



**ISEL**

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA**  
**ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



## **Avaliação da Influência do Cimento na interação Cimento-Superplastificante**

**JOANA FILIPA CATARINO**  
(Licenciada em Engenharia Química)

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

Orientadores:

Doutor Manuel José de Matos  
Doutor João Eduardo Pereira Custódio

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho

Vogais:

Doutor Manuel José de Matos  
Doutor Manuel Vieira  
Doutor João Eduardo Pereira Custódio  
Doutora Luisa Margarida Martins

**Novembro de 2012**



## AGRADECIMENTOS

Atingindo este ponto final do meu trabalho, com muitos obstáculos e árduo esforço mas com o dever cumprido, não deixo de expressar os meus mais sinceros agradecimentos a quem compartilhou comigo este enorme desafio.

Ao Eng.º Bettencourt Ribeiro (LNEC), um sincero agradecimento por me ter possibilitado a execução deste trabalho nestas tão honradas instalações.

Ao Doutor João Eduardo Pereira Custódio (LNEC), por ter aceitado ser meu orientador, fornecendo-me valiosas informações, orientações e apoio à execução deste trabalho. O meu sincero agradecimento por ter dispensado o seu tempo e conhecimento para o rigor científico deste trabalho.

Ao Doutor Manuel José de Matos (ISEL), por ter aceitado ser meu orientador por parte da minha universidade, pela disponibilidade e confiança concedida para dar apoio à execução desta dissertação, lendo-a e comentando-a.

Ao Doutor Manuel Vieira (LNEC), pelo apoio prestado na fase inicial do trabalho laboratorial, fornecendo os contactos que necessários para a obtenção dos materiais estudados.

À Dr.ª Hélia Fernandes (LNEC), que sempre me ajudou e apoiou, que teve sempre uma palavra amiga de encorajamento e me incentivou a continuar e seguir em frente.

Ao pessoal técnico do Núcleo de Betões do LNEC, meus colegas, que me apoiaram e ajudaram sempre que possível para ir em frente na concretização dos meus ensaios. Em particular aos técnicos experimentadores António Carvalho, Margarida Miranda, Daniela Duarte, Pedro Amaral e Olivier Pinheiro.

Pela disponibilização do material expreso o meu agradecimento às seguintes entidades: SECIL Companhia Geral de Cal e Cimento; CIMPOR Indústria de Cimentos, S.A.; BASF Construction Chemicals Portugal, S.A., Grace Constructions Products Portugal.

Às duas instituições que contribuíram para a minha formação académica e profissional:

Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL) e o Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC). Ao ISEL agradeço por todo o apoio, pelo seu ensino, pelos excelentes

profissionais que me acompanharam em toda a vida académica e tornaram-me uma pessoa lutadora e incansável, desenvolvendo em mim um raciocínio lógico e mais claro para ultrapassar os desafios do dia-a-dia. Ao LNEC, e em especial ao seu Núcleo de Betões (NB), onde a minha vida profissional teve o seu início, onde ganhei e perdi amigos, onde enriqueci os meus conhecimentos teóricos, práticos e me abriu caminhos na área da engenharia civil, que para mim era até então desconhecida. E também foi uma fonte de enriquecimento pessoal, devido ao longo caminho que percorri e ainda percorro, nesta longa estrada que é a vida profissional.

Este agradecimento não poderia ser nunca esquecido, à minha grande amiga, companheira, colega, irmã de batalha, Sónia Coelho. Que nunca me deixou desistir, ajudou-me incansavelmente quando eu mais precisava e tinha sempre um sorriso para me dar. Foi e é um grande suporte, e é a ela a quem devo um grande esforço e desempenho deste meu trabalho. Obrigada amiga!

Não posso esquecer, outra pessoa muito importante na minha vida, o meu marido Pedro Catarino, que sempre me apoiou, também nunca me deixou desistir, e fez-me sempre andar em frente e nunca para trás, convencendo-me sempre de que eu era capaz de executar com perfeição e profissionalismo este desafio.

Aos meus amigos, e à minha família que são tão importantes para mim, ao meu irmão Pedro, meu pai Manuel, minha mãe Conceição, que estiveram incansavelmente do meu lado, sempre me apoiaram, me deram a formação e os princípios de vida. Esforçaram-se sempre por eu ter uma vida melhor, honrada, baseada na verdade e no esforço do trabalho porque a vida é para ser vivenciada com um espírito de luta e esperança, porque com facilidades a vida não teria o mesmo sentido nem o mesmo sabor.

**OBRIGADA A TODOS!**

## RESUMO

Um dos materiais mais utilizados na indústria da construção civil é o betão. É um material cuja aplicação é diversificada: edifícios, pontes, barragens, entre outros e tem tido um grande desenvolvimento ao longo dos tempos. A sua ampla utilização deve-se às suas características, tais como a trabalhabilidade (no estado fresco), a durabilidade ou a resistência a cargas e ao fogo (no estado endurecido).

O cimento é o principal componente para obtenção de betão, constituindo o ligante que o manterá coeso. Como referido, uma das características mais importantes no betão é a sua trabalhabilidade, a qual, quando expressa em termos de fluidez, é otimizada com o recurso de adjuvantes na composição do betão. Os adjuvantes com maior eficácia são os superplastificantes, que são substâncias fluidificantes que permitem a redução da quantidade de água numa mistura, mantendo a trabalhabilidade melhorando outras características, tais como a resistência à compressão. No entanto, a eficácia dos adjuvantes depende não só das suas características e dosagem, mas também como interagem com o cimento.

Este trabalho teve como objetivo, avaliar a influência que as propriedades do cimento têm na interação cimento-superplastificante. Para isto, foram estudados três tipos cimentos diferentes e três superplastificantes diferentes. Os cimentos e superplastificantes foram caracterizados isoladamente, e depois aplicados em conjunto onde foram estudadas algumas propriedades químicas e físicas. Foram analisados os resultados obtidos, avaliando quais as características dos cimentos que influenciam o comportamento de pastas produzidas os superplastificantes utilizados.

Com este estudo, obteve-se como principal conclusão que o teor de sulfatos, álcalis e aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) do cimento influenciam fortemente a interação cimento-superplastificante. E verificou-se que estes componentes não influenciam de igual modo para todos os tipos de cimento e superplastificantes.

Palavras-chave:

Cimento, superplastificantes, compatibilidade, pasta, álcalis, sulfatos,  $C_3A$ .

## ABSTRACT

One of the most used materials in the civil construction industry is the concrete. It is a material with a widely application: buildings, bridges, dams and others and it have been improved overtime. This wide application is based on his characteristics, like workability (fresh cement), durability or, higher fire and load resistance (stiffed cement).

The cement is the principal compound for concrete, being the binder which it maintains the cohesion of the concrete. As referred, one of the most important characteristic in the concrete is the workability, when is expressed related to fluidity, is optimized with the use of admixtures in the concrete composition. The admixtures with the higher efficiency are superplasticizers, which allow the water reduction in a mixture, maintaining the workability of the concrete and improving others characteristics, such as compressive strength. However, the efficiency of the admixtures depends not only of their own characteristics and dosage but also the way that they interact with the cement.

The present study aimed to evaluate the influence of the cement properties in the interaction cement-superplasticizer. For this, were studied three different kind of cement and three different kind of superplasticizer. These materials were characterized independently and after that, applied together with the purpose of studing some chemical and physical properties. The results obtained were analyzed evaluating which characteristics of the cement influenced the behavior of the pastes produced with the superplasticizers applied.

The principal conclusion achieved with this work was that the contents of sulphate, alkalies content and tricalcium aluminate ( $C_3A$ ) content of the cement, have an important influence in the interaction cement-superplasticizer. And it was also verified that these compounds don't influence in the same way for all kind of cements and superplasticizers.

Keywords:

Cement, superplasticizer, compatibility, paste, alkalies, sulphate, tricalcium aluminate.

## ÍNDICE GERAL

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Considerações gerais .....	1
1.2.	Objetivo da dissertação e contribuição original.....	1
1.3.	Organização e descrição da dissertação.....	3
2.	DESENVOLVIMENTO DO TEMA .....	5
2.1.	Introdução .....	5
2.2.	Cimento.....	5
2.3.	Breve história sobre a origem do cimento .....	6
2.4.	Fabrico do cimento .....	9
2.5.	Composição química do cimento.....	11
2.5.1.	Formação dos compostos do cimento.....	11
2.5.2.	Estimativa da composição do cimento – Método de Bogue.....	12
2.5.3.	Características mineralógicas .....	15
2.5.4.	Reações de hidratação dos compostos mineralógicos .....	17
2.5.5.	Influência do gesso e $C_3A$ .....	20
2.5.6.	Álcalis .....	21
2.5.7.	Sulfatos .....	22
2.6.	Cinética da hidratação do cimento Portland .....	22
2.7.	Adições .....	26
2.7.1.	Escória granulada de alto forno .....	26
2.7.2.	Materiais pozolânicos .....	27
2.7.3.	Cinzas volantes .....	29
2.7.4.	Xisto cozido .....	29
2.7.5.	Calcário.....	30
2.7.6.	Sílica de fumo .....	30
2.8.	Adjuvantes .....	32

2.9.	Superplastificantes.....	33
2.9.1.	Tipos de superplastificantes.....	34
2.10.	Interação cimento-superplastificante.....	37
2.10.1.	Mecanismos de ação no sistema cimento-superplastificante.....	37
2.10.2.	Alterações na cinética de hidratação e produtos de hidratação.....	40
2.11.	Reologia das pastas cimentícias.....	42
2.11.1.	Aspetos teóricos.....	43
2.11.2.	Métodos de ensaio para avaliar a trabalhabilidade das misturas cimentícias.....	46
2.12.	Composição da fase aquosa das pastas cimentícias.....	47
3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	49
3.1.	Materiais utilizados.....	49
3.1.1.	Cimentos.....	49
3.1.1.1.	Metodologia para a caracterização química.....	50
3.1.1.2.	Metodologia para a caracterização mineralógica por difração de raio X.....	52
3.1.1.3.	Metodologia para a caracterização física.....	53
3.1.2.	Superplastificantes.....	56
3.1.2.1.	Superplastificante SP <sub>G</sub> .....	56
3.1.2.2.	Superplastificante SP <sub>A</sub> .....	58
3.1.2.3.	Superplastificante SP <sub>R</sub> .....	58
3.1.3.	Agentes dopantes.....	59
3.1.3.1.	Hidróxido de sódio, NaOH.....	59
3.1.3.2.	Hidróxido de potássio, KOH.....	60
3.1.3.3.	Sulfato de sódio, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	61
3.1.4.	Água.....	61
3.2.	Procedimentos e métodos de ensaio.....	61
3.2.1.	Amassadura.....	62
3.2.2.	Curvas de saturação dos superplastificantes.....	64

---

3.2.3.	Ensaio de escoamento.....	65
3.2.4.	Ensaio de espalhamento.....	66
3.2.5.	Ensaio de exsudação.....	67
3.2.6.	Obtenção da fase aquosa das pastas.....	69
3.2.6.1.	Fotometria de chama.....	70
3.2.6.2.	Cromatografia Iônica.....	71
3.2.7.	Dopagens com NaOH, KOH e Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	73
4.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	75
4.1.	Caracterização dos materiais.....	75
4.1.1.	Análise química.....	75
4.1.1.1.	Composição mineralógica.....	76
4.1.1.2.	Ensaio físicos.....	79
4.2.	Curvas de saturação dos superplastificantes.....	80
4.3.	Compatibilidade.....	84
4.4.	Fase aquosa das pastas.....	86
4.4.1.	pH e condutividade.....	86
4.4.2.	Álcalis.....	88
4.4.3.	Sulfatos, SO <sub>3</sub> .....	91
4.5.	Dopagens – Ensaio químicos.....	92
4.5.1.	Adição de hidróxido de potássio, KOH.....	92
4.5.2.	Adição de hidróxido de sódio, NaOH.....	96
4.6.	NaOH e KOH – Ensaio físicos.....	99
4.6.1.	Ensaio de Escoamento.....	99
4.6.2.	Ensaio de espalhamento.....	102
4.7.	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – Ensaio físicos.....	105
4.7.1.	Ensaio de escoamento.....	105
4.7.2.	Ensaio de espalhamento.....	108

5. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS .....	111
5.1. Considerações finais .....	111
5.2. Principais conclusões alcançadas .....	111
5.3. Estudos futuros a desenvolver .....	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	117
ANEXO I - Pontos de saturação .....	124
ANEXO II - Cromatogramas da fase aquosa.....	135
ANEXO III - Dopagens .....	147

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – (a) Coliseu de Roma (Rpghowarts, 2012) ; (b) Basílica de Constantino (Historiadelarte, 2012).....	6
<b>Figura 2</b> – Clínquer quente (Wikipedia, 2012).....	8
<b>Figura 4</b> – Reações que ocorrem para a formação do clínquer (Hewlett, 2003) .....	12
<b>Figura 5</b> – Difractograma de raio x pelo método de Rietveld para determinação das fases mineralógicas do cimento (Rigaku, 2012).....	14
<b>Figura 6</b> – Representação figurativa de uma secção de um grão de cimento (Barron, 2010).....	15
<b>Figura 7</b> – Representação esquemática da microestrutura do clínquer do cimento Portland e a contribuição das fases mineralógicas para o desenvolvimento da resistência à compressão (Adaptado de Paul, 2005).....	17
<b>Figura 8</b> – Mineral etringite (Griesser, 2002).....	18
<b>Figura 9</b> – Imagem de microscopia eletrônica de sulfato de cálcio com ampliação 1550x (PSmicrographs, 2012).....	20
<b>Figura 10</b> – Solubilidade dos vários tipos de sulfatos de cálcio em água (Adaptado de Azimi, 2007).....	21
<b>Figura 11</b> – Esquema da evolução do fluxo de calor na hidratação do cimento (Adaptado de Jolicoeur, 1998).....	23
<b>Figura 12</b> – Representação da reação de aglomeração do cimento (Adaptado de Saksit, 2008).....	25
<b>Figura 13</b> – Escória granulada de alto-forno (Allbiz, 2012).....	27
<b>Figura 14</b> – (a) Pozolana natural (Wikipedia, 2012); (b) Pozolana artificial (Pet Civil, 2012).....	28
<b>Figura 15</b> – Cinzas volantes (hojemacau, 2012).....	29
<b>Figura 16.</b> (a) Estrutura de um polímero de lenhina; (b) macromolécula de lenhosulfonato (Vikan, 2005).....	35
<b>Figura 17</b> – (a) Polímero de naftaleno sulfonato-formaldeído SNF ou PNS; (b) Polímero de melamina sulfonato- formaldeído SMF ou PMS (Ramachandran et al, 1998).....	36
<b>Figura 18</b> – Ilustração de um copolímero de poliacrilato com $R_1$ igual a H ou $CH_3$ , $R_2$ é um poliéter (ex. óxido de polietileno) e o X é um grupo polar (ex. CN) ou iónico (ex. $SO_3^-$ ) ( Ramachandran, 1998).....	36
<b>Figura 19</b> – (a) Na repulsão eletrostática, as partículas são repelidas devido à mesma carga que possuem; (b) na repulsão estérica, as partículas são repelidas devido à sobreposição dos polímeros de superplastificantes (Adaptado de Ramachandran, 1998).....	38
<b>Figura 20</b> – Representação esquemática da inibição dos centros ativos (Ramachandran, 1998).....	39

