
	Final	PC = S/PC	PC > S/PC	PC < S/PC	PC < S/PC
40	Inicial	PC = S/PC	PC < S/PC	PC < S/PC	PC = S/PC
	Final	PC = S/PC	PC = S/PC	PC = S/PC	PC = S/PC

A 5°C, a adição de policarboxilato não tem qualquer influência na transformação dos aluminatos e silicatos nos seus produtos de hidratação (H₂O_{CSH}). Isto foi comprovado através da análise térmica, onde os valores tanto iniciais (a 7 dias) como finais (91 dias) são iguais. Não obstante, com o aumento da temperatura este comportamento vai-se alterando. Para 20°C, os valores do H₂O_{CSH} são inferiores na amostra com policarboxilato a 3 dias e superiores a 91 dias comparando com a amostra sem policarboxilato. A 40°C a 3 dias a amostra com policarboxilato também tem uma menor massa relativa de H₂O_{CSH}, no entanto a 91 dias a massa relativa de H₂O_{CSH} é igual para as duas amostras.

Uma das reacções mais importantes estudadas na análise térmica foi a carbonatação. Ficou provado que a amostra sujeita a uma presa e endurecimento a 20°C, até aos 91 dias, carbonata mais rapidamente que as amostras a 5 e 40°C.

A adição de policarboxilato só influencia a reacção de carbonatação a 20°C, sendo que a amostra com policarboxilato se encontra menos carbonatada. Isto deve-se à capacidade autocompactante conferida pelo policarboxilato, apresentando uma estrutura mais homogénea e com uma maior capacidade de retenção de água no meio poroso até aos 56 dias, como se vê na figura 4.31.

¹⁵ O período inicial corresponde à primeira amostragem feita. No caso dos 5°C a primeira amostragem é feita aos 7 dias. Para 20 e 40°C a primeira é feita aos 3 dias. O período final corresponde à última amostragem, tendo esta sido feita a 91 dias para todas as temperaturas.

5.3. Resistência mecânica à compressão

Na parte experimental chegou-se à conclusão que tanto a adição de policarboxilato como a alteração da temperatura de hidratação influenciam a resistência mecânica à compressão dos provetes de cal hidráulica natural ensaiados.

A adição de policarboxilato aumenta a resistência mecânica, sendo que essa resistência ao final de 28 dias é superior em 37, 13 e 15% para as amostras a 5, 20 e 40°C, respectivamente.

A temperatura também tem influência na resistência mecânica à compressão, nomeadamente na resistência inicial, e na velocidade de crescimento da resistência à compressão. A amostra a 40°C apresenta a resistência mecânica mais alta a 7 dias. A 28 dias as amostras a 20 e 40°C apresentam resistências mecânicas semelhantes, 4,39 e 4,47MPa para as com policarboxilato e 3,89 e 3,86MPa para as sem policarboxilato.

As amostras a 5°C, embora apresentem as menores resistências mecânicas no período estudado (7 a 28 dias), são as que apresentam a maior velocidade de crescimento da resistência mecânica à compressão. Como já foi referido na bibliografia consultada, as caldas sujeitas a uma presa a baixas temperaturas apresentam resistências mecânicas mais elevadas a longo prazo [21,52].

5.4. Análise conjunta da reologia, termogravimetria e resistência mecânica

Tanto pela análise térmica como pela informação agregada relativamente à resistência mecânica à compressão das caldas (bibliografia e campanha experimental), sabe-se que a calda com adição de policarboxilato sujeita ao processo de presa e endurecimento a 5°C é aquela que apresenta melhor resistência mecânica e um grau de hidratação mais alto a longo prazo. No entanto, ao contrário da calda a 40°C, que apresenta resistências mecânicas à compressão iniciais altas, a amostra a 5°C apresenta valores de resistências à compressão a 7 dias muito baixos. Estes dados podem ser facilmente correlacionados com um dos principais parâmetros reológicos ligados à qualidade da injeção das caldas. Da mesma forma que com temperaturas baixas se obtêm resistências mecânicas iniciais baixas, as temperaturas baixas também adiam a presa e prejudicam a evolução da tensão de cedência estática. Como já se referiu anteriormente, a evolução rápida da tensão de cedência estática é essencial para evitar fenómenos de segregação e elevadas tensões dentro da parede em alvenaria.

Embora o propósito das caldas seja a da injeção para consolidação das paredes em alvenaria, neste trabalho não se estudou condições específicas de cura que reproduzam o interior deste tipo de parede. Possivelmente, no interior da parede em alvenaria o processo de carbonatação seria muito mais lento e a perda de água das caldas condicionada pelas propriedades do material que constitui a parede (humidade interna, capacidade de absorção do material, etc.). Não obstante, os dados neste trabalho são essenciais para a compreensão da influência da temperatura nas caldas de injeção à base de cal hidráulica natural e serve de apoio a futuros desenvolvimentos nesta área.

5.5. Desenvolvimentos futuros

Neste capítulo são apresentadas diversas vias de continuidade de trabalho para os resultados obtidos na dissertação.

Ao nível da reologia e dos mecanismos que regulam a comportamento do sistema água-ligante-superplastificante:

- Um ponto que deve ser aprofundado é a concentração de SO_4^{2-} para diferentes temperaturas no período inicial da hidratação, de forma a compreender melhor este mecanismo.

- Analisar a tensão de cedência dinâmica e estática ao longo do tempo, através de ensaios reométricos.
- Aferir a alteração de dosagem de policarboxilato de forma a manter a mesma viscosidade plástica a diferentes temperaturas, comparativamente a uma temperatura (temperatura média: 20°C ou temperatura com menor viscosidade plástica: 25°C).
- Estudar a influência da temperatura na dosagem de saturação de policarboxilato. Este ponto remete para um aprofundamento da campanha reológica preliminar.

Ao nível da análise termogravimétrica:

- Aferir a quantidade (massas relativas em g/100g ou percentagens) dos silicatos e aluminatos hidratados a idades mais recentes, e se possível executar a análise térmica para amostras com menos de 1 dia de hidratação. Par tal deverá desenvolver-se um novo procedimento experimental. Este novo procedimento deverá ter como preocupação eliminar a água de mistura, de forma a que a reacção de evaporação desta não se sobreponha às restantes reacções e garantir que a hidratação não seja acelerada durante o ensaio termogravimétrico, devido à temperatura a que a amostra é sujeita, durante este mesmo ensaio.

Ficam desde já anotados alguns conselhos que foram recolhidos ao longo da análise do conhecimento referentes à análise de amostras com idades de hidratação inferiores a 1 dias:

- Segundo Lothenbach *et al.* [52], para amostras com 6 ou menos horas de hidratação, as amostras devem ser envelhecidas numa atmosfera de azoto (N₂) e a fase líquida deve ser separada da fase sólida por filtragem a vácuo durante 2 min, no máximo, de forma a minimizar alterações de temperatura nas amostras.
- Prolongar a análise termogravimétrica até no mínimo aos 365 dias de idade, como foi feito por Lanas *et al.* [48], com o objectivo de aprofundar o estudo das reacções de hidratação (a longo prazo do C₂S) e de carbonatação.
- Realizar um estudo a nível da microestrutura e porosidade e comparar com os valores obtidos na análise térmica. Nomeadamente, comparar o tipo de porosidade entre as diferentes temperaturas de forma a apoiar a compreensão da evolução do CaCO₃ e do Ca(OH)₂.

Ao nível da resistência mecânica:

- Estudar a evolução da resistência mecânica da cal hidráulica natural às 3 diferentes temperaturas num período mais alargado e comparar com os dados obtidos na análise termogravimétrica, inclusive para 56 e 91 dias, ou para datas mais espaçadas.

Num espectro mais alargado:

- Execução de injeções em modelos físicos (provetes cilíndricos ou modelos físicos de alvenaria) para atestar as conclusões obtidas neste trabalho. Nomeadamente, injectar caldas de cal hidráulica natural a 5, 20 e 40°C em provetes com meios porosos a definir. Avaliar a eficiência da injeção com um estudo de ultra-sons, observação visual e ensaios mecânicos.

BIBLIOGRAFIA

- 1 AGGELAKOPOULOU, E., BAKOLAS, A., MOROPOULOU, A. *Properties of lime-metakolin mortars for the restoration of historic masonries*. Applied Clay Science; Vol.53, págs. 15-19. Elsevier, 2011.
- 2 ALVAREZ, J., SEQUEIRA, C., COSTA, M. *Ensinamentos a retirar do passado histórico das argamassas*. In: APFAC - 1º Congresso Nacional de Argamassas de Construção; 2005; Lisboa.
- 3 ASTM. ASTM C 125 – 03. *Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates*. West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.: ASTM; 2003.
- 4 AZEVEDO, A.F. *Betões de elevado desempenho com incorporação de cinzas volantes* - Tese de Doutoramento. Braga: Universidade do Minho, Escola de Engenharia; 2002.
- 5 BALTAZAR, L.G., HENRIQUES, F.M.A., JORNE, F. *Optimisation of flow behaviour and stability of superplasticized fresh hydraulic lime grouts through design of experiments*. Construction and Building Materials; Vol.35, págs. 838-845. Elsevier, 2012.
- 6 BANFILL, P.F.G. *Additivity effects in the rheology of fresh concrete containing water-reducing admixtures*. Construction and Building Materials, Vol.25, págs. 2955-2960. Elsevier, 2011.
- 7 BANFILL, P.F.G. *Rheology of fresh cement and concrete*. Rheology Reviews, págs. 61-130. The British Society of Rheology, 2006.
- 8 BANFILL, P.F.G. *The rheology of fresh cement and concrete - A Review*. Durban, 2003.
- 9 BARNES, H.A. *A handbook of elementary rheology*. Cardiff: Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales; 2000.
- 10 BARNES, H.A. *Thixotropy a review*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol.70, págs. 1-33. Elsevier, 1997.
- 11 BARNES, H.A., HUTTON, J.F, WALTERS, K. *An introduction to rheology*. Amesterdão, Elsevier, 1989.
- 12 BRAS, A., HENRIQUES, F.M.A, CIDADE, M.T. *Effect of environmental temperature and fly ash addition in hydraulic lime grout behavior*. Construction and Building Materials, Vol.24, págs. 1511-1517. Elsevier, 2010.
- 13 CALLEBAUT, K., ELSSEN, J., VAN BALEN, K., VIAENE, W. *Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's church (Leuven, Belgium) Natural hydraulic lime or cement?* Cement and Concrete Research, Vol.31, págs. 397-403. Elsevier, 2001.
- 14 CHANG, C.F., CHEN, J.W. *The experimental investigation of concrete carbonation depth*. Cement and Concrete Research, Vol. 36, págs. 1760-1767. Elsevier, 2006.
- 15 Chryso. CHRYSO Fluid Premia 180 Superplasticizer – High range water reducer. http://uk.chryso.com/upload/t_documents/Fichier_L1/42910/ChrysoFluidPremia180.pdf.
- 16 CIDADE, M.T. *Reologia de Polímeros – Texto de Apoio*. Monte da Caparica, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2005.