<b>Figura 21</b> - Representação esquemática da inibição de nucleação e crescimento por adsorção das moléculas dos superplastificantes (Adaptado de Ramachandran, 1998).....	40
<b>Figura 22</b> – Intercalação da adição de adjuvante nos hidratos do cimento com alterações estruturais (Ramachandran, 1998).....	40
<b>Figura 24</b> – Diferentes tipos de fluxos: a) modelo Newton, b) modelo de Bingham, c) modelo não-linear de Herschel-Buckley (Griesser, 2002). ....	45
<b>Figura 25</b> – Espetrometro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). ....	51
<b>Figura 27</b> – Ensaio de expansibilidade. ....	54
<b>Figura 28</b> – Ensaio para determinação dos tempos de presa. ....	54
<b>Figura 29</b> – Determinação da massa volúmica do cimento .....	55
<b>Figura 30</b> – Equipamento para determinação da superfície específica.....	56
<b>Figura 31</b> – Misturadora automática utilizada nas amassaduras.....	63
<b>Figura 32</b> – Balde da misturadora a aguardar os ensaios físicos. ....	64
<b>Figura 33</b> – Gráfico para obtenção do ponto de saturação de um dado superplastificante. ....	65
<b>Figura 34</b> – Ensaio de escoamento. ....	66
<b>Figura 35</b> – Ensaio de espalhamento: (a) enchimento do mini-cone, (b) retirada do mini-cone).....	67
<b>Figura 36</b> – Ensaio de espalhamento, (a) medição do diâmetro na horizontal, (b) medição do diâmetro na vertical.....	67
<b>Figura 37</b> – Ensaio de exsudação.....	68
<b>Figura 38</b> – Montagem para obtenção da fase solúvel da pasta.....	69
<b>Figura 39</b> – Medição do pH (Medidor de pH Consort C832).....	69
<b>Figura 40</b> – Medição da condutividade (condutivímetro Consort K320).....	70
<b>Figura 41</b> – Exemplo de uma curva de calibração para determinar a concentração em $K^+$ .....	71
<b>Figura 42</b> – Fotómetro de chama Sherwood modelo 410.....	71
<b>Figura 43</b> – Cromatograma de um superplastificante para a determinação do ião sulfato. ....	73
<b>Figura 44</b> – Cromatógrafo Iónico Younglin, Dionex, Alltech.....	73
<b>Figura 45</b> – Registo difratométrico das amostras CEM 1C (verde), CEM 2C (azul) e CEM 1S (vermelho); Notação: A - Alite; B - Belite; C - Aluminato tricálcico; D - Brownmillerite; E - Gesso; F - Bassanite; G - Anidrite (Menezes, 2011). ....	78
<b>Figura 46</b> – Ampliação dos registos difratométricos entre 13 a 30° [2 $\theta$ ] das amostras CC1 (verde), CC2 (azul) e CS1 (vermelho); Notação: A - Alite; B - Belite; C - Aluminato tricálcico; D - Brownmillerite; E - Gesso; F - Bassanite; G - Anidrite (Menezes, 2011). ....	78

<b>Figura 47</b> – Ampliação dos registos difratométricos entre 13 a 30° [2θ] das amostras CC1 (verde), CC2 (azul) e CS1 (vermelho); Notação: A - Alite; B - Belite; C - Aluminato tricálcico; D - Brownmillerite; E - Gesso; F - Bassanite; G - Anidrite (Menezes, 2011). .....	79
<b>Figura 49</b> – Curvas de saturação dos três superplastificantes no cimento CC2. ....	81
<b>Figura 50</b> - Curvas de saturação dos três superplastificantes no cimento CS1.....	82
<b>Figura 51</b> – Dopagens do cimento CC1 com KOH: (a) concentração K <sup>+</sup> , (b) volume retirado de fase solúvel. ....	93
<b>Figura 52</b> – Dopagens do cimento CC2 com KOH: (a) concentração K <sup>+</sup> , (b) volume retirado de fase solúvel. ....	94
<b>Figura 53</b> – Dopagens do cimento CS1 com KOH: (a) concentração K <sup>+</sup> , (b) volume retirado de fase solúvel. ....	95
<b>Figura 54</b> – Dopagens do cimento CC1 com NaOH: (a) concentração Na <sup>+</sup> , (b) volume retirado de fase solúvel. ....	96
<b>Figura 56</b> – Dopagens do cimento CS1 com NaOH: (a) concentração Na <sup>+</sup> , (b) volume retirado de fase solúvel. ....	98
<b>Figura 57</b> – Escoamentos das pastas cimento/superplastificante SP <sub>G</sub> ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.....	100
<b>Figura 58</b> – Escoamentos das pastas cimento/superplastificante SP <sub>R</sub> ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.....	101
<b>Figura 59</b> – Escoamentos das pastas cimento/superplastificante SP <sub>A</sub> ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.....	101
<b>Figura 60</b> – Espalhamentos das pastas cimento/superplastificante SP <sub>G</sub> ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.....	102
<b>Figura 61</b> – Espalhamentos das pastas cimento/superplastificante SP <sub>R</sub> ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.....	103
<b>Figura 62</b> – Espalhamentos das pastas cimento/superplastificante SP <sub>A</sub> ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.....	104
<b>Figura 63</b> – Escoamento das pastas cimento/superplastificante SP <sub>G</sub> com Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.....	106
<b>Figura 64</b> – Escoamento das pastas cimento/superplastificante SP <sub>R</sub> com Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.....	106
<b>Figura 65</b> - Escoamento das pastas cimento/superplastificante SP <sub>A</sub> com Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.....	107
<b>Figura 66</b> – Espalhamento das pastas cimento/superplastificante SP <sub>G</sub> com Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.....	108
<b>Figura 67</b> – Espalhamento das pastas cimento/superplastificante SP <sub>R</sub> com Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.....	109
<b>Figura 68</b> – Espalhamento das pastas cimento/superplastificante SP <sub>A</sub> com Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.....	109

<b>Figura 69</b> - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CC1 – SP <sub>G</sub> .....	125
<b>Figura 70</b> - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CC1 – SP <sub>R</sub> .....	126
<b>Figura 71</b> - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CC1 – SP <sub>A</sub> .....	127
<b>Figura 72</b> - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CC2 – SP <sub>G</sub> .....	128
<b>Figura 73</b> - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CC2 – SP <sub>R</sub> .....	129
<b>Figura 74</b> - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CC2 – SP <sub>A</sub> .....	130
<b>Figura 75</b> - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CS1 – SP <sub>G</sub> .....	131
<b>Figura 76</b> - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CS1 – SP <sub>R</sub> .....	132
<b>Figura 77</b> - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CS1 – SP <sub>A</sub> .....	133
<b>Figura 78</b> – Cromatograma da fase solúvel da pasta CC1 com SP <sub>G</sub> aos 8,5 minutos. ....	137
<b>Figura 79</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC1 com SP <sub>G</sub> aos 30 minutos. ....	137
<b>Figura 80</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC1 com SP <sub>A</sub> aos 8,5 minutos. ....	137
<b>Figura 81</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC1 com SP <sub>A</sub> aos 30 minutos. ....	138
<b>Figura 82</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC1 com SP <sub>R</sub> aos 8,5 minutos. ....	138
<b>Figura 83</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC1 com SP <sub>R</sub> aos 30 minutos. ....	138
<b>Figura 84</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC2 com SP <sub>R</sub> aos 8,5 minutos. ....	139
<b>Figura 85</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC2 com SP <sub>R</sub> aos 30 minutos. ....	139
<b>Figura 86</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC2 com SP <sub>A</sub> aos 8,5 minutos. ....	139
<b>Figura 87</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC2 com SP <sub>A</sub> aos 30 minutos. ....	140
<b>Figura 88</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC2 com SP <sub>G</sub> aos 8,5 minutos. ....	140
<b>Figura 89</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC2 com SP <sub>G</sub> aos 30 minutos. ....	140
<b>Figura 90</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CS1 com SP <sub>G</sub> aos 8,5 minutos. ....	141
<b>Figura 91</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CS1 com SP <sub>G</sub> aos 30 minutos. ....	141
<b>Figura 92</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CS1 com SP <sub>R</sub> aos 8,5 minutos.....	141
<b>Figura 93</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CS1 com SP <sub>R</sub> aos 30 minutos.....	142
<b>Figura 94</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CS1 com SP <sub>A</sub> aos 8,5 minutos. ....	142
<b>Figura 95</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CS1 com SP <sub>A</sub> aos 30 minutos. ....	142
<b>Figura 96</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC1 aos 8,5 minutos. ....	143
<b>Figura 97</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC1 aos 30 minutos. ....	143

<b>Figura 98</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC2 aos 8,5 minutos. ....	143
<b>Figura 99</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC2 aos 30 minutos. ....	144
<b>Figura 100</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CS1 aos 8,5 minutos. ....	144
<b>Figura 101</b> - Cromatograma da fase solúvel da pasta CS1 aos 30 minutos. ....	144
<b>Figura 102</b> - Cromatograma do superplastificante SP <sub>G</sub> . ....	145
<b>Figura 103</b> - Cromatograma do superplastificante SP <sub>R</sub> . ....	145
<b>Figura 104</b> - Cromatograma do superplastificante SP <sub>A</sub> . ....	145

## ÍNDICE DE QUADROS

<b>Quadro 1</b> – Composição química do cimento (Scribd, 2012). .....	8
<b>Quadro 2</b> – Características dos principais compostos do cimento (Griesser, 2002). .....	15
<b>Quadro 3</b> – Tipos de cimento de acordo com os materiais e suas quantidades. ....	31
<b>Quadro 4</b> – Modelos que descrevem comportamentos de fluxo (Ferraris, 1999). .....	45
<b>Quadro 6</b> – Documentos normativos na caracterização dos superplastificantes. ....	57
<b>Quadro 7</b> – Principais características do superplastificante SP <sub>G</sub> . .....	57
<b>Quadro 8</b> – Principais características do superplastificante SP <sub>A</sub> . .....	58
<b>Quadro 9</b> – Principais características do superplastificante SP <sub>R</sub> . .....	59
<b>Quadro 10</b> – Dados físico-químicos NaOH (VWR, 2011). .....	60
<b>Quadro 11</b> – Dados físico-químicos KOH (VWR, 2011). .....	60
<b>Quadro 12</b> – Dados físico-químicos Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (VWR, 2011). .....	61
<b>Quadro 13</b> – Dosagens recomendadas pelos fabricantes de acordo com ficha de produto. .....	64
<b>Quadro 14</b> – Classificação da cromatografia. ....	72
<b>Quadro 15</b> – Dopagens de NaOH, KOH e Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .....	74
<b>Quadro 16</b> – Análise química dos cimentos. ....	75
<b>Quadro 17</b> – Composição mineralógica dos cimentos. ....	77
<b>Quadro 18</b> – Compostos cristalinos presentes (Menezes, 2011). .....	77
<b>Quadro 19</b> – Ensaio físicos. ....	80
<b>Quadro 20</b> - Dosagens de superplastificantes em matéria seca (fichas de produto). .....	80
<b>Quadro 21</b> – Pontos de saturação obtidos pelo método de Larrard (Larrard, 1999). .....	83
<b>Quadro 22</b> – Resultados do escoamento para as combinações cimento/superplastificante. .....	84
<b>Quadro 24</b> – Resultados da exsudação para as combinações cimento/superplastificante..	86
<b>Quadro 25</b> – Resultados de pH e condutividade das fases solúveis das pastas. ....	87
<b>Quadro 26</b> - Resultados de álcalis solúveis para as combinações em estudo. ....	89
<b>Quadro 27</b> – Resumo do teor de álcalis nos materiais utilizados .....	90
<b>Quadro 28</b> – Resultados do teor de SO <sub>3</sub> na fase solúvel das pastas. ....	91
<b>Quadro 29</b> – Ponto de saturação para a combinação CC1 - SP <sub>G</sub> . .....	125
<b>Quadro 30</b> - Ponto de saturação para a combinação CC1 – SP <sub>R</sub> . .....	126
<b>Quadro 31</b> - Ponto de saturação para a combinação CC1 – SP <sub>A</sub> . .....	127
<b>Quadro 32</b> - Ponto de saturação para a combinação CC2 – SP <sub>G</sub> . .....	128
<b>Quadro 33</b> - Ponto de saturação para a combinação CC2 – SP <sub>R</sub> . .....	129

<b>Quadro 34</b> - Ponto de saturação para a combinação CC2 – SP <sub>A</sub> .....	130
<b>Quadro 35</b> - Ponto de saturação para a combinação CS1 – SP <sub>G</sub> .....	131
<b>Quadro 36</b> - Ponto de saturação para a combinação CS1 – SP <sub>R</sub> .....	132
<b>Quadro 37</b> - Ponto de saturação para a combinação CS1 – SP <sub>A</sub> .....	133
<b>Quadro 38</b> – Resultados das combinações com o cimento CC1 para K e K <sub>2</sub> O resultante das dopagens com KOH.....	149
<b>Quadro 39</b> – Resultados das combinações com o cimento CC2 para K e K <sub>2</sub> O resultante das dopagens com KOH.....	150
<b>Quadro 40</b> – Resultados das combinações com o cimento CS1 para K e K <sub>2</sub> O resultante das dopagens com KOH.....	151
<b>Quadro 41</b> - Resultados das combinações com o cimento CC1 para Na e Na <sub>2</sub> O resultante das dopagens com NaOH.....	152
<b>Quadro 42</b> – Resultados das combinações com o cimento CC2 para Na e Na <sub>2</sub> O resultante das dopagens com NaOH.....	152
<b>Quadro 43</b> – Resultados das combinações com o cimento CS1 para Na e Na <sub>2</sub> O resultante das dopagens com NaOH.....	153
<b>Quadro 44</b> – Resultados das dopagens com KOH e NaOH dos cimentos com o superplastificante SP <sub>G</sub> .....	154
<b>Quadro 45</b> – Resultados das dopagens com KOH e NaOH dos cimentos com o superplastificante SP <sub>R</sub> .....	155
<b>Quadro 46</b> – Resultados das dopagens com KOH e NaOH dos cimentos com o superplastificante SP <sub>A</sub> .....	156
<b>Quadro 47</b> - Resultados da dopagem com Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dos cimentos com o superplastificante SP <sub>G</sub> .....	157
<b>Quadro 48</b> - Resultados da dopagem com Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dos cimentos com o superplastificante SP <sub>R</sub> .....	158
<b>Quadro 49</b> - Resultados da dopagem com Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dos cimentos com o superplastificante SP <sub>A</sub> .....	159



## **LISTA DE ABREVIATURAS**

AC	Antes de Cristo
A/C	Razão água-cimento em massa
AF <sub>m</sub>	Monosulfoaluminato de cálcio ou monossulfato
AFt	Trissulfoaluminato de cálcio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio
ASTM	American Society for Testing and Materials
C <sub>2</sub> S	Silicato bicálcico ou belite
C <sub>3</sub> A	Aluminato tricálcico ou celite
C <sub>3</sub> S	Silicato tricálcico ou alite
C <sub>4</sub> AF	Aluminoferrato tetracálcico ou felite ou ferrite
CAE	Copolímero de ácido acrílico carboxílico com éster acrílico
C-A-H	Aluminato de cálcio hidratado
CaO	Óxido de cálcio
CH	Hidróxido de cálcio ou portlandite
CLAP	Reticulado de polímero acrílico
CLS	Lenhosulfonatos de cálcio
CRM	Certificate reference material (Material de referência certificado)
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
EN	Norma europeia
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro
F <sub>el</sub>	Forças eletrostáticas repulsivas
F <sub>st</sub>	Forças repulsivas estéricas
F <sub>tot</sub>	Força total que atua entre as partículas de cimento e o superplastificante
F <sub>vdw</sub>	Forças de van der Waals
HPIC	High Performance Ion Chromatography (Cromatografia iônica de elevado desempenho)
HRWR	High-Range Water Reducers (Redutores de água de alto-alcance)
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (espectrometria de Emissão Atômica de Plasma Acoplado Induzido)
ISO	International Standard Organization (Organização Internacional de Normalização)

$M_{AE}$	Massa de água exsudada
MI	Método interno
$M_L$	Massa da água vertida sobre o vidro de relógio ao fim de 3 horas
$M_{RS}$	Massa de resíduo seco
n	Número de monómeros
$Na_2O_{eq}$	Óxido de sódio equivalente total
NB	Núcleo de Betões
NLS	Lenhossulfonatos de sódio
NP	Norma portuguesa
PA	Polímeros poliacrilatos
PC	Poli(étercarboxilato)
PMS	Poli(melaminossulfonato)
PNS	Poli(naftalenossulfonato)
$SiO_2$	Óxido de silício
SMF	Policondensado de sulfonato de melamina e formaldeído
SNF	Policondensado de ácido naftaleno-2-sulfónico e formaldeído
Vtg	Vestígios

# **1. INTRODUÇÃO**

## **1.1. Considerações gerais**

O betão é um material constituído pela mistura, devidamente proporcionada, de agregados, com um ligante, água e eventualmente, adjuvantes. O ligante mais utilizado é o cimento hidráulico, que tem o poder de aglomerar uma proporção elevada de materiais, conferindo ao conjunto grande coesão e resistência. É hidráulico porque, além de endurecer ao ar, é capaz de adquirir elevadas resistências debaixo de água pelas reações de hidratação dos componentes principais do cimento com a água.