- 17 COLLEPARDI, M. *Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete*. Concrete & Concrete Composites, Vol.20, págs. 103-112. Elsevier, 1998.
- 18 COLLEPARDI, M. *Chemical Admixtures Today*. In: Proceedings of Second International Symposium on Concrete Tecnology for Sustainable Development with Emphasis on Infrastructure. Hyderabad, India, 2005.
- 19 COLLEPARDI, M., VALENTE, M. *Recente developments in superplasticizers*. In: 8th International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, American Concrete Institute. Sorreno, Italia, 2006.
- 20 COUTINHO, J.S. *Materiais de Construção 2 - Ligantes e Caldas*. Porto, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2006.
- 21 COUTINHO, A.D.S. *Fabrico e Propriedades do Betão*. Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1997.
- 22 DORAISWAMY, D. *The Origins of Rheology: A Short Historical Excursion*. Rheology Bulletin, American Society of Rheology, Janeiro de 2002.
- 23 FARIA, P. *Argamassas de revestimento para alvenarias antigas. Contribuição para o estudo da influência dos ligantes - Tese de doutoramento em Engenharia Civil na especialidade*. Lisboa, Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2004.
- 24 FARIA, P., SILVA, V., FLORES-COLEN, I. *Argamassas de cal hidráulica natural e pozolanas artificiais: avaliação laboratorial*. In: In APFAC - Associação Portuguesa dos Fabricantes de Argamassas e ETICS, 2012.
- 25 FERNÁNDEZ-ALTABLE, V., CASANOVA, I. *Influence of mixing sequence and superplasticiser dosage on the rheological response of cement pastes at different temperatures*. Cement and Concrete Research, Vol.36, págs. 1222-1230. Elsevier, 2006.
- 26 FERRAIS, C.F. *Measurement of the rheological properties of high performance concrete: State of the art report*. Journal of research of the National Institute of Standards and Technology, Vol.104, págs. 461-478. National Institute of Standards and Technology, 1999.
- 27 GAMEIRO, A., SANTOS SILVA, A., VEIGA, R., VELOSA, A. *Hydratation products of lime-metakaolin pastes at ambient temperature with ageing*. Thermochemica Acta, Vol.535, págs. 36-41. Elsevier, 2012.
- 28 GERÄTEBAU-NETZSCH. *Operating Instructions, Simultaneous TG-DTA/DSC Apparatus, STA 449 f3 Jupiter*. Selb, Alemanha. Netzsch-Gerätebau GmbH, 2009.
- 29 GHAFOORI, N., DIAWARA, H. *Influence of temperature on fresh performance of self-consolidating concrete*. Construction and Building Materials, Vol. 24, págs. 946-955. Elsevier, 2010.
- 30 GOLASZEWKI, J., SZWABOWSKI, J. *The Influence of superplasticizers on the rheological behaviour of fresh cement mortars*. Cement and Concrete Research, Vol.34, págs. 235-248. Elsevier, 2004.

- 31 GOLASZEWSKI, J. *Influence of cement properties on new generation superplasticizers performance*. Construction and Building Materials, Vol.35, págs. 586-596. Elsevier, 2012.
- 32 GREISSER, A. *Cement-Superplasticizer Interactions at ambient temperatures*. Zurich, Suíça. Swiss Federal Institute of Technology, 2002.
- 33 GRESZCZYK, S., KUCHARSKA, L. *The Influence of Chemical Composition of Cement on the Rheological Properties*. From the Proceedings of the International Conference organized by the British Society of Rheology. P.F.G Banfill, Londres. The British Society of Rheology, E.& F.F. Spon, 1990.
- 34 GUALTIERI, A.F., VIANI, A., MONTANARI, C. *Quantitative phase analysis of hydraulic limes using the Rietveld method*. Cement and Concrete Research, Vol.36, págs. 401-406. Elsevier, 2006.
- 35 HAINES, P.J., HEAL, G.R., LAYE, P.G., PRICE, D.M., WARRINGTON, S.B., WILSON, R.J. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. Cambridge, Reino Unido. The Royal Society of Chemistry, 2002.
- 36 HANEHARA, S., YAMADA, K. *Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology*. Cement and Concrete Research, Vol.29, págs. 1159-1165. Elsevier, 1999.
- 37 HANEHARA, S., YAMADA, K. *Rheology and early age properties of cement systems*. Cement and Concrete Research, Vol.21, págs. 171-195. Elsevier, 2008.
- 38 HEIKAL, M., MORSY, M.S., AIAD, I. *Effect of treatment temperature on the early hydration characteristics of superplasticized silica fume blend cement pastes*. Cement and Concrete Research, Vol.33, págs. 680-687. Elsevier, 2005.
- 39 ICOMOS. *Recommendations for the analysis, conservation and structural restoration of architectural heritage*. 2003.
- 40 IPQ. NP EN 459-1:2011 *Cal de construção. Parte 1 - Definições, especificações e critérios de conformidade*. Monte da Caparica, IPQ, 2011.
- 41 IPQ. NP EN 934-2. *Adjuvantes para betão, argamassa e caldas de injeção. Parte 2: Adjuvantes para betão. Definições, requisitos, conformidade, marcação e etiquetagem*. Monte da Caparica, Instituto Português da Qualidade, 2009.
- 42 ISHIDA, T., LI, C.H. *Modeling of Carbonation based on Thermo-Hygro Physics with Strong Coupling of Mass Transport and Equilibrium in Micro-pore Structure of Concrete*. Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.6, págs. 303-316. Japan Concrete Institute, 2008.
- 43 JANOWSKA-RENKAS, E. *The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes*. Construction and Building Materials, Vol. 38, págs. 1204-1210. Elsevier, 2013.
- 44 KALAGRI, A., MILTIADOU-FEZANS, A., VINTZILEOU, E. *Design and evaluation of hydraulic lime grouts for the strengthening of stone masonry historic structures*. Materials and Structures, Vol. 43, págs. 1135-1146. RILEM, 2010.
- 45 KESTIN, J., SOKOLOV, M., WAKEHAM, W.A. *Viscosity of liquid water in the range -8°C to 150°C*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol.7, págs. 941-948. American Institute of Physics, 1978.

- 46 KOEHLER, E.P. *Aggregates in Self-Consolidating Concrete*, Tese de Doutorado. Austin, EUA. The University of Texas at Austin, 2007.
- 47 KOEHLER, E.P., FOWLER, D.W. *Static and dynamic yield stress measurements of SCC*. In: SCC 2008 Conference Proceedings. Chicado, EUA, 2008.
- 48 LANAS, J., PÉREZ BERNAL, L., BELLO, M.A., GALINDO, J.I. *Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars*. Cement and Concrete Research, Vol.34, págs.2191-2201. Elsevier, 2004.
- 49 LARRARD, F., FERRARIS, C.F., SEDRAN, T. *Properties and development of themicrostructure in cement pastes modified by a styrene-butadiene co-polymer*. Materials and Structures, Vol.31, págs. 494-498. Springer, 1998.
- 50 LAWRENCE, R.M.H, MAYS, T.J., WALKER, P., D'AYALA, D. *The use of TG to mesure different concentrations of lime in non-hydraulic lime mortars*. Journal of Thermal Analysis and Colorimetry, Vol.85, págs. 377-382. Springer, 2006.
- 51 LEI, L., PLANK, J. *A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance*. Cement and Concrete Research, Vol.42, págs. 1299-1306. Elsevier, 2012.
- 52 LOTHENBACH, B., WINNEFELD, F., ALDER, C., WIELAND, E., LUNK, P. *Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes*. Cement and Concrete Resarch, Vol.37, págs. 483-491. Elsevier, 2007.
- 53 LUMMER, N.R., DUGONJIC-BILIC, F., PLANK, J. *Effect of High Temperature and the Role of Sulfate on Adsorption Behavior and Effectiveness of AMPSV-Based Cement Fluid Loss Polymers*. Journal of Applied Polymer Science, Vol.121, págs. 1086-1095. Wiley Periodicals, 2011.
- 54 LUSO, E., LOURENÇO, P.B., FERREIRA, R. *Injeções para consolidação de construções em terra. Revisão do conhecimento e métodos de ensaio*. In: Seminário Arquitectura de Terra em Portugal, págs. 165-169. Aveiro, Portugal, 2007.
- 55 MERTENS, G., MADAU, P., DURINCK, D., BLANPAIN, B., ELSEN, J. *Quantitative mineralogical analysis of hydraulic lime by X-ray diffraction*. Cement and Concrete Research, Vol.37, págs. 1524-1530. Elsevier, 2007.
- 56 MEWIS, J., WAGNER, N.J. *Thixotropy*. Advances in Colloid and Interface Science, Vol.147, págs. 214-227. Elsevier, 2009.
- 57 NEHDI, M., RAHMAN, M.A. *Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction*. Cement and Concrete Research, Vol.34, págs. 1993-2007. Elsevier, 2004.
- 58 PAPO, A. *Rheological models for cement pastes*. Materials and Structures/Matériaux et Constructions, Vol.21, págs. 41-46. Springer, 1988.
- 59 PAPO, A., PIANI, L., CECCON, L., NOVELLI, V. *Flow Behavior of Fresh Very High Strength Portland Cement Pastes*. Particulate Science and Technology: An International Journal, Vol.28, págs. 74-85. Taylor & Francis, 2010.
- 60 PETIT, J.Y., WIRQUIN, E., KHAYAT, K.H. *Effect of temperature on the rheology of flowable mortars*. Cement & Concrete Composites, Vol.32, págs. 43-53. Elsevier, 2010.