Os adjuvantes, como exemplo, os superplastificantes, alteram o curso das reações químicas de hidratação e conseqüentemente as propriedades finais do betão a obter. Estes materiais de origem orgânica, interagem física e quimicamente com os constituintes do cimento. No betão, os superplastificantes têm um papel muito importante, pois permitem reduzir a quantidade de água a utilizar com o cimento, mantendo a consistência do betão.

O betão é uma estrutura complexa pois possui vários componentes com distintas propriedades, composição e comportamentos. Devido à diversidade de tipos de cimentos, superplastificantes e outros materiais que são utilizados no betão, é de extrema dificuldade prever o comportamento final do betão em obra e decidir de que modo atuar para prevenir resultados inesperados. Torna-se então necessário compreender e estudar a interação dos dois materiais essenciais no betão, cimento e superplastificante, para deste modo dar respostas e soluções para uma melhor aplicabilidade do betão para uso na construção civil.

## **1.2. Objetivo da dissertação e contribuição original**

O presente trabalho tem como objetivo geral identificar os fatores que permitem identificar, qual a melhor combinação cimento e superplastificante a utilizar no betão, de

modo a proporcionar em obra, as melhores condições de compatibilidade entre estes materiais. O termo compatibilidade define-se como sendo uma qualidade de ótimo desempenho quando é utilizada uma determinada combinação de cimento e superplastificante. Para isto, avaliou-se a influência do cimento na interação da mistura cimento-superplastificante. Tentou-se compreender quais os constituintes e propriedades do cimento e de que modo, influenciavam significativamente nesta interação. Já existem alguns estudos desenvolvidos no Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) inseridos no âmbito do estudo desta interação, que mostram que por exemplo, lotes diferentes de cimento levam a resultados diferentes de compatibilidade com os superplastificantes. Verificou-se que um dos fatores importantes na constituição do cimento, eram os álcalis.

Tendo em atenção a complexidade do betão foram estudadas apenas pastas de cimento com superplastificantes procurando-se dar resposta às seguintes questões:

- (i) Qual a variação do comportamento das misturas com cimento de diferentes tipos e origem diferentes;
- (ii) Qual a influência da composição do cimento na compatibilidade cimento-superplastificante;
- (iii) Tendo em conta que o teor de álcalis é um fator importante na interação destes dois materiais, perceber se existe um teor ótimo de álcalis e qual o tipo de álcalis que mais influencia nesta interação (Na e K);
- (iv) A influência do teor de sulfatos .

É importante salientar que se limitou o âmbito do estudo a uma única relação A/C de 0,4 por ser um valor próximo da média empregue comumente nos betões.

O contributo deste trabalho irá proporcionar linhas de orientação para a utilização do betão em obra, dando algumas respostas para a compatibilidade cimento-superplastificante. Existe muita informação dispersa na bibliografia e um dos aspetos focados neste trabalho, é a influência dos álcalis na compatibilidade. A informação bibliográfica sobre o tema é variada, mas por vezes não é clara essa influência, pois o que se verifica é que existem estudos da influência de sulfatos de álcalis e não dos álcalis isolados. Este trabalho tenta também dar respostas neste âmbito pouco focado.

### **1.3. Organização e descrição da dissertação**

A realização deste trabalho de investigação, deu origem à redação da presente dissertação, tendo como base uma organização de intuito claro e o mais sucinto possível. Como etapa inicial e de extrema importância, foi feita uma recolha de informação através de uma pesquisa bibliográfica realizada em fontes nacionais e internacionais. Pretendeu-se adquirir um vasto e abrangente conhecimento sobre o tema em questão, com o objetivo de planear, documentar e suportar a elaboração do trabalho experimental. Sempre com o intuito da compreensão e tentativa de justificação dos resultados obtidos dos ensaios, à luz do âmbito pretendido.

O presente documento é composto por 5 capítulos, organizados e distribuídos da forma a seguir apresentada.

Neste capítulo inicial, apresentam-se as ideias a desenvolver deste trabalho de investigação, os seus objetivos e descreve-se a estrutura do documento.

No capítulo 2, dá-se o desenvolvimento do tema com aspetos teóricos baseados no levantamento de fontes nacionais e internacionais. Assim, retrata-se neste capítulo aspetos sobre o cimento, o seu fabrico, constituição química, reações de hidratação, definição de superplastificantes, dando-se maior ênfase à interação cimento-superplastificante.

No capítulo 3, descrevem-se os métodos e as condições experimentais utilizadas com vista à caracterização dos materiais utilizados e à compatibilidade a estudar. Descreve-se a metodologia de obtenção das pastas cimento-superplastificante com a razão A/C escolhida, são ilustrados alguns ensaios e faz-se a referência às normas utilizadas, aparelhos, utensílios e procedimentos adotados.

No capítulo 4, estão apresentados os resultados obtidos durante o trabalho experimental, para todos os ensaios descritos no capítulo 3. É feita a caracterização química e física dos cimentos em estudo, a caracterização química dos adjuvantes, são apresentadas as curvas de saturação dos adjuvantes, os ensaios de compatibilidade e os resultados das dopagens realizadas com vista à compreensão da influência dos álcalis e sulfatos do cimento.

No último capítulo apresentam-se as principais conclusões e contribuições do trabalho realizado, bem como algumas considerações e aspetos com vista a futuros estudos da influência do cimento na interação cimento-superplastificante.

Por fim, a dissertação termina com as referências bibliográficas e com os anexos que complementam este documento.



## **2. DESENVOLVIMENTO DO TEMA**

### **2.1. Introdução**

Tendo em vista o objetivo deste trabalho, é necessário abordar vários conceitos, fenômenos inerentes à temática da hidratação do cimento e da sua interação com os superplastificantes. Assim, serão focados no presente capítulo, aspectos relacionados em especial detalhe sobre o cimento e no seguimento do tema serão descritos alguns conceitos relacionados com os superplastificantes. Serão, ainda, abordados neste capítulo aspectos fundamentais da reologia de pastas cimentícias, e um item relativo à interação cimento-superplastificante, uma vez que tem grande importância para a realização do trabalho experimental e para a posterior análise e discussão dos resultados.

### **2.2. Cimento**

O cimento é um ligante hidráulico, isto é, um material inorgânico finamente moído, que é obtido por cozedura do calcário (carbonato de cálcio) e argila (silicatos de alumínio e ferro). Quando misturado com água, forma uma pasta que faz presa e endurece devido a reações e processos de hidratação e que, depois do endurecimento, conserva a sua resistência mecânica e estabilidade mesmo de baixo de água.

O cimento de acordo com a NP EN 197-1, tem a designação de cimento CEM, que quando apropriadamente doseado e misturado com agregados e água, deve permitir a produção de betão ou argamassa que conserva a sua trabalhabilidade durante um tempo suficiente e, depois de períodos definidos, deve atingir níveis de resistência especificados, e possuir também estabilidade de volume a longo prazo.

O endurecimento hidráulico do cimento é fundamentalmente devido a hidratação dos silicatos de cálcio, embora outros compostos químicos, tais como os aluminatos, possam também participar no processo de endurecimento (NP EN 197-1, 2000).

O cimento ao aglomerar materiais designados por agregados, como areia, godo, pedra britada dá origem a argamassas e betões. As argamassas são misturas de cimento, areia, água e em alguns casos de outro material que lhe confira maior plasticidade, como por exemplo cal, saibro, *etc.* e os betões são misturas de cimento, água, areia e agregados grossos em proporções predefinidas.

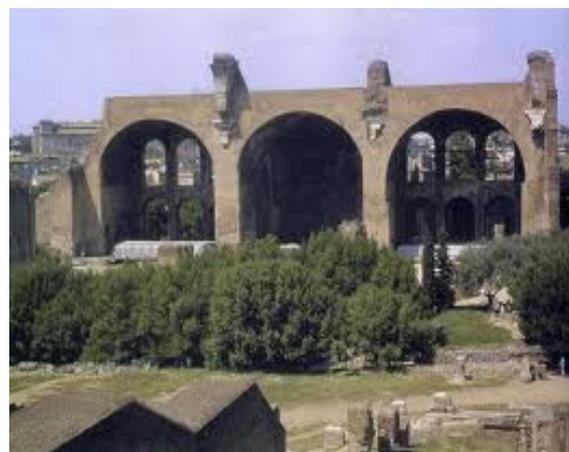
### **2.3. Breve história sobre a origem do cimento**

Desde que as civilizações começaram a fazer as primeiras tentativas no domínio da construção que se começou a procurar um material que unisse as pedras numa massa sólida e coesa.

Os Assírios e Babilónios usaram primeiro a argila como material ligante, enquanto os Egípcios descobriram a cal e o gesso. Seguiram-se algumas melhorias introduzidas pelos Gregos e finalmente os Romanos desenvolveram um liagante altamente durável; a maior parte das construções do Fórum Romano foi construída à base de uma espécie de betão. Os famosos Banhos Romanos, construídos por volta de 27 AC, o Coliseu e a enorme Basílica de Constantino são exemplos da antiga arquitetura romana, em que as argamassas de cimento foram utilizadas (Figura 1).



(a)



(b)

**Figura 1** – (a) Coliseu de Roma (Rpghowarts, 2012) ; (b) Basílica de Constantino (Historiadelarte, 2012).

O segredo do sucesso do "caementum" dos Romanos resultou da combinação de cal com "pozolana", uma cinza vulcânica na zona de Pozzuoli, junto a Nápoles e ao Monte Vesúvio. Este processo permitia obter um cimento que oferecia maior resistência à ação da água, doce ou salgada.

Foi com o engenheiro britânico John Smeaton e a necessidade de construir uma estrutura sólida para o Farol Eddystone na costa da Cornualha, em Inglaterra, que se levaram a cabo numerosas experiências com argamassas em água doce e salgada, tendo-se descoberto um cimento à base de pedra de calcário, que, com uma determinada proporção de argila, endurecia debaixo de água. Este foi incorporado em 1759 na dita obra, e passados 126 anos não se tornou necessária qualquer reparação.

Antes da descoberta do Cimento Portland, utilizavam-se grandes quantidades de cimento natural, obtido a partir da queima de uma mistura natural de calcário e argila. Como esta mistura ocorria na natureza sem qualquer intervenção humana, as propriedades deste cimento variavam muito (Secil, 2012).

O cimento de composição mais simples, **Cimento Portland**, foi o nome dado em 1824 pelo químico britânico Joseph Aspdin ao tipo de pó de cimento, em homenagem à ilha britânica de Portland. Joseph Aspdin queimou conjuntamente pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino. Percebeu que obtinha uma mistura que, após secar, tornava-se tão dura quanto as pedras empregues nas construções. A mistura não se dissolvia em água e foi patenteada pelo construtor no mesmo ano, com o nome de cimento Portland, que recebeu esse nome por apresentar cor semelhante à das rochas da ilha britânica de Portland (PCA, 2012).

O cimento designado por cimento "Portland", possui como constituinte maioritário, o clínquer, produto obtido através da sinterização de calcário e argila e eventualmente, outras substâncias ricas em sílica, alumina ou ferro, que se forma a temperaturas elevadas da ordem de 1450°C, em grandes fornos rotativos. Ao arrefecer, o clínquer, toma a forma de nódulos que possuem geralmente dimensões entre 2 mm e 20 mm (Figura 2).



**Figura 2** – Clínger quente (Wikipedia, 2012).

O cimento obtido através das matérias-primas utilizadas irá ter a seguinte composição química (Quadro 1).

**Quadro 1** – Composição química do cimento (Coutinho, 1998).

Elementos químicos	Percentagens (%)
Óxido de cálcio, CaO	60-67
Óxido de silício, SiO <sub>2</sub>	17-25
Óxido de alumínio, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3-8
Óxido de ferro, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5-6
Óxido de magnésio, MgO	0,5-4
Álcalis, K <sub>2</sub> O e Na <sub>2</sub> O	0,3-1,2

Para além destes componentes principais, irá ainda conter metais alcalinos, titânio, fósforo, manganês e sulfatos (Coutinho, 1998).

O modo de fabrico do cimento é de extrema importância e irá determinar as qualidades e propriedades do produto obtido.

## **2.4. Fabrico do cimento**

O cimento é produzido a partir de calcários e argilas extraídas em pedreiras. O calcário é transportado para um britador que o reduz a dimensões de cerca de alguns centímetros, e de seguida é misturado com a argila. A estas matérias-primas, são adicionados materiais corretivos tais como areias, cinzas de pirite, calcários, *etc.* para correção da qualidade da mistura. Assim as matérias-primas são moídas até à obtenção de um pó muito fino designado por “cru” e que é depois armazenado e homogeneizado antes de dar entrada no forno.

Os combustíveis mais comuns utilizados na cozedura do cru são o carvão e o coque de petróleo. Estes combustíveis necessitam de uma moagem preliminar, de modo a permitir a sua injeção e ignição no interior do forno.

O “cru” após a saída dos silos de homogeneização entra num permutador de calor (torre de ciclones) em contracorrente com os gases quentes provenientes do forno, dando-se início à descarbonatação da mistura. No forno cilíndrico rotativo, onde a temperatura atinge valores superiores a 1500 °C, ocorre a cozedura (ou clínquerização) do cru, dando origem à formação do clínquer. O clínquer obtido é formado, na sua maior parte, por silicatos de cálcio com propriedades hidráulicas e, em menor proporção, por aluminatos e ferroaluminatos de cálcio. À saída do forno o clínquer é arrefecido bruscamente para que o silicato tricálcico formado, que é instável a temperaturas inferiores a 1250 °C, conserve a sua estrutura. Após a saída do arrefecedor, a cerca de 125-180 °C, o clínquer é armazenado, terminando o seu arrefecimento e entrando no moinho de bolas.

A moagem do clínquer em moinhos de bolas é feita conjuntamente com adjuvantes, que promovem a dispersão das partículas do cimento facilitando a moagem, um regulador de presa (o gesso, sulfato de cálcio -  $\text{CaSO}_4$ ) e eventualmente com outras adições minerais tais como fíler calcário, cinzas volantes, escórias siderúrgicas, *etc.* Estas adições alteram as propriedades da mistura, dando origem a diferentes tipos de cimento, de acordo com a NP EN 197-1 (2000). Dos moinhos de bolas, o cimento passa para grandes silos, onde é homogeneizado e daí distribuído, a granel ou em sacos (Coutinho, 1998)

O processo de fabrico é esquematizado de um modo simples na figura 3.