- 61 PLANK, J., SACHSENHAUSER, B. *Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution*. Cement and Concrete Research, Vol.39, págs. 1-5. Elsevier, 2009.
- 62 PUERTAS, F., SNATOS, H., PALACIOS, M., MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. *Polycarboxylate superplasticizer admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes*. Advances in Cement Research, Vol.17, págs. 77-89. ICE, 2005.
- 63 QUANJI, Z. *Thixotropic behavior of cement-based materials: effect of clay and cement types*. Tese de Mestrado. Ames, Iowa. Iowa State University, 2010.
- 64 RAMACHANDRAN, V.S., BEAUDOIN, J.J. *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. Principles, Techniques, and Applications*. Park Ridge, New Jersey, U.S.A. Institute for Research in Construction National Research Council Canada, Noyes publications, 2001.
- 65 RAMACHANDRAN, V.S., PAROLI, R.M., BEAUDOIN, J.J., DELGADO, A.H. *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*. Norwich, New York, U.S.A. Institute for Research in Construction, National Research Council of Canada, Noyes Publications, 2002.
- 66 ROJAS, M.F., CABRERA, J. *The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water systems*. Cement and Concrete Research, Vol.32, págs. 133-138. Elsevier, 2002.
- 67 RONCERO, J. *Effect of superplasticizers on the behavior of concrete in fresh and hardened states: implication for high performance concretes - Tese de Doutorado*. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, 2000.
- 68 ROUSSEL, N. *Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes*. Cement and Concrete Research, Vol.35, págs. 1656-1664. Elsevier, 2005.
- 69 ROUSSEL, N., OVARLEZ, G., GARRAULT, S., BRUMAUD, C. *The origins of thixotropy of fresh cement pastes*. Cement and Concrete Research, Vol. 45, págs. 148-157. Elsevier, 2012.
- 70 ROUSSEL, N., STEFANI, C., LEROY, R. *From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests*. Cement and Concrete Research, Vol.35, págs. 817-822. Elsevier, 2005.
- 71 SAKAI, E., YAMADA, K., OHTA, A. *Molecular Structure and Dispersion-Adsorption Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Used in Japan*. Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.1, págs. 16-25. Japan Concrete Institute, 2003.
- 72 SAKURADA, I. *Some fundamental aspects of polymer reactions*. In: International Symposium on Macromolecular Chemistry da International Union of Pure and Applied Chemistry. Bruxelles-Louvain, Bélgica, 1968.
- 73 SANT, G., FERRARIS, C.F., WEISS, J. *Rheological properties of cement pastes: A discussion of structure formation and mechanical property development*. Cement and Concrete Research, Vol.38, págs. 1286-1296. Elsevier, 2008.
- 74 SCHRÖFL, C., GRUBER, M., PLANK, J. *Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC)*. Cement and Concrete Research, Vol.42, págs. 1401-1408. Elsevier, 2012.

- 75 SEABRA, M.P., LABRINCHA, J.A., FERREIRA, V.M. *Rheological behaviour of hydraulic lime-based mortars*. Journal of the European Ceramic Society, Vol.27, págs. 1735-1735. Elsevier, 2007.
- 76 SECIL MARTINGANÇA. *Secil Natural Lime NHL5*. Secil Martingança, Macieira, Portugal.
- 77 SHAHRIAR, A. *Investigation on Rheology of Oil Well Cement Slurries*. London, Canadá, The School of Graduate and Postdoctoral Studies. University of Western Ontario, 2011.
- 78 SHAHRIAR, A., NEHDI, M.L. *Optimization of rheological properties of oil well cement slurries using experimental design*. Materials and Structures, Vol. 45, págs. 1403-1423. RILEM 2012.
- 79 SPEYER, R.F. *Thermal Analysis do Materials*. Nova Iorque, E.U.A. Marcel Dekker, 1994.
- 80 STEPKOWSKA, E.T., BLANES, J.M., REAL, C., PEREZ-RODRIGUEZ, J.L. *Hydratation products in two aged cement pastes*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, págs. 1-9. Springer, 2005.
- 81 STRUBLE, L.J., LEI, W.G. *Rheological changes associated with setting of cement paste*. Advanced Cement Based Materials, Vol.2, págs. 224-230. Elsevier, 1995.
- 82 TURIAN, R.M., MA, F.L.G, HSU, T.W., SUNG, D.J. *Characterization, settling, and rheology of concentrated fine particulate mineral slurries*. Powder Technology, Vol.93, págs. 219-233. Elsevier, 1997.
- 83 UCHIKAWA, H., HANEHARA, S., SAWAKI, D. *The role of steric repulsive force in dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture*. Cement and Concrete Research, Vol.27, págs. 37-50. Elsevier, 1997.
- 84 VIEIRA, J.P. *Interação Cimento-Superplastificante: Avaliação da estabilidade do comportamento* - Dissertação de Mestrado. Lisboa, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2010.
- 85 VIKAN, H. *Rheology and reactivity of cementitious binders with plasticizers* - Tese de Doutorado. Trondheim, Noruega. Norwegian University of Science and Technology, 2005.
- 86 VIKAN, H., JUSTENS, H., WINNEFELD, F., FIGI, R. *Correlating cement characteristics with rheology of paste*. Cement and Concrete Research, Vol.37, págs. 1502-1511. Elsevier, 2007.
- 87 WINNEFELD, F., BECKER, S., PAKUSCH, J., GÖTZ, T. *Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems*. Cement & Concrete Composites, Vol.29, págs. 251-262. Elsevier, 2007.
- 88 YAHIA, A., KHAYAT, K.H. *Applicability of rheological models to high performance grouts containing supplementary cementitious materials and viscosity enhancing admixture*. Materials and Structures, Vol.36, págs. 402-412. Springer, 2003.
- 89 YAMADA, K. *Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers*. Cement and Concrete Research, Vol.41, págs. 793-798. Elsevier, 2011.

- 90 YAMADA, K., OGAWA, S., HANEHARA, S. *Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase*. Cement and Concrete Research, Vol.31, págs. 375-383. Elsevier, 2001.
- 91 YAMADA, K., TAKAHASHIB, T., HANEHARA, S., MATSUHISA, M. *Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer*. Cement and Concrete Research, Vol.30, págs. 197-207. Elsevier, 2000.
- 92 YAMADA, K., YANAGISAWA, T., HANEHARA, S. *Influence of temperature on the dispersibility of polycarboxylate type superplasticizer for high fluid concrete*. In: 1st International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete. Estolcomo, Suécia, 1999.
- 93 YOSHIOKA, K., TAZAWAB, E.I., KAWAIB, K., ENOHATAC, T. *Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals*. Cement and Concrete Research, Vol.32, págs. 1507-1512. Elsevier, 2002.
- 94 ZHANG Q., YE, G. *Quantitive analysis of phase transition of heated Portland cement*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.112, págs. 629-636. Springer, 2013.
- 95 ZHAO, H., DENG, M., TANG, M. *A comparative study on cement hydration and microstructure of cement paste incorporating aminosulfonate-phenol-salicylic acid-formaldehyde and aminosulfonate-phenol-formaldehyde polymer*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Springer, 2012 (Publicado Online).
- 96 ZINGG, A., WINNEFELD, F., HOLZER, L., PAKUSCH, J., BECKER, S., FIGI, R., GAUCKLER, L. *Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts*. Cement & Concrete Cemposites, Vol.31, págs. 153-162. Elsevier, 2009.
- 97 ZINGG, A., WINNEFELD, F., HOLZER, L., PAKUSCH, J., BECKER, S., GAUCKLER, L. *Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol.323, págs. 301-312. Elsevier, 2008.

ANEXOS

Anexo A

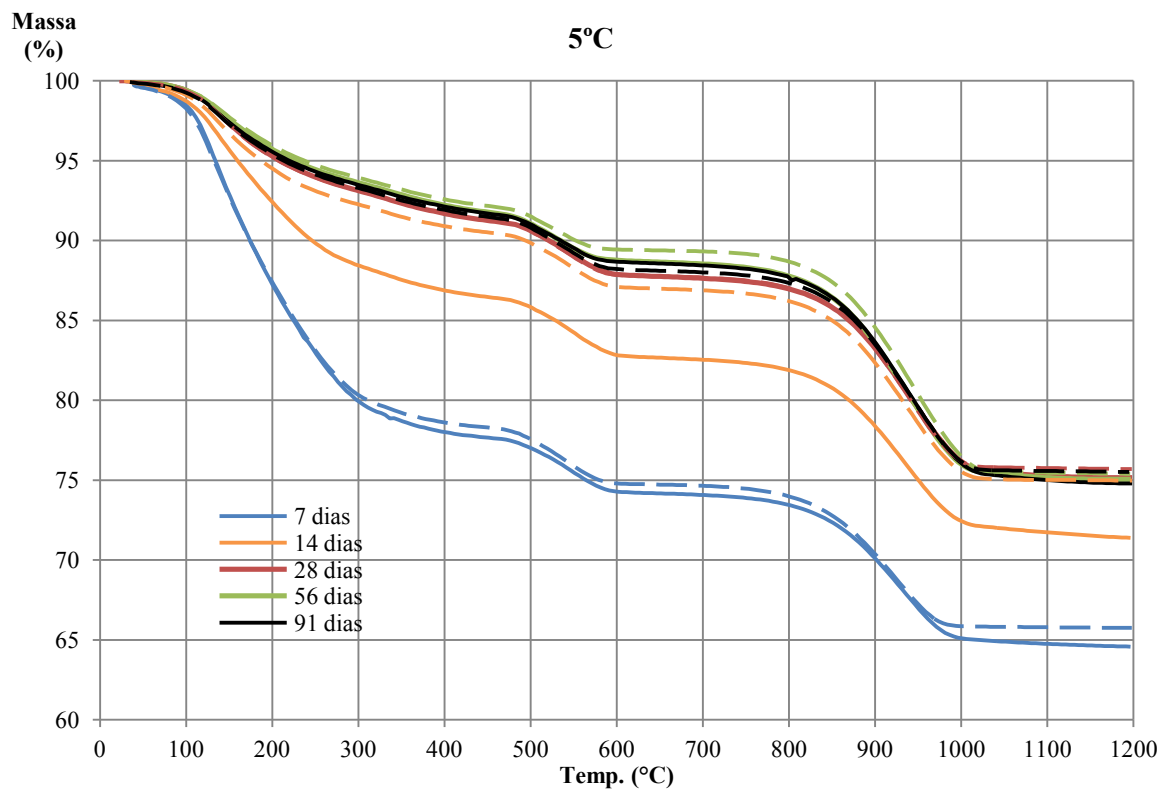


Figura A.1 – Comparação entre caldas a 5°C com e sem poliacarboxilato a diferentes idades (linhas contínuas – com 0,6% de poliacarboxilato; linhas a tracejado – sem poliacarboxilato).