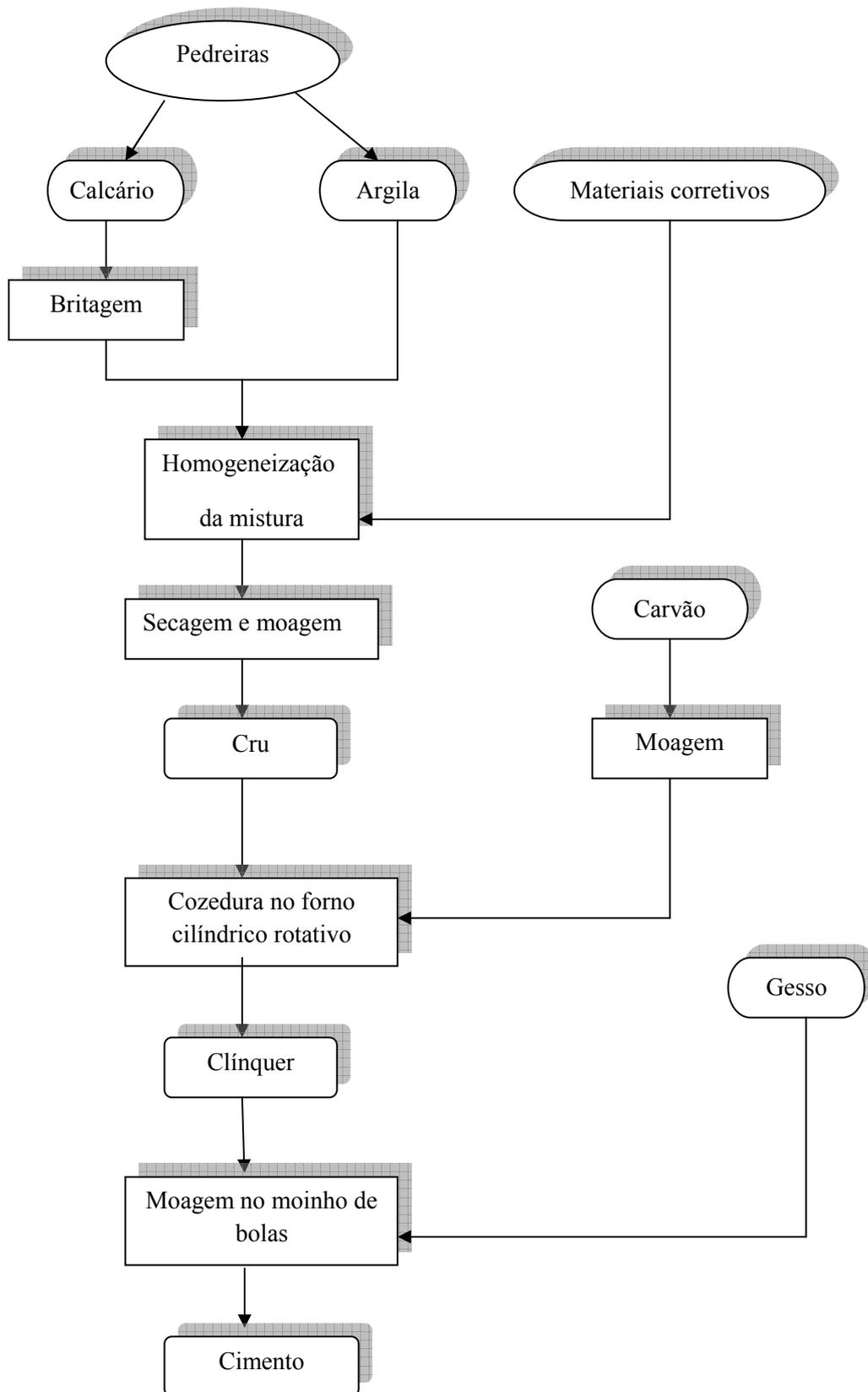


Figura 3 - Diagrama do processo de fabrico do cimento (Catarino, 2012).

## 2.5. Composição química do cimento

### 2.5.1. Formação dos compostos do cimento

O cimento mais simples e utilizado, o cimento Portland, é essencialmente composto por clínquer. A ação das temperaturas elevadas durante a fase de cozedura das matérias-primas do clínquer promove reações químicas que dão origem à formação dos seguintes componentes principais nele existente, que cristalizam de uma forma mais ou menos individualizada (Hewlett, 2003):

- silicato tricálcico	(alite)	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	( $\text{C}_3\text{S}$ )
- silicato bicálcico	(belite)	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	( $\text{C}_2\text{S}$ )
- aluminato tricálcico	(celite)	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	( $\text{C}_3\text{A}$ )
- aluminoferrato tetracálcico	(ferrite)	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	( $\text{C}_4\text{AF}$ )

Após a entrada do cru nos fornos rotativos até à saída do clínquer, à medida que a temperatura no forno vai aumentando vão sendo observadas diversas reações (figura 4) , por exemplo:

- A 100 °C, a água livre da mistura de calcário e argila evapora-se.
- A 450 °C a água adsorvida é libertada dos componentes da matéria-prima.
- A 800 °C, dá-se a desidratação da argila e o início da decomposição dos carbonatos de cálcio e de magnésio com a formação dos óxidos de cálcio e de magnésio. Inicia-se a formação do aluminato monocálcico, do ferrato bicálcico iniciando-se o aparecimento do silicato bicálcico.
- Entre os 800 °C e 900 °C, dá-se a formação do aluminato de cálcio.
- Acima dos 900 °C, ocorre a cristalização dos produtos amorfos da desidratação da argila e promovem-se as reações entre o óxido de cálcio e os componentes da argila, nomeadamente a sílica, alumina e o sesquióxido de ferro.
- Entre os 900 °C e 1100 °C, forma-se e decompõe-se o sílico-aluminato bicálcico gerando-se o aluminato tricálcico e dá-se a formação do aluminoferrato tetracálcico. Atinge-se a concentração máxima em óxido de cálcio livre.
- Entre os 1100 °C e os 1200 °C, todo o aluminato tricálcico e todo o aluminoferrato tetracálcico estão completamente formados e o teor de silicato bicálcico atinge o valor máximo.

- A 1260 °C, principia a formação da fase líquida, constituída pela combinação de parte de óxido de cálcio com os óxidos de alumínio e ferro e originando a formação do silicato tricálcico a partir do silicato bicálcico existente. Permanece contudo o silicato bicálcico que se não pode transformar em tricálcico por não haver óxido de cálcio disponível.

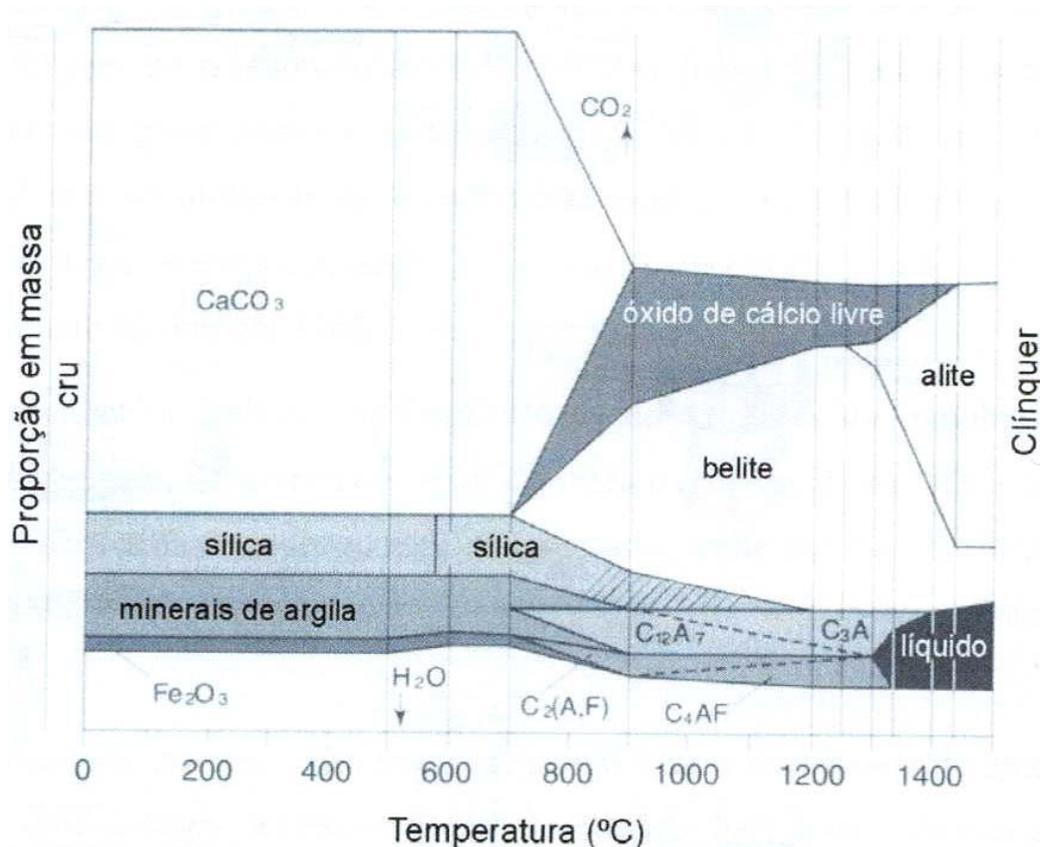


Figura 4 – Reações que ocorrem para a formação do clínquer (Hewlett, 2003)

### 2.5.2. Estimativa da composição do cimento – Método de Bogue

É possível estimar a quantidade percentual de cada fase mineralógica no cimento. A forma mais aproximada consiste na aplicação do método proposto por Bogue em 1929, e normalmente referenciado através da norma americana ASTM C 150 (2007).

No método proposto por Bogue, através das equações por si desenvolvidas, a percentagem dos minerais principais do cimento Portland é calculada através do balanço de massas, isto é, através do peso, em percentagem, dos principais elementos constituintes das matérias-primas e da cal livre presente no clínquer do cimento.

O processo descrito anteriormente é denominado por cálculo de Bogue. Assim, a partir das composições percentuais dos vários óxidos, obtém-se uma aproximação para a composição de cada mineral. Existem dois casos a ter em atenção:

i) Quando a relação entre o óxido de alumínio e o óxido de ferro é igual ou superior a 0,64 tem-se:

$$C_3S = 4,071 (\text{CaO}) - 7,600 (\text{SiO}_2) - 6,718 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 1,430 (\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2,852 (\text{SO}_3) - 5,188 (\text{CO}_2) \quad (\text{Eq.2.1})$$

$$C_2S = 2,867 (\text{SiO}_2) - 0,7544 (\text{C}_3\text{S}) \quad (\text{Eq.2.2})$$

$$C_3A = 2,650 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 1,692 (\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (\text{Eq.2.3})$$

$$C_4AF = 3,043 (\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (\text{Eq.2.4})$$

ii) Quando a relação entre o óxido de alumínio e o óxido de ferro é inferior a 0,64 tem-se:

$$C_3S = 4,071 (\text{CaO}) - 7,600 (\text{SiO}_2) - 4,479 (\text{Al}_2\text{O}_3) - 2,859 (\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2,852 (\text{SO}_3) - 5,188 (\text{CO}_2) \quad (\text{Eq.2.5})$$

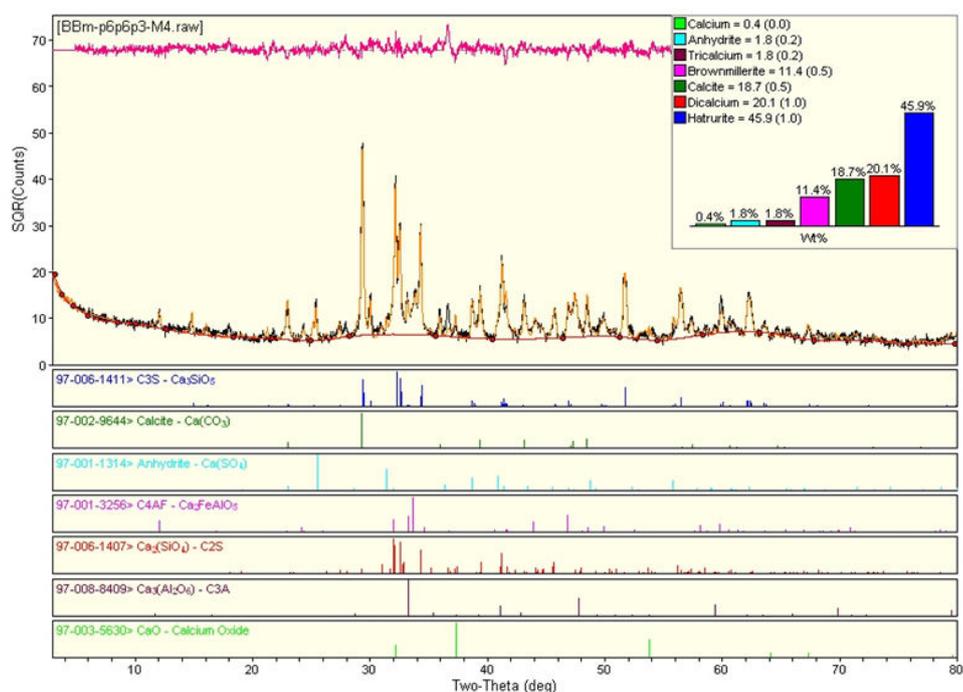
$$(\text{C}_4\text{AF} + \text{C}_2\text{F}) = 2,10 (\text{Al}_2\text{O}_3) + 1,70 (\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (\text{Eq.2.6})$$

Supõe-se que os compostos de alumina apenas existem na solução sólida do aluminoferrato tetracálcico com o ferrato bicálcico.

Neste caso, não há formação do aluminato tricálcico,  $C_3A$  e a percentagem de sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) obtém-se pelo produto de 1,70 pela percentagem de trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ).

Esta composição é denominada de **potencial**, porque se supõe que não só todo o clínquer está cristalizado, não ficando presente nenhum material vítreo após o arrefecimento, mas também que os compostos formados são puros, sem inclusão de átomos estranhos. A composição potencial assim calculada seria mais aproximada da verdadeira, se o clínquer fosse arrefecido lentamente.

Para análises mais precisas é necessário recorrer ao uso de técnicas experimentais, tais como a difração de raios X através do método de Rietveld (Figura 5), microscopia ótica, microscopia eletrónica de varrimento e dissolução seletiva, entre outras.



**Figura 5** – Difratoograma de raio x pelo método de Rietveld para determinação das fases mineralógicas do cimento (Rigaku, 2012).

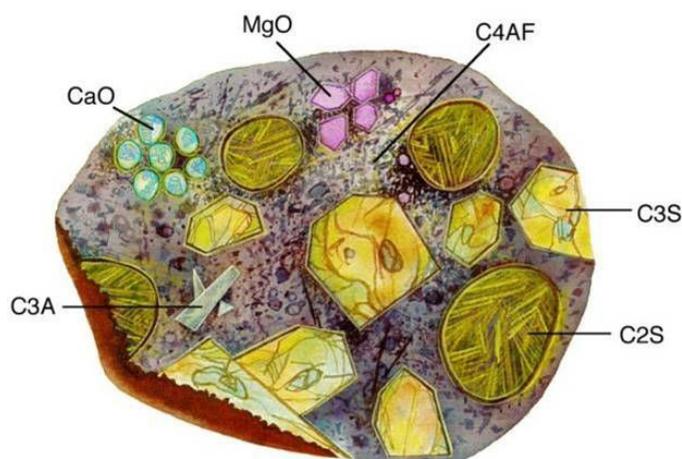
O método de Rietveld é uma técnica adequada para caracterizar as fases mineralógicas dos cimentos Portland e clínquers. Este método é baseado na difração de raio X, e todas as fases podem ser analisadas com alta precisão. Este método fornece informações cristalográficas que não são acessíveis por outras técnicas analíticas, como por exemplo parâmetros de células, ocupações dos centros ativos e tamanhos cristalinos. Esta técnica permite quantificar de um modo geral os componentes mineralógicos existentes e fornece informação do tipo de estrutura cristalina das fases presentes (Paul, 2005).

Como principais desvantagens da utilização deste método são o tipo de software para aplicação deste método que não é simples, tem de se conhecer muito bem a estrutura do cristal a analisar o que por vezes não é tarefa fácil, e nem todos os aspetos relativos à amostra estão modelados (como exemplo, a microabsorção ou a orientação preferencial) (Madsen, 2011).

### 2.5.3. Características mineralógicas

Como referido no ponto anterior, o clínquer do cimento é composto por quatro principais fases mineralógicas e outras de menor importância. Devido ao processo industrial, estas fases não são puras nem homogêneas porque contêm vários compostos estranhos nas suas redes cristalinas que alteram a estrutura global do clínquer (Coutinho, 1998).

Na figura 6, é ilustrado um grão de cimento onde é apresentado um exemplo de heterogeneidade com os vários compostos químicos e minerais presentes e o quadro 2 lista as características principais das quatro fases mineralógicas do clínquer.



**Figura 6** – Representação figurativa de uma secção de um grão de cimento (Barron, 2010).

**Quadro 2** – Características dos principais compostos do cimento (Griesser, 2002).

Parâmetro	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Quantidade no CEM I (%)	40-80	0-30	3-15	4-15
Reatividade	Alta	Baixa	Muito alta	Baixa
Impurezas	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, MgO	MgO, SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>
Nome técnico	Alite	Belite	Celite	Ferrite
Calor de hidratação (J/g)	500	250	1340	420
Contribuição para a resistência do betão	Alta nas idades iniciais	Alta nas idades tardias	Alta nas idades iniciais	Muito baixa

A *alite*, o composto mais abundante no clínquer, é constituído essencialmente pelo silicato tricálcico contendo na sua estrutura diferentes átomos, como por exemplo o Mg, Al, Fe. A alite não tem uma fórmula geral pois cada alite tem a sua composição particular que depende dos elementos secundários existentes no clínquer. Apresenta-se em cristais poligonais, biaxiais, sem coloração e com fraca birrefringência (característica das substâncias em que a luz se refrata segundo duas direções diferentes, sendo os feixes refratados polarizados) (Coutinho, 1998).

A *belite* é constituída essencialmente pelo silicato bicálcico  $\beta$  ( $\beta$  representa uma forma cristalina), com diferentes átomos na sua estrutura, como o potássio, o fósforo, o bário, etc. Os cristais apresentam maclas lisas (agregado cristalino em que os elementos que o constituem apresentam orientação recíproca bem clara e de acordo com certas leis) ou estriadas. Os grãos não têm forma cristalina definida, são arredondados, amarelados, mais ou menos escuros, com birrefringência mais elevada do que a da alite (Coutinho, 1998).

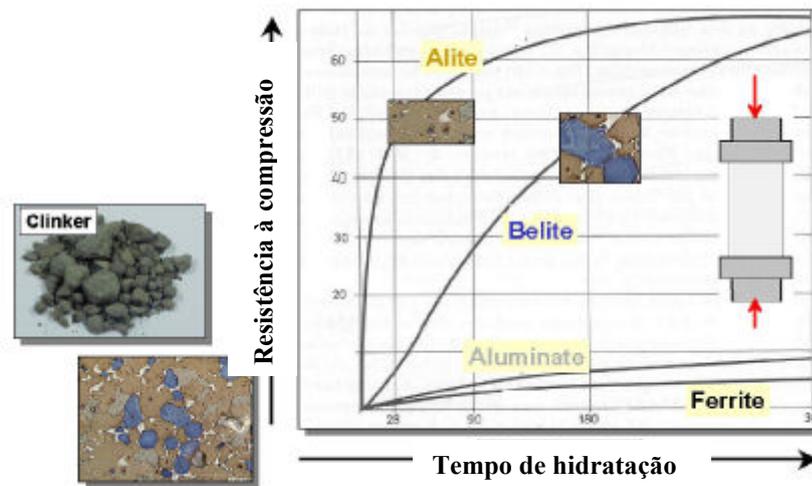
A *celite*, ocorre entre cristais de alite e belite, possui cor amarelo-alaranjada escura e elevada birrefringência. É constituída por soluções sólidas entre o ferrato bicálcico e o aluminato bicálcico, a que se atribui a seguinte composição química,  $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (Coutinho, 1998).

A *felite* é constituída por silicato bicálcico  $\beta$ , e é um composto de estrutura biaxial e com forte birrefringência.

Existe ainda um material isotrópico, incolor, como o vidro, com elevado índice de refração que aparece como material de enchimento entre os grãos de alite e de belite. Esse material é constituído por aluminatos e por uma massa vítrea (Coutinho, 1998).

Os diferentes minerais que constituem o clínquer apresentam propriedades hidráulicas diferentes nomeadamente a *alite* que contribui para as resistências mecânicas do cimento endurecido nas primeiras idades e a *belite* que sendo menos reativa, tem uma menor contribuição para as resistências mecânicas iniciais (Reis, 1990).

A figura 7, ilustra um exemplo de como os minerais influenciam uma das propriedades hidráulicas (compressão) ao longo do processo de hidratação.

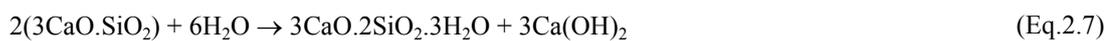


**Figura 7** – Representação esquemática da microestrutura do clínquer do cimento Portland e a contribuição das fases mineralógicas para o desenvolvimento da resistência à compressão (Adaptado de Paul, 2005).

#### 2.5.4. Reações de hidratação dos compostos mineralógicos

Quando estes minerais reagem com a água dão origem a um novo sistema de compostos hidratados estáveis que cristalizam, emaranhando-se e colando-se uns aos outros, o que confere ao conjunto uma resistência notável (Coutinho, 1998).

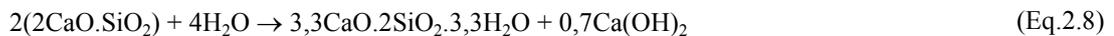
- O **silicato tricálcico  $C_3S$** , é essencial para o endurecimento do betão. Existem diversas modificações no cristal do  $C_3S$  mas a sua reatividade não é muito alterada. Este ao reagir com a água liberta hidróxido de cálcio, uma parte do qual fica em solução, outra cristaliza e o silicato, perdendo cálcio, dá origem ao bisilicato tricálcico hidratado, de acordo com a seguinte reação:



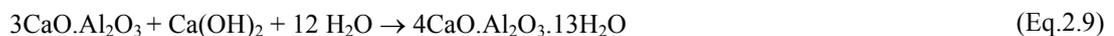
Este silicato hidratado só é estável em contacto com soluções saturadas de hidróxido de cálcio.

- O **silicato bicálcico  $C_2S$** , também reage com a água libertando hidróxido de cálcio mas em menor quantidade e transforma-se noutro silicato hidratado com uma maior

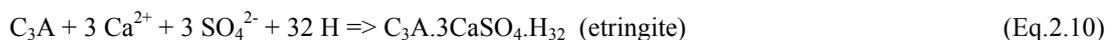
estabilidade do que o composto hidratado formado pela hidratação do silicato tricálcico, de acordo com a seguinte reação:



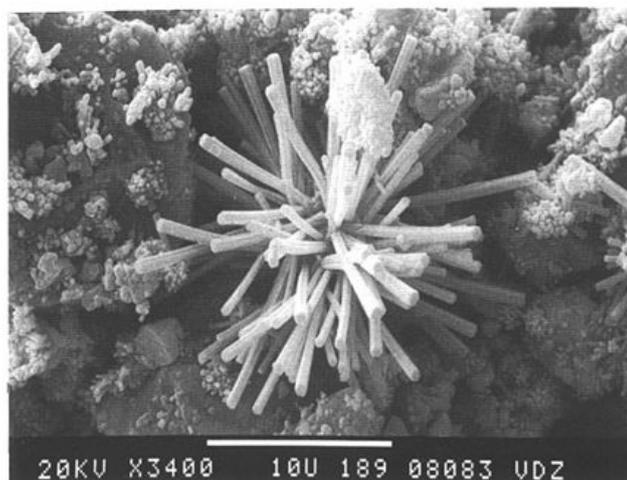
- A hidratação do **aluminato tricálcico C<sub>3</sub>A** é muito importante no comportamento reológico durante as primeiras horas da hidratação do cimento. Tem uma rápida reação com a água e, como tal, conduz a uma presa instantânea. A hidratação é muito influenciada pela presença do gesso. O C<sub>3</sub>A encontrando-se em solução saturada de hidróxido de cálcio, fixa este composto e transforma-se num aluminato tetracálcico hidratado, de acordo com a seguinte reação:



A adição do gesso melhora as propriedades do betão. Na presença dos componentes dissolvidos do gesso  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , o C<sub>3</sub>A é convertido em etringite, que é um trissulfoaluminato de cálcio (AFt), de acordo com a seguinte equação:



A etringite ( $\text{C}_3\text{A}.\text{3CaSO}_4.\text{H}_{32}$ ) tem uma morfologia fibrosa e consiste em longos nódulos hexagonais (Figura 8). O comprimento dos nódulos depende das condições envolventes. A formação da etringite é uma reação bastante exotérmica. Este mineral quando formado tardiamente pode provocar reações expansivas no betão, provocando ruturas.

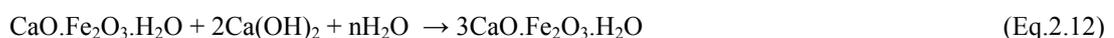


**Figura 8** – Mineral etringite (Griesser, 2002).

A etapa inicial de formação da etringite, é muito rápida, e dá-se à medida que a fração restante de  $C_3A$  e de  $C_4AF$  vai sendo revestida pelo produto formado. A formação de etringite termina quando não há mais íons sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) na fase líquida, pelo facto de que o sulfato de cálcio já foi consumido. Não há formação de hidratos de  $C_3A$  e de  $C_4AF$  enquanto existir sulfato de cálcio presente na fase líquida. A instabilidade da etringite é dependente do consumo de  $SO_4^{2-}$  na fase líquida. Os elementos que estão dissolvidos na solução devido à desintegração da etringite reagem com os íons restantes de  $C_3A$  e de  $C_4AF$  que não reagiram na reação de hidratação, convertendo-se, facilmente, em monosulfoaluminato de cálcio ou monosulfato ( $AF_m$ ) (Griesser, 2002).

- O **aluminoferrato tetracálcico  $C_4AF$** , dependendo da composição do material de base, é uma solução sólida entre os cristais  $C_2F$  e  $C_2A$  (Odler, 2000). Os aluminatos ao reagirem com a água conduzem a uma presa (perda progressiva da consistência pastosa da mistura de cimento com água) instantânea do cimento devido à ausência de sulfatos, sendo por isso necessário juntar um sulfato. Geralmente utiliza-se o gesso natural que se combina com os aluminatos, reduzindo a solubilidade da alumina e deste modo retarda a hidratação do aluminato tricálcico devido à formação do sulfoaluminato de cálcio.

A reação de hidratação é muito lenta comparada com a reação do  $C_3A$ . Assim, o  $C_4AF$  reagindo com a água liberta aluminato tricálcico e ferrato monocálcico. O aluminato tricálcico reage com o hidróxido de cálcio em solução e transforma-se em ferrato tricálcico que forma soluções sólidas com o aluminato tricálcico hidratado, de acordo com as seguintes reações:



É a hidratação dos minerais do cimento que provocam a presa e o endurecimento do cimento (fenómeno que prolonga a presa) e. A razão entre o  $C_3S$  e o  $C_2S$  ajuda a determinar a rapidez de presa que o cimento irá desenvolver, por exemplo, a presa será tanto mais rápida quanto maior for o teor de  $C_3S$ . Baixos teores de  $C_3A$  promovem resistência aos sulfatos. Altos teores de ferrite levam a reações lentas de hidratação. Os cimentos designados por “cimentos brancos” possuem baixos teores de  $C_4AF$ , este tipo de cimento é utilizado para fins arquitetónicos (exemplo - produto: CEM I classe de resistência 52,5R, br, Cibra).

### 2.5.5. Influência do gesso e C<sub>3</sub>A

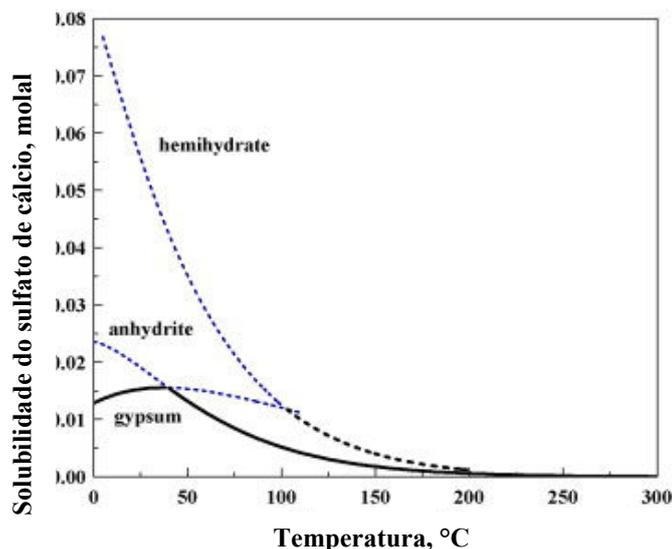
O gesso (sulfato de cálcio) é adicionado ao clínquer com vista a retardar os instantes



**Figura 9** – Imagem de microscopia eletrônica de sulfato de cálcio com ampliação 1550x (PSmicrographs, 2012).

iniciais das reações de hidratação. Atua principalmente sobre o C<sub>3</sub>A. Existem dois estados estáveis de sulfatos de cálcio: sulfato de cálcio di-hidratado (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) e o sulfato de cálcio sem água, anidro (CaSO<sub>4</sub>). O sulfato de cálcio hemi-hidratado (CaSO<sub>4</sub>.0.5H<sub>2</sub>O) é mais solúvel que as outras fases e é proveniente da desidratação do sulfato de cálcio di-hidratado, durante o processo de moagem do clínquer a temperaturas acima dos 80°C (Bensted, 1982). À medida que o processo de moagem ocorre, o anidro solúvel (anidrito II) pode surgir nos moinhos a temperaturas superiores a 100°C. O anidro solúvel é tão solúvel como o hemi-hidratado (Bensted, 1982). O anidrito surge quando se tem razões de sulfato/álcalis altas (razão = 3.6). Nos cimentos comerciais tal razão é rara de se encontrar.

Em contacto com a água, as soluções mais estáveis de sulfato de cálcio (hemi-hidrato, anidrito II) enriquecem os poros da água com sulfatos e iões de cálcio. Se o produto de solubilidade do gesso é excedido, o sulfato de cálcio di-hidratado precipita. A solubilidade do hemi-hidrato diminui com o aumento da temperatura. Os outros tipos de sulfatos são menos influenciados pela temperatura (Figura 10).



**Figura 10** – Solubilidade dos vários tipos de sulfatos de cálcio em água (Adaptado de Azimi, 2007).

Assim, como já foi mencionado o gesso adicionado ao clínquer do cimento serve para controlar a presa do cimento e a hidratação do  $C_3A$ . Esta hidratação é controlada fornecendo íões sulfato e cálcio aos poros da água formando a etringite na superfície do  $C_3A$ . Se houver uma quantidade adequada de sulfatos e cálcio em solução, a etringite será o produto principal desta reação. Se estes íões existirem em muito pequenas quantidades, outras fases serão formadas, como monossulfatos (AFm) ou sulfatos de cálcio dihidratado (Vikan, 2005).

A estrutura fundamental da pasta de cimento hidratada não é muito afetada pela ação dos superplastificantes, mas existem interações entre estes e o  $C_3A$  do clínquer (Neville e Aïtcin, 1998).

Como já foi referido, o primeiro componente do cimento a hidratar é o  $C_3A$  pois a sua reação processa-se com elevada rapidez, por este facto é que se adiciona o gesso. Assim, está-se perante uma situação em que o gesso e o superplastificante podem reagir com o  $C_3A$ . Apesar de poder ser necessária a adição de superplastificante durante a amassadura, de modo a conferir ao betão a trabalhabilidade desejada, é essencial assegurar que o superplastificante não é totalmente fixo pelo  $C_3A$  do cimento. Este efeito pode ocorrer se o gesso não libertar os íões de sulfato com a rapidez necessária para primeiro reagirem com o  $C_3A$ . Quando os íões de sulfato são libertados lentamente, o superplastificante é fixo pelo  $C_3A$ . Nestas circunstâncias poderá considerar-se que o superplastificante é incompatível com o cimento (Neville e Aïtcin, 1998). Segundo Neville (1995), um cimento com elevado teor de  $C_3A$  reduz a eficiência de uma determinada dosagem de superplastificante.

#### 2.5.6. Álcalis

A matéria-prima e os combustíveis empregues no fabrico do cimento possuem sempre, em maior ou menor grau, metais alcalinos. Por este motivo, também se encontram, ainda que em pequenas quantidades (menos de 2 %), óxidos tais como de sódio ( $Na_2O$ ), de potássio ( $K_2O$ ), *etc.* Estes elementos minoritários do cimento têm particular interesse e são conhecidos como álcalis. Influenciam o comportamento dos betões, na sua presa e endurecimento, bem como em eventuais reações expansivas com os agregados, resultando destas últimas a desintegração do betão. Afetam também a resistência dos sistemas cimentícios, para idades superiores a 28 dias. Nestes casos, quanto maior o teor de álcalis menor o ganho de resistência (Vieira, 2008).