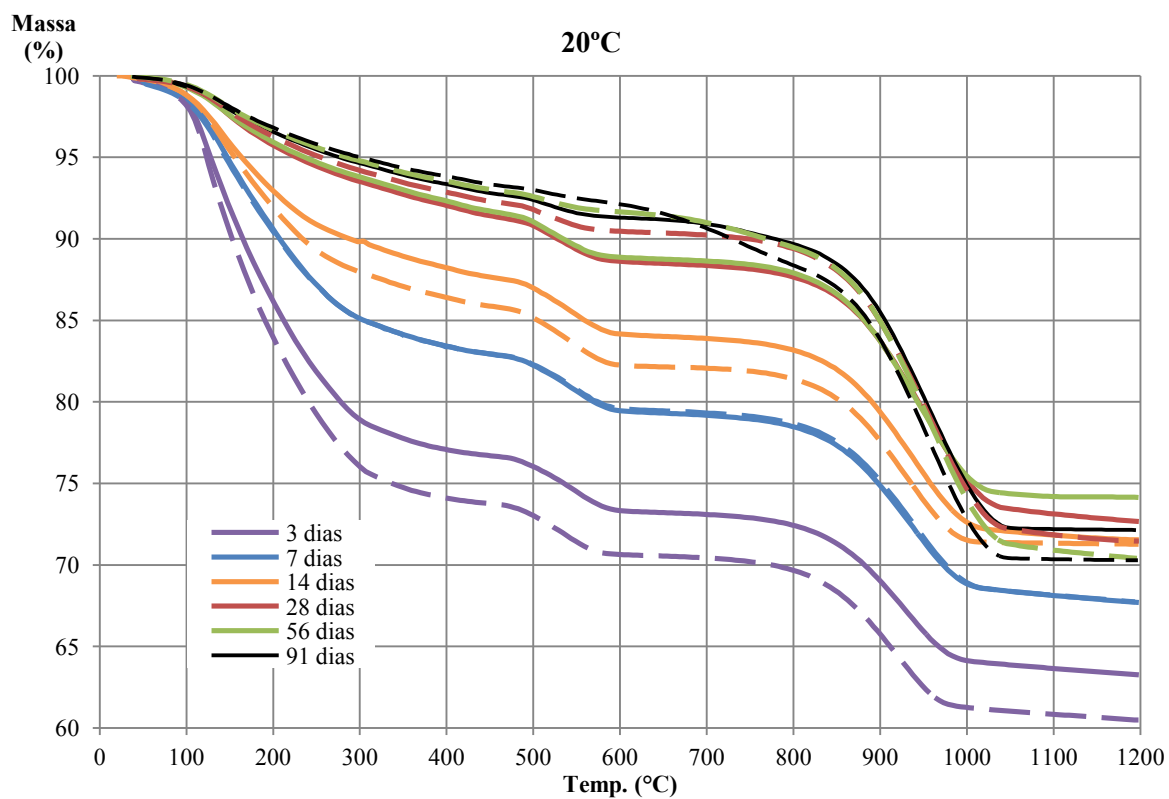


Figura A.2 – Comparação entre caldas a 20°C com e sem poliacarboxilato a diferentes idades (linhas contínuas – com 0,6% de poliacarboxilato; linhas a tracejado – sem poliacarboxilato).

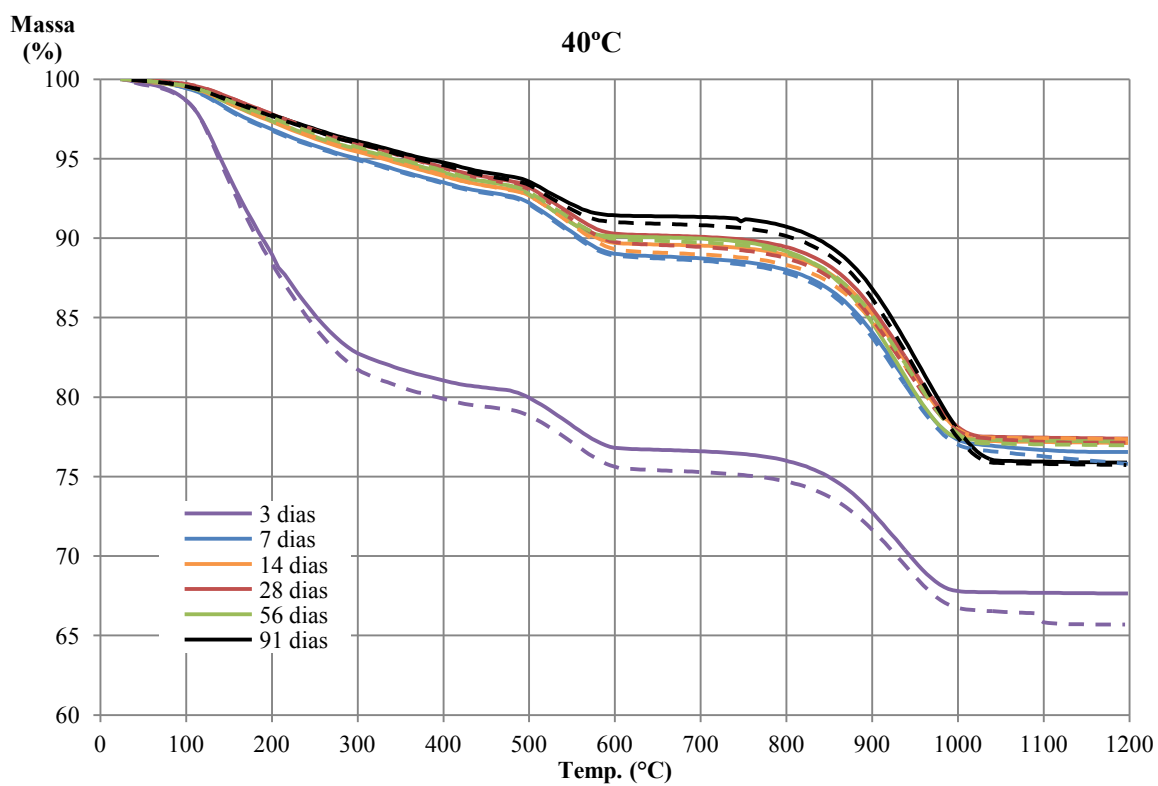


Figura A.3 – Comparação entre caldas a 40°C com e sem poliacarboxilato a diferentes idades (linhas contínuas – com 0,6% de poliacarboxilato; linhas a tracejado – sem poliacarboxilato).