Os álcalis que são provenientes das argilas e cinzas volantes e os sulfatos que são provenientes dos combustíveis, argilas e gessos, facilmente se combinam. Durante a fabricação do clínquer, o potássio combina-se de preferência com o ião sulfato, originando o sulfato de potássio, que aparece cristalizado no clínquer. Quando o teor de sulfato no clínquer é elevado, o sulfato restante forma sulfatos duplo de sódio e de potássio ou de cálcio e sódio (Coutinho, 1998). Depois dos sulfatos serem consumidos para a formação de sulfatos alcalinos, os restantes álcalis são incorporados nos minerais de  $C_3A$  e  $C_2S$ . Os álcalis no cimento tomam um papel importante porque aceleram a hidratação do  $C_3S$  que provoca o rápido endurecimento do betão (Pourchet, 2009).

Algumas investigações realizadas mostram que a adição de álcalis na forma de  $K_2O$  aumentam a reatividade do  $C_3A$  e a adição de álcalis na forma de  $Na_2O$  não promove esse aumento. Este tipo de adições não influenciou a reatividade do  $C_3S$  (Odler, 1983).

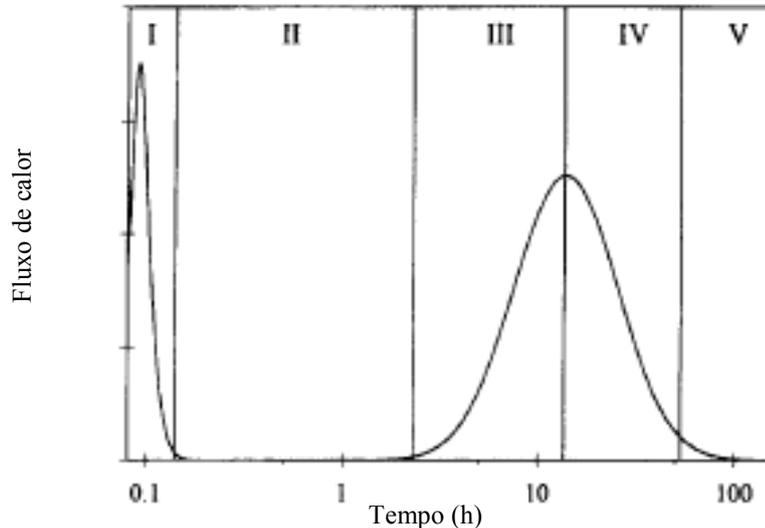
#### 2.5.7. Sulfatos

A solubilidade dos sulfatos alcalinos é geralmente maior do que a solubilidade dos sulfatos de cálcio. Assim, os cimentos do tipo Portland podem ter o mesmo teor de sulfatos mas dependendo do tipo de sulfato, a disponibilidade do ião sulfato pode ser completamente diferente. Existem cinco tipos de sulfatos alcalinos citados na literatura que podem estar presentes no cimento: *arcanite* ( $K_2SO_4$ ), *aphthalite* ( $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ ), *Ca-langbeinite* ( $CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ ), *thenardite* ( $Na_2SO_4$ ) e *syngenite* ( $CaK_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$ ) (Halaweb, 2006 e Michaud 1999). *Ca-langbeinite* é vista como sendo a mais favorável forma de sulfato alcalino no que diz respeito a aspetos reológicos, porque disponibiliza iões cálcio e sulfatos que ajudam a formar uma camada de etringite que cobre o  $C_3A$ , prevenindo mais hidratação. A forma *arcanite* e *Ca-langbeinite* reagem com a água e o gesso e formam a *syngenite* e a etringite na pasta do cimento. A *syngenite* e a etringite podem interagir com o superplastificante e afetar negativamente a plasticidade da pasta de cimento, fazendo com a necessidade de água para o betão seja maior, e assim torna-se um fator determinante para uma das propriedades mecânicas do betão, a resistência à compressão (Saksit, 2008).

## 2.6. Cinética da hidratação do cimento Portland

Para perceber as reações que ocorrem numa mistura cimento-superplastificante, é importante estudar a cinética da hidratação do cimento, para isso é necessário saber quais

as etapas e os mecanismos envolvidos na hidratação, e os tempos decorridos em cada etapa. Na Figura 11, é feita uma representação da evolução da reação de hidratação de um cimento Portland.



**Figura 11** – Esquema da evolução do fluxo de calor na hidratação do cimento (Adaptado de Jolicoeur, 1998).

De acordo com o representado na Figura 11, conseguem-se definir cinco etapas na hidratação do cimento (Jolicoeur, 1998):

- I. Hidratação inicial (0-15 min)
- II. Período de indução ou fase dormente (15 min - 4h)
- III. Período de aceleração e presa (4-8 h)
- IV. Período de desaceleração e endurecimento (8-24h)
- V. Cura (1-28 dias)

É de salientar que é nas primeiras horas de hidratação do cimento, que a influência das adições (adjuvantes) é mais relevante.

#### Etapa I - Hidratação inicial (0-15 min)

Nos primeiros instantes da mistura cimento-água, parte dos compostos facilmente solubilizados, tais como, álcalis, vários tipos de sulfato de cálcio e o óxido de cálcio livre, são dissolvidos pela água. Simultaneamente, dá-se a hidratação dos silicatos e aluminatos mais reativos do cimento,  $C_3A$  e  $C_3S$ , que libertam para a solução  $Ca^{2+}$  e  $OH^-$ . Como os íons de aluminato e de silicato são solúveis em soluções altamente alcalinas, as suas

concentrações vão inicialmente aumentar, aumentando assim o pH da solução. Deste modo, uma das importantes reações que se dá nesta etapa, é a formação da etringite na superfície do  $C_3A$ . A dissolução inicial do  $C_3A$  pode ser aumentada através da presença de álcalis. Os processos de solubilização rapidamente levam à formação de uma fina camada de produtos intermédios amorfos. Considerando a reatividade relativa dos aluminatos e dos silicatos, o gel inicial formado consiste essencialmente em aluminatos, embora se forme uma pequena quantidade de hidrato de silicato de cálcio (CSH,  $C_3S_2H_3$ ) em redor dos grãos de  $C_3S$ .

Dão-se os primeiros processos de nucleação com a formação, de sulfoaluminatos de cálcio a partir dos iões de  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $Al(OH)^{-4}$ . De seguida, dá-se o crescimento dos produtos de hidratação, cristalinos e amorfos. A evolução desse crescimento vai depender da quantidade de água disponível e das espécies existentes no local da reação, da concentração em solução das espécies das matérias-primas, da energia da ativação para os processos que envolvem cristalização e de efeitos estatísticos (Jolicoeur, 1998).

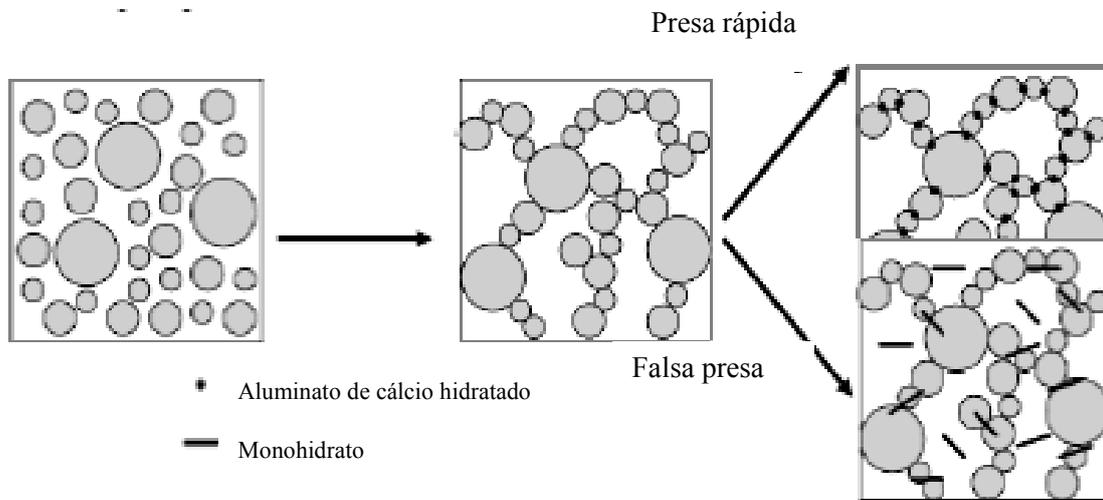
Nesta etapa, a presença de adições orgânicas podem interferir ao nível dos processos de nucleação e/ou de crescimento. Estes processos influenciam o grau da reação de hidratação, a obtenção dos produtos ou ambos.

Passados aproximadamente 15 minutos, os grãos de cimento, estão cobertos com uma camada protetora de produtos de hidratação. As reações terminam e o fluxo de calor diminui drasticamente.

#### Etapa II - Período de indução ou fase dormente (15 min - 4h)

Esta etapa é caracterizada por um fluxo de calor nulo e alterações a nível da condutância elétrica. Aqui predominam as reações dos aluminatos. Para além do crescimento dos grãos de etringite e o progressivo espessamento da camada de gel, ocorrem outros fenómenos. Se a concentração de  $SO_4^{2-}$  for muito baixa, dá-se uma excessiva nucleação e crescimento de produtos C-A-H, provocando rigidez à suspensão originando uma presa rápida (“flash set” ou “rapid hardening”). Se pelo contrário, a concentração de  $SO_4^{2-}$  for muito alta, dá-se uma massiva nucleação e crescimento de cristais de gesso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) pois os sulfatos de cálcio dissolvidos reagem com os aluminatos de cálcio e produzem a etringite ou

monossulfatos. A formação de monossulfatos gera zonas de contacto entre partículas, dando origem a uma “falsa” presa (“false setting”). A figura 12, retrata estes fenómenos.



**Figura 12** – Representação da reação de aglomeração do cimento (Adaptado de Saksit, 2008).

Nesta etapa, a presença adequada de sulfatos é um fator de extrema importância. Contribui para a formação da etringite, para o espessamento da camada de C-S-H e para o aumento em solução dos iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$ .

### Etapa III - Período de aceleração e presa (4-8 h)

A taxa reacional das reações de hidratação do cimento começa a aumentar. O número e a energia das interações (físicas e químicas) entre as partículas do sistema em crescimento, aumenta, convertendo rapidamente o sistema numa matriz rígida (início da presa). A transição do período de dormência ou latência para o período de aceleração em pastas cimentícias é análogo ao observado em pastas contendo  $\text{C}_3\text{S}$  puro. Assim este período é caracterizado pelos seguintes fenómenos:

- Rompimento da camada protetora por transformações físico-químicas dos hidratos (alterações na composição);
- Quebra da camada protetora por efeitos de pressão osmótica;
- Nucleação e crescimento dos produtos C-S-H devida à intensa hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$ ;
- Nucleação e crescimento dos produtos C-H;
- Recristalização da etringite e sua formação levando à diminuição da concentração dos iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ;

- C<sub>2</sub>S começa a sua hidratação.

A solução dos poros consiste essencialmente em hidróxidos alcalinos e o pH encontra-se entre 13 e 14.

#### Etapa IV - Período de desaceleração e endurecimento ( 8-24h)

Esta etapa é caracterizada pelo endurecimento da pasta do cimento ou do betão. Devido ao deficit de iões sulfato na água dos poros, a etringite é convertida em monossulfato



Neste período de desaceleração, as reações de hidratação são controladas por processos de difusão. O volume dos poros diminui com o decorrer do tempo e com a razão água/cimento. Completamente hidratado, o cimento consiste essencialmente num gel CSH e por cristais de portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>).

### **2.7. Adições**

Existem diversos tipos de materiais que são adicionados ao cimento em quantidades relativamente grandes do peso do cimento com o objetivo de melhorar as propriedades físicas e durabilidade do comportamento do betão. Influenciam as proporções de mistura no betão, o comportamento reológico do betão, o grau de hidratação do cimento, a resistência e permeabilidade do betão, a resistência ao sulfato, entre outras.

As adições definem-se segundo a norma NP EN 206-1:2007 como um material finamente dividido utilizado no betão com a finalidade de lhe melhorar certas propriedades ou alcançar propriedades especiais. Esta norma considera dois tipos de adições inorgânicas: adições quase inertes (tipo I); adições pozolânicas ou hidráulicas latentes (tipo II).

De acordo com a NP EN 197-1 (2001), como exemplo de adições ao cimento temos os seguintes:

#### 2.7.1. Escória granulada de alto forno

A escória granulada de alto-forno (Figura 13), resulta do arrefecimento rápido de uma escória fundida de composição apropriada, como a obtida da fusão do minério de ferro

num alto-forno, contendo pelo menos dois terços em massa de escória vítrea e possuindo propriedades hidráulicas.



**Figura 13** – Escória granulada de alto-forno (Allbiz, 2012).

A escória granulada de alto-forno deve consistir de pelo menos dois terços em massa da soma de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). O restante contém óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), juntamente com pequenas quantidades de outros compostos.

#### 2.7.2. Materiais pozolânicos

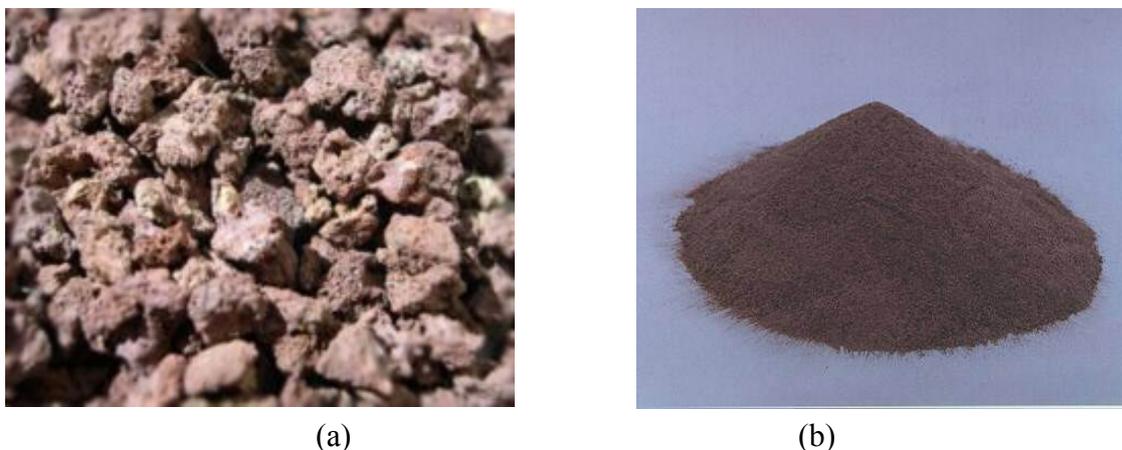
Materiais pozolânicos são substâncias naturais de composição siliciosa ou silico-aluminosa ou uma combinação de ambas. Os materiais pozolânicos não endurecem, por si próprios, quando misturados com água, mas, quando finamente moídos e na presença de água, reagem a temperatura ambiente normal com o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) para formarem compostos de silicato e aluminato de cálcio que desenvolvem resistência.

As pozolanas são produtos naturais ou artificiais formadas por fases “ativas”, capazes de reagirem com o hidróxido de cálcio do cimento e por fases “inertes” a esta reação. Todas as fases ativas são termodinamicamente instáveis pois são constituídas por materiais amorfos e cristais com redes mais ou menos alteradas (Massaza, 1993).

As pozolanas são constituídas essencialmente por dióxido de silício reativo ( $\text{SiO}_2$ ) e por óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O restante inclui óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e outros óxidos. A percentagem de óxido de cálcio reativo que contribui para endurecimento é insignificante. Os materiais pozolânicos devem ser selecionados, homogeneizados, secos, ou tratados termicamente e pulverizados, dependendo do seu estado de produção ou de energia.

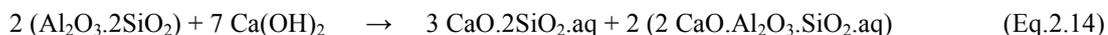
As pozolanas naturais (Figura 14a) são de origem vulcânica ou rochas sedimentares com apropriada composição química e mineralógica; as pozolanas naturais calcinadas ou

artificiais (Figura 14b) são materiais de origem vulcânica, argilas, xistos ou rochas sedimentares, sujeitos a temperaturas suficientes para a sua desidratação.