Anexo B

Quadro B.1 – Resistência mecânica à compressão de provetes de cal hidráulica natural (NHL5) a 7 dias.

7 dias												
Sem polycarboxilato												
Com 0,6% polycarboxilato												
Temp	Provete	F(N)	l (mm)	Mpa	Rcomp (MPa)	Desv. Padrão	Provete	F(N)	l (mm)	Mpa	Rcomp (MPa)	Desv. Padrão
5°C	1.1	1684	39,49	1,07	0,94	0,19	1.1	1407,3	38,57	0,91	1,01	0,10
	1.2	1743,7	39,49	1,10			1.2	1440,4	38,57	0,93		
	2.1	1112,4	39,83	0,70			2.1	1689,5	37,94	1,11		
	2.2	1400,6	39,83	0,88			2.2	1640,1	37,94	1,08		
20°C	1.1	2835,8	39,92	1,78	1,78	0,07	1.1	3476	40,13	2,17	2,22	0,14
	1.2	2938	39,92	1,84			1.2	3301,5	40,13	2,06		
	2.1	2686,5	39,74	1,69			2.1	3504	38,6	2,27		
	2.2	2895,2	39,74	1,82			2.2	3684,8	38,6	2,39		
40°C	1.1	5076,6	39,04	3,25	3,27	0,12	1.1	5973,2	38,43	3,89	3,97	0,13
	1.2	5278,5	39,04	3,38			1.2	5909	38,43	3,84		
	2.1	4916,5	39,55	3,11			2.1	6085,5	37,83	4,02		
	2.2	5263,7	39,55	3,33			2.2	6261,2	37,83	4,14		

Quadro B.2 – Resistência mecânica à compressão de provetes de cal hidráulica natural (NHL5) a 14 dias.

14 dias												
Sem polycarboxilato												
Com 0,6% polycarboxilato												
Temp	Provete	F(N)	l (mm)	Mpa	Rcomp (MPa)	Desv. Padrão	Provete	F(N)	l (mm)	Mpa	Rcomp (MPa)	Desv. Padrão
5°C	1.1	2012,9	38,76	1,30	1,34	0,25	1.1	2574,7	39	1,65	1,87	0,37
	1.2	1582,25	38,76	1,02			1.2	3298,72	39	2,11		
	2.1	2363,7	39,62	1,49			2.1	2400,4	37,41	1,60		
	2.2	2040,65	39,62	1,29			2.2	2525,95	37,41	1,69		
	3.1	2507,8	39,62	1,58			3.1	3451,15	37,41	2,31		
20°C	1.1	5530,18	40,95	3,38	3,11	0,32	1.1	6422,6	39,33	4,08	4,37	0,28
	1.2	5358,7	40,95	3,27			1.2	7200,4	39,33	4,58		
	2.1	5091,12	39,37	3,23			2.1	6677,58	39,96	4,18		
	2.2	4700,25	39,37	2,98			2.2	7009,3	39,96	4,39		
	3.1	4300,4	39,96	2,69			3.1	7298,21	39,37	4,63		
40°C	1.1	5903,1	39,85	3,70	4,02	0,34	1.1	7157,83	39,57	4,52	4,57	0,58
	1.2	6481,45	39,85	4,07			1.2	6784,05	39,57	4,29		
	2.1	6317,53	38,94	4,06			2.1	6711,2	38,85	4,32		
	2.2	6312,5	38,94	4,05			2.2	7861,68	38,85	5,06		
	3.1	5574,45	39,57	3,52			3.1	8310,2	38,85	5,35		

Quadro B.3 – Resistência mecânica à compressão de provetes de cal hidráulica natural (NHL5) a 28 dias.

28 dias												
Sem polycarboxilato												
Com 0,6% polycarboxilato												
Temp	Provete	F(N)	l (mm)	Mpa	Rcomp (MPa)	Desv. Padrão	Provete	F(N)	l (mm)	Mpa	Rcomp (MPa)	Desv. Padrão
5°C	1.1	4846,2	39,05	3,10	2,66	0,45	1.1	5415,56	37,05	3,65	3,64	0,12
	1.2	4135,58	39,05	2,65			1.2	5321,42	37,05	3,59		
	2.1	3557,8	38,94	2,28			2.1	5624,6	37,24	3,78		
	2.2	3513,8	38,94	2,26			2.2	5202,1	37,24	3,49		
	3.1	4542,45	38,02	2,99			3.1	5512	37,44	3,68		
20°C	1.1	5791	39,71	3,65	3,89	0,24	1.1	6918,88	39,76	4,35	4,39	0,27
	1.2	6250,3	39,71	3,93			1.2	7433,99	39,76	4,67		
	2.1	6525,46	39,75	4,10			2.1	6380,6	39,52	4,04		
	2.2	5889,54	39,75	3,70			2.2	6906,83	39,52	4,37		
	3.1	6347,8	38,97	4,07			3.1	7026,75	39,08	4,50		
40°C	1.1	5924,98	38,7	3,83	3,86	0,22	1.1	6191,2	38,95	3,97	4,47	0,38
	1.2	5484,2	38,7	3,54			1.2	7378,4	38,95	4,74		
	2.1	6141,02	38,76	3,96			2.1	6943,8	39,43	4,40		
	2.2	6217	38,76	4,01			2.2	7252	39,43	4,60		
	3.1	6109,2	38,75	3,94			3.1	6862,56	39,23	4,37		
								3.2	7456,31	39,23		