**Figura 14** – (a) Pozzolana natural (Wikipedia, 2012); (b) Pozzolana artificial (Pet Civil, 2012).

Os compostos silicoaluminosos reativos das pozolanas reagem com o hidróxido de cálcio do cimento para formarem silicatos e aluminatos de cálcio, com propriedades hidráulicas de acordo com a seguinte reação (Hewlett, 2003):



Os compostos formados não são tão ricos em cálcio como os obtidos na hidratação do cimento "Portland", e por isso não necessitam de estar em contacto com soluções sobressaturadas de hidróxido de cálcio; assim a alcalinidade da solução de contacto é menor do que a de um cimento Portland o que permite que um cimento que contenha pozolanas seja mais resistente a meios de maior agressividade química.

Existem ainda materiais, subprodutos industriais, com propriedades pozolânicas, são exemplo as cinzas volantes (resíduo proveniente da queima do carvão pulverizado, que é arrastado nos gases de combustão) e a sílica de fumo (subproduto da preparação do silício ou de ligas de silício, especialmente ferro-silício, em fornos elétricos de arco, onde o quartzo é reduzido a carbono a altas temperaturas).

### 2.7.3. Cinzas volantes

A cinza volante (Figura 15) é obtida por precipitação eletrostática ou separação mecânica da poeira dos gases de combustão das fornalhas alimentadas com carvão pulverizado. A cinza volante pode ser de natureza siliciosa ou calcária. A cinza volante siliciosa tem propriedades pozolânicas e a calcária pode ter, também, propriedades hidráulicas.



**Figura 15** – Cinzas volantes (hojemacau, 2012).

Nas cinzas volantes existem dois tipos:

- **Cinza volante siliciosa** é um pó fino formado principalmente por partículas esféricas com propriedades pozolânicas. É constituída essencialmente por dióxido de silício reativo ( $\text{SiO}_2$ ) e por óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O restante contém óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_2$ ) e outros compostos.
- **Cinza volante calcária** é um pó fino, com propriedades hidráulicas ou pozolânicas. É constituída essencialmente por óxido de cálcio reativo ( $\text{CaO}$ ), por dióxido de silício reativo ( $\text{SiO}_2$ ) e por óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O restante contém óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e outros compostos.

### 2.7.4. Xisto cozido

O xisto cozido, especificamente xisto betuminoso cozido, é produzido num forno especial a temperatura acerca de  $800^\circ\text{C}$ . Devido a composição do material natural e ao processo de produção, o xisto cozido contém fases de clínquer, principalmente silicato bicálcico e aluminato monocálcico. Também contém, além de pequenas quantidades de óxido de

cálcio livre e de sulfato de cálcio, maiores quantidades de óxido com reação pozolânica, especialmente dióxido de silício.

Assim, quando finamente moído, o xisto cozido apresenta propriedades hidráulicas acentuadas como o cimento portland e, ainda, propriedades pozolânicas.

#### 2.7.5. Calcário

O teor de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), proveniente da matéria-prima, calculado a partir do teor de óxido de cálcio, deve ser pelo menos 75% em massa.

#### 2.7.6. Sílica de fumo

A sílica de fumo provem da redução de quartzo de elevada pureza com carvão em fornos de arco elétrico na produção de ligas de silício e de ferro-silício e é constituída por partículas esféricas muito finas contendo pelo menos 85% em massa de dióxido de silício amorfo.

Para moagem com clínquer e sulfato de cálcio, a sílica de fumo pode estar no seu estado original, compactada ou granulada (com água).

Podem-se obter diferentes tipos de cimento dependendo do tipo e quantidade do material adicionado. O Quadro 3 mostra os vários tipos de cimentos obtidos de acordo com a quantidade e composição (NP EN 197-1, 2000).

De acordo com o quadro seguinte, existem cinco tipos principais de cimento como a seguir se indica:

- CEM I Cimento Portland;
- CEM II Cimento Portland composto;
- CEM III Cimento de alto forno;
- CEM IV Cimento pozolânico;
- CEM V Cimento composto.

Quadro 3 – Tipos de cimento de acordo com os materiais e suas quantidades.

Tipos principais	Notação dos 27 produtos (tipos de cimento corrente)		Composição (percentagem em massa <sup>a)</sup> )										Constituintes adicionais minoritários	
			Constituintes principais											
			Clinker K	Escória de alto forno S	Sílica de fumo D <sup>b)</sup>	Pozolana		Cinza volante		Xisto cozido T	Calcário			
natural P	natural calcinada Q	siliciosa V				calcária W	L	LL						
CEM I	Cimento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cimento Portland de escória	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de sílica de fumo	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de pozolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de cinza volante	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de xisto cozido	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de calcário	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
	Cimento Portland composto <sup>c)</sup>	CEM II/A-M	80-94	←----- 6-20 ----->										0-5
		CEM II/B-M	65-79	<----- 21-35 ----->										0-5
	CEM III	Cimento de alto forno	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CEM III/B			20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM III/C			5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cimento pozolânico <sup>c)</sup>	CEM IV/A	65-89	-	<----- 11-35 ----->					-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	<----- 36-55 ----->					-	-	-	0-5	
CEM V	Cimento composto <sup>c)</sup>	CEM V/A	40-64	18-30	-	<----- 18-30 ----->			-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	-	<----- 31-50 ----->			-	-	-	-	0-5	

A característica mecânica mais referida dos cimentos é a sua classe de resistência, ou seja, a sua resistência mínima à compressão, após vinte e oito dias de secagem. A norma NP EN 197-1 apresenta três classes de resistência de referência (32,5; 42,5; 52,5) para cada tipo de cimento. Correspondem a tensões de rotura que oscilam entre 32,5, 42,5 e 52,5 Mpa. Para cada classe de resistência de referência, consideram-se duas classes de resistência aos primeiros dias, uma classe com resistência normal, designada por N, e uma classe de

resistência elevada, designada por R. Como exemplo da interpretação do quadro 3 e para um dos cimentos utilizados neste estudo, tem-se então que o cimento Portland que contém apenas clínquer, da classe de resistência 42,5 com uma resistência elevada aos primeiros dias é identificado por: Cimento Portland EN 197-1 – CEM I 42,5 R (NP EN 197-1, 2000).

## **2.8. Adjuvantes**

Adjuvantes são ingredientes que são adicionados na mistura cimento-água, tendo como objetivo melhorar ou ajustar determinadas características das argamassas e betões, quer no estado fresco, quer no estado endurecido. Os adjuvantes de acordo com a NP EN 934-2 (2009) são definidos como sendo produtos incorporados durante o processo de amassadura do betão, com uma dosagem não superior a 5 % em massa da dosagem de cimento do betão, para modificar as propriedades do betão fresco ou endurecido.

Os adjuvantes influenciam propriedades químicas, físicas, químicas de superfície e mecânicas do betão. Os adjuvantes aceleradores reduzem o tempo de presa e aumentam a razão em que a força é desenvolvida. São utilizadas especialmente em ambientes frios. As adições redutoras de água, superplastificantes, reduzem 8-10% do teor de água necessário na amassadura de um betão. Melhoram a resistência e a durabilidade do betão. Existem os retardadores de presa que são bons para ambientes quentes e ainda os introdutores de ar. Existe um vasto leque de outras adições dependendo do objetivo, e eles incluem: polímeros, adições anticongelantes, inibidores de corrosão, pigmentos, adições fungicidas, floculantes, redutores de permeabilidade.

Algumas das propriedades que se pretendem atingir com o uso dos adjuvantes podem ser as seguintes:

- Melhorar a trabalhabilidade;
- Acelerar a presa;
- Retardar a presa;
- Acelerar o endurecimento nas primeiras idades;
- Aumentar as tensões de rotura pelo menos nos primeiros meses;
- Diminuir a permeabilidade de líquidos;
- Produzir betão ou argamassa coloridos;
- Inibir corrosão das armaduras, entre outras.

Os adjuvantes mais conhecidos são os retentores de água, os agentes redutores de água e os agentes introdutores de ar, os quais são superficialmente ativos e associados às interfaces líquido-ar e líquido-líquido, contribuindo para fenômenos de orientação e adsorção. E por isso é usual classificar os adjuvantes de acordo com o objetivo a que se destinam. De um modo geral, uma possível classificação é de seguida apresentada (Rodrigues, 1989):

- Plastificantes e superplastificantes (redutores de água);
- Aceleradores e retardadores de presa;
- Aceleradores de endurecimento;
- Hidrófugos (ou redutores da capilaridade);
- Introdutores de ar, etc.

No item seguinte, será retratado apenas um tipo de adjuvante, os superplastificantes por serem o objetivo de estudo desta dissertação.

## **2.9. Superplastificantes**

Os superplastificantes são adições químicas que conseguem manter uma adequada trabalhabilidade do betão fresco com baixos teores de razão água/cimento (razão A/C), durante um razoável período de tempo, sem afetar a presa e o endurecimento do sistema cimentício. Estas adições são compatíveis com outras adições ao sistema. Os superplastificantes têm sido classificados como redutores de água de alto-alcance (“high-range water reducers” – HRWR) com o objetivo de os distinguir de outras adições químicas que também serviam para reduzir a quantidade de água nos betões. Eles podem ser utilizados de duas formas:

- i) Para a mesma fluidez, eles permitem reduzir a razão A/C até 30%, o que implica a redução do volume dos poros e assim um aumento da resistência de compressão;
- ii) Por outro lado, podem ser utilizados como agentes fluidificantes, ou seja, a fluidez pode ser melhorada a uma constante razão A/C.

Em termos químicos, os superplastificantes são polieletrólitos orgânicos que pertencem à categoria dos dispersantes poliméricos (Ramachandran, 1998).

Existe ainda a diferença entre superplastificantes e plastificantes. Segundo a NP EN 934-2, os superplastificantes definem-se como um adjuvante que sem modificar a consistência, permitem reduzir fortemente a dosagem de água de um dado betão, ou que, sem modificar a dosagem de água, aumentam consideravelmente o abaixamento ou o espalhamento, ou que produzem os dois efeitos simultaneamente. Podem ser utilizados em dosagens superiores aos plastificantes, de modo a obterem-se maiores efeitos de redução de água e/ou aumento de trabalhabilidade, sem que apresentem como ações secundárias o retardamento significativo da presa ou a incorporação excessiva de ar. A dosagem ótima<sup>1</sup> para um superplastificante é em geral cerca de 1-2% da massa de cimento e para os plastificantes é de 0,2-0,4% (Ramachandran, 1998).

### 2.9.1. Tipos de superplastificantes

Na literatura existem inúmeras classificações para os superplastificantes. Uma delas agrupa os superplastificantes em três categorias segundo o respetivo composto químico base (Ramachandran et al., 1998; Collepari et al., 1999; Azevedo, 2002; Neville, 1995; Collepari e Valente, 2006):

- Lenhossulfonatos modificados (“modified lignosulfonates”, MLS) que podem ser de cálcio (CLS) ou de sódio (NLS);
- Polímeros sintéticos sulfonados: policondensado de sulfonato de melamina e formaldeído (*sulphonated melamine-formaldehyde condensates*, SMF) também designados por poli(melaminossulfonato) (PMS) e policondensado de ácido naftaleno-2-sulfónico e formaldeído (*naphthalene-sulphonate-formaldehyde condensates*, SNF) também designados por poli(naftalenossulfonato) (PNS). Estes possuem fracas propriedades retardadoras;
- Polímeros poliacrilatos: policarboxilatos com diferentes grupos terminais (e.g. ésteres, poli(étercarboxilato)-PC); copolímeros (e.g. copolímero de ácido acrílico carboxílico com éster acrílico, CAE); poliacrilatos reticulados (e.g. reticulado de polímero acrílico CLAP). Estes também possuem fracas propriedades retardadoras.

Existe também uma classificação dos superplastificantes em quatro famílias: os lenhossulfonatos, os polímeros sintéticos sulfonados, os polímeros sintéticos

---

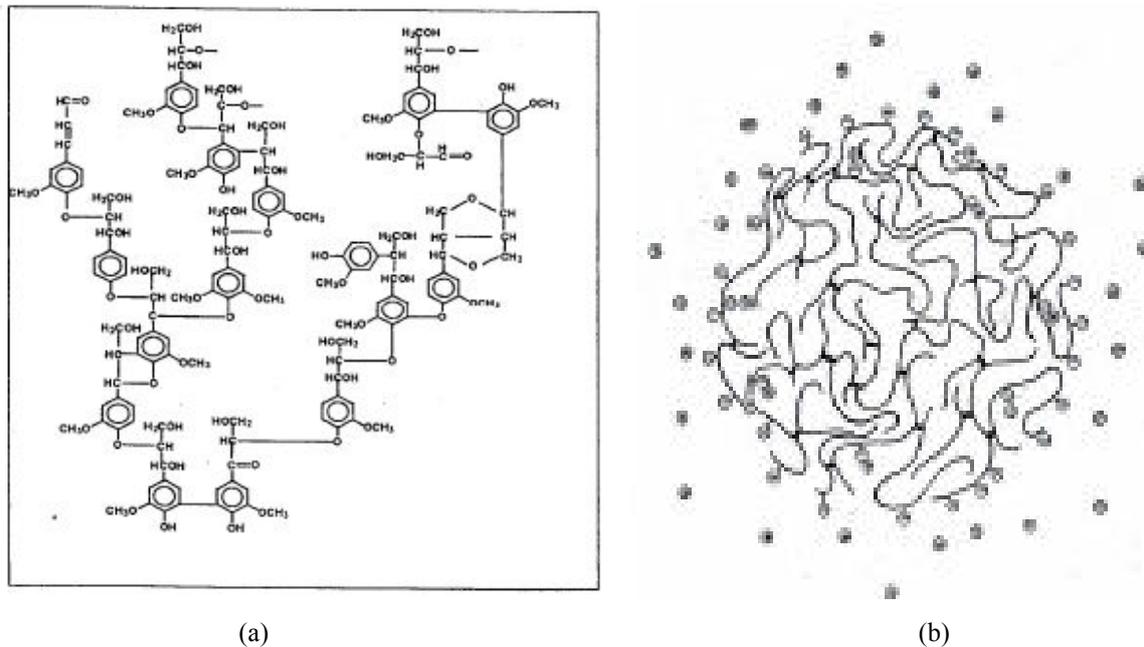
<sup>1</sup> Dosagem ótima é a dosagem a partir do qual não são perceptíveis melhorias evidentes na fluidez das pastas, podendo mesmo ocorrer retrocessos.

carboxilados e polímeros sintéticos com outros grupos funcionais, tais como os fosfonatos, os fosfatos ou os sulfatos (Ramachandran et al., 1998; Nkinamubanzi e Aïtcin, 2004).

Tendo em conta o período do seu aparecimento no mercado, os superplastificantes podem ser agrupados em 3 gerações. Assim, os lenhossulfonatos (LS) pertencem à primeira geração, os lenhossulfonatos modificados (MLS) e os polímeros sintéticos sulfonatados constituem a segunda geração, por fim, a terceira geração engloba os polímeros poliácridatos, também designados por superplastificantes da nova geração (Jolicoeur e Simard, 1998; Ramachandran, et al., 1998).

### Lenhossulfonatos

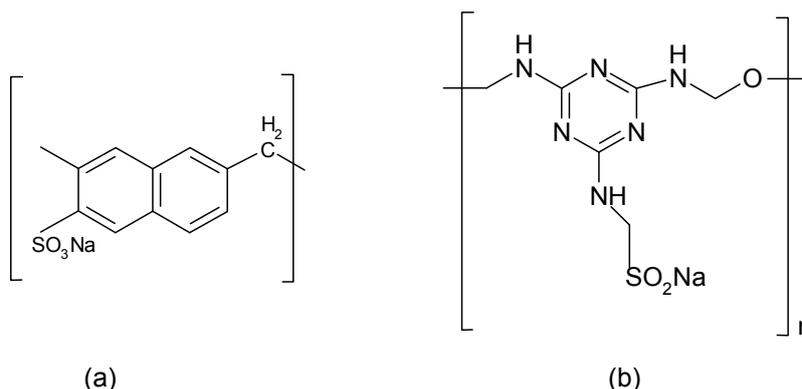
Lenhossulfonatos são macromoléculas sulfonatadas provenientes da decomposição parcial da lenhina por hidrogenosulfito de cálcio. A lenhina é sulfonatada e tornada solúvel em água. Fracionamentos para enriquecer grandes moléculas tende a aumentar a eficiência do lenhossulfonato como um dispersante do cimento em água e reduz o efeito de retardamento. O peso molecular médio de um lenhossulfonato utilizado como superplastificante para um cimento pode ser de 5000 a 10000 (Figura 16 a,b).



**Figura 16.** (a) Estrutura de um polímero de lenhina; (b) macromolécula de lenhossulfonato (Vikan, 2005).

### Polímeros sintéticos sulfonados

Estes plastificantes são polímeros sintetizados com grupos sulfonados. Os ácidos sulfônicos são neutralizados com contraíões de sódio ou de cálcio. Os SNF são feitos através da policondensação do naftaleno sulfonato com formaldeído (Figura 17a) e os SMF são feitos através da policondensação da melamina com formaldeído e com um subsequente passo de sulfonação (Figura 17b).



**Figura 17** – (a) Polímero de naftaleno sulfonato-formaldeído SNF ou PNS; (b) Polímero de melamina sulfonato- formaldeído SMF ou PMS (Ramachandran et al, 1998).

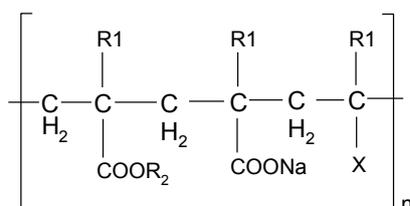
Na condensação polimérica, a razão molar do formaldeído para o naftaleno sulfonato ou para a melamina sulfonato, é determinante para o tamanho da molécula.

Estes polímeros são um pouco mais pequenos que os lenhossulfonatos, com pesos moleculares de 2350 a 4700 (n=10) para PNS e de 2800 (n=10) a 5700 (n=20) para PMS.

### Polímeros policarboxilatos

Estes plastificantes da nova geração são essencialmente cadeias poliacrílicas (PA) obtidas através da polimerização de radicais livres de diferentes monómeros de vinilo. Esta cadeia pode variar largamente na sua composição dependendo da escolha dos monómeros (

Figura 18).



**Figura 18** – Ilustração de um copolímero de poliacrilato com R<sub>1</sub> igual a H ou CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> é um poliéter (ex. óxido de polietileno) e o X é um grupo polar (ex. CN) ou iónico (ex. SO<sub>3</sub><sup>3-</sup>) ( Ramachandran, 1998).

A massa molecular destes superplastificantes pode variar largamente (ex. desde 1400 a 88000 g/mol).

Variações na natureza e nas proporções relativas dos diferentes monómeros no copolímero levam à origem de um variado grupo de produtos com propriedades físico-químicas e funcionais distintas.

Os grupos funcionais destes polímeros são ácidos fracos quando comparados com os grupos sulfonatos dos superplastificantes PMS e PNS, e como a razão entre a massa da molécula e a massa dos grupos funcionais das moléculas PC é maior do que as moléculas PNS/PMS, verifica-se que os superplastificantes do tipo PC são fracos eletrólitos. E devido a este facto, eles demonstram uma baixa atividade iónica inferior aos PNS/PMS (Ramachandran 1998, Houst 1999).

## **2.10. Interação cimento-superplastificante**

Os superplastificantes são introduzidos nas suspensões cimentícias para melhorar as propriedades reológicas (reologia é o ramo da mecânica dos fluidos que estuda as propriedades físicas que influenciam o transporte de quantidade de movimento num fluido). Eles podem influenciar fortemente a cinética e a definição das características da hidratação de sistemas cimentícios. As propriedades reológicas de uma pasta de cimento fresca são controladas por vários fatores, por exemplo, pelo grau de dispersão das partículas aquando o procedimento de mistura, tipo e quantidade de superplastificante adicionado, tipo e quantidade de produtos de hidratação, etc.

Assim de acordo com o Jolicoeur (1994), as interações cimento-superplastificantes podem ser de origem física e química. Os efeitos físicos surgem instantaneamente (ex.  $t = 0$ ) e incluem a adsorção do superplastificante por forças atrativas eletrostáticas e de Van Der Waals, forças eletrostáticas repulsivas de indução e forças repulsivas estéricas. As reações químicas ocorridas são consequência da hidratação do cimento (ex.  $t > 0$ ).

### 2.10.1. Mecanismos de ação no sistema cimento-superplastificante

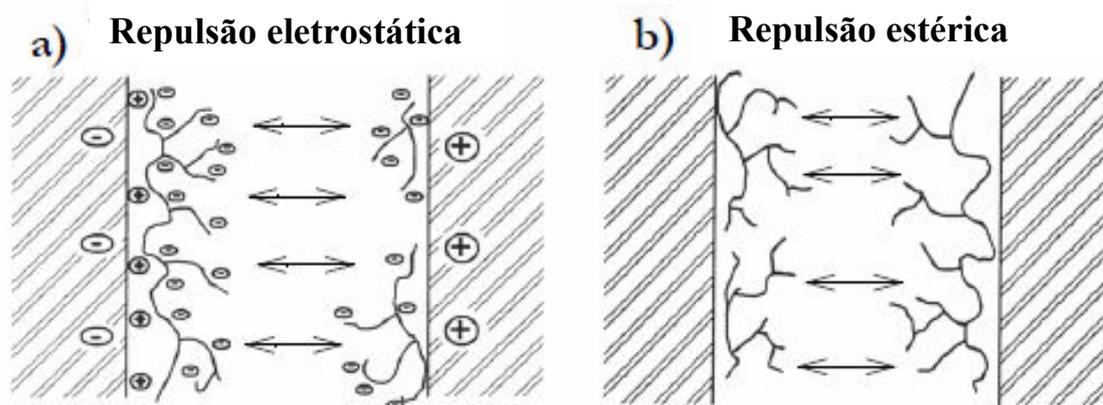
Os superplastificantes primeiramente têm de ser adsorvidos na superfície da partícula do cimento e só depois é que é feita a sua dispersão. Devido ao alto valor de pH dos sistemas cimentícios, a superfície da partícula do cimento está carregada negativamente. Isto é

consequência da hidrólise dos íons cálcio. Por espectroscopia eletrónica é possível verificar que os íons cálcio são dissolvidos à superfície do clínquer sem destruir a estrutura mineralógica. Este facto leva à formação de uma superfície rica em íons silício e alumina ( $\text{SiO}_4^{4-}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3^{3-}$ ). O potencial zeta<sup>2</sup> do cimento verificou-se ser positivo. Assim, íons positivos (ex. íons  $\text{Ca}^{2+}$ ), promovem uma camada elétrica positiva à volta das partículas. Isto faz com que os grupos hidrofílicos dos superplastificantes carregados negativamente ( $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{COO}^-$ ,  $\text{OH}$ ) se adsorvam à superfície do cimento (Mollah, 2000).

De acordo com a teoria da estabilidade coloidal de dispersões (Derjaguin, 1941 e Verwey, 1948), as forças que atuam entre o cimento e o superplastificante compreendem forças de Van Der Waals,  $F_{\text{vdW}}$ , forças eletrostáticas repulsivas,  $F_{\text{el}}$  e forças repulsivas estéricas,  $F_{\text{st}}$ , de acordo com a seguinte equação:

$$F_{\text{tot}} = F_{\text{vdW}} + F_{\text{el}} + F_{\text{st}} \quad (\text{Eq.2.15})$$

O impedimento estérico é baseado no tamanho das ramificações das moléculas adsorvidas à superfície da partícula. Assim, este tipo de força repulsiva é causado pela sobreposição dos polímeros adsorvidos. Se a distância entre os polímeros adsorvidos for duas vezes menor do que a espessura dos superplastificantes, irá então ocorrer interação estérica (Figura 19).



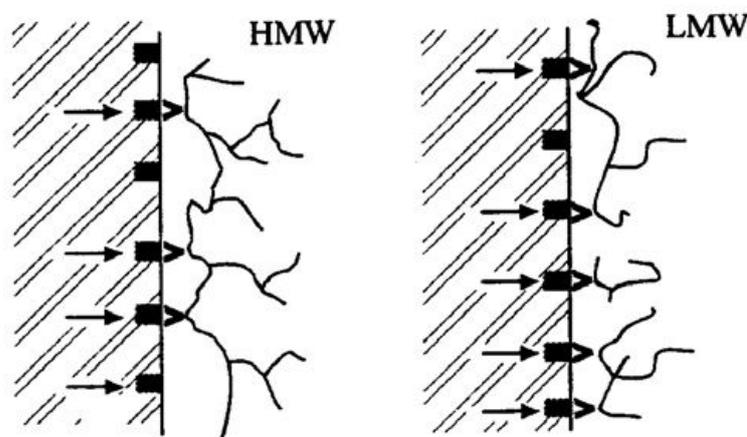
**Figura 19** – (a) Na repulsão eletrostática, as partículas são repelidas devido à mesma carga que possuem; (b) na repulsão estérica, as partículas são repelidas devido à sobreposição dos polímeros de superplastificantes (Adaptado de Ramachandran, 1998)

<sup>2</sup> Potencial Zeta é a diferença de potencial entre o meio de dispersão e a camada estacionária do fluido em contacto com a partícula dispersante.

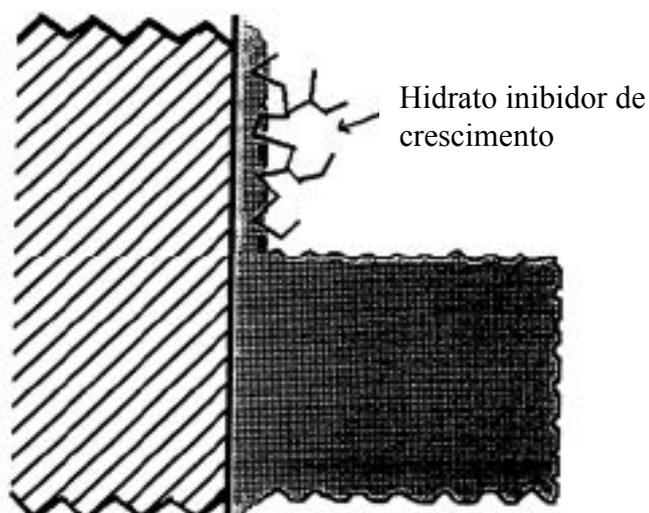
É comum referir que os lenhossulfonatos e os polímeros sintéticos sulfonatados utilizam como principal mecanismo de dispersão a repulsão eletrostática e que a nova geração de superplastificantes, os polímeros poliacrilatos, utilizam como principal mecanismo de dispersão é a repulsão estérica. Determinados cientistas (ex. Neubauer et al., 1998) sugerem que a contribuição da repulsão eletrostática poderá ser limitada em sistemas altamente iônicos como por exemplo, pastas de cimentos.

Devido ao modo de ação proposta para os superplastificantes, percebe-se que os grupos funcionais dos superplastificantes carregados negativamente como  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{COO}^-$  ou  $\text{OH}^-$  interagem com a superfície da partícula de cimento através de forças eletrostáticas. Observa-se então que a estrutura química das moléculas de superplastificante é um aspeto importante para o comportamento de adsorção. Alguns estudos mostram, que para um superplastificante do tipo PC contendo grupos iônicos carboxílicos, teria o seu poder de adsorção aumentado à medida que o número de grupos funcionais por molécula aumentasse (Uchikawa, 1997).

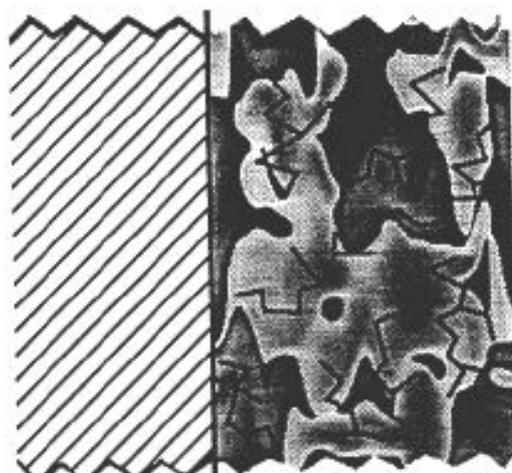
Verifica-se assim que as interações entre superplastificante e cimento podem influenciar a reologia das pastas de cimento. As moléculas de superplastificante podem por exemplo, adsorver em centros ativos e retardar a formação dos produtos de hidratação (Figura 20), podem alterar a morfologia dos produtos da reação de hidratação através da redução do seu crescimento (Figura 21) ou por intercalação desses produtos (Figura 22). Os longos nódulos de etringite podem também ficar curtos ou “atarracados” se uma molécula estranha for adsorvida seletivamente na ponta dos nódulos da etringite.



**Figura 20** – Representação esquemática da inibição dos centros ativos (Ramachandran, 1998).



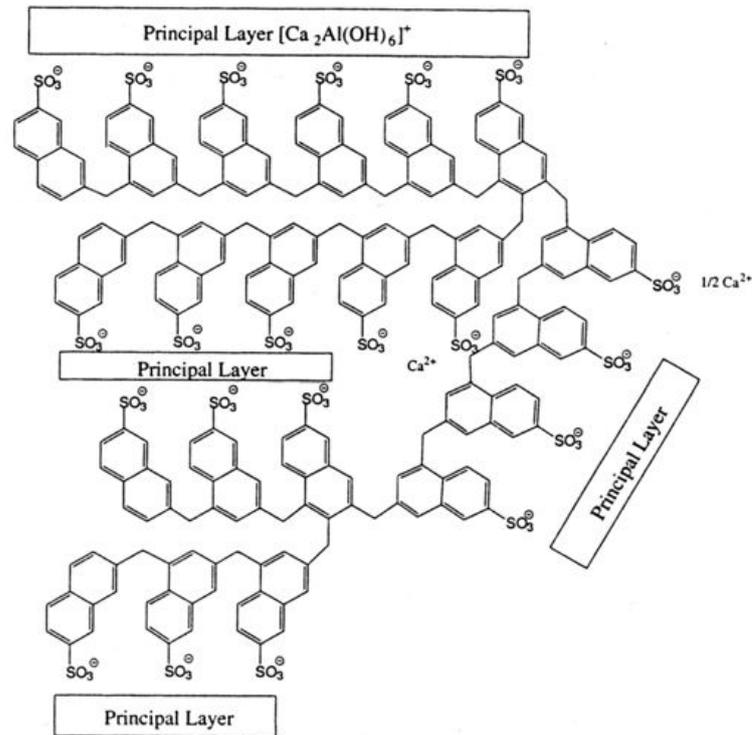
**Figura 21** - Representação esquemática da inibição de nucleação e crescimento por adsorção das moléculas dos superplastificantes (Adaptado de Ramachandran, 1998).



**Figura 22** – Intercalação da adição de adjuvante nos hidratos do cimento com alterações estruturais (Ramachandran, 1998).

### 2.10.2. Alterações na cinética de hidratação e produtos de hidratação

Apesar das moléculas de superplastificante serem demasiado grandes para se incorporarem na matriz do cristal, elas podem interagir com os hidratos por intercalação (**Figura 23**).



**Figura 23** – Intercalação das moléculas de superplastificante PNS com camadas de aluminato de cálcio (Cheung, 2011).

Para além das forças que atuam entre partículas, a morfologia dos hidratos é muito relevante para a fluidez das pastas de cimento e de argamassa. Os superplastificantes alteram o tamanho da etringite (Ramachandran, 1998). Sem superplastificante, a etringite consiste em nódulos bem definidos, fibras cristalinas alongadas com tamanho aproximado de 10  $\mu\text{m}$ . Na presença de superplastificante, os cristais são mais pequenos com um tamanho  $<10 \mu\text{m}$ , por isso se conclui que os superplastificantes são inibidores do crescimento cristalino (Ramachandran, 1998).

Em resumo ao que já foi referido anteriormente, existe diferenças de reatividade entre os componentes do clínquer apesar de não se saber qual o peso que essa reatividade tem na compatibilidade cimento-superplastificante. A composição do cimento é de extrema importância nesta temática devido às diferentes proporções de cada componente existente. A influência dos álcalis toma um papel importante nesta compatibilidade, pois existem alguns estudos na literatura que para alguns superplastificantes estudados essa influência pode ser prejudicial (Odler, 1983) e noutros casos pode ser benéfica (Jiang, 1999).

### **2.11. Reologia das pastas cimentícias**

Em argamassas e betões fluidos, a pasta de cimento pode ser considerada como a matriz da mistura. Para um melhor conhecimento da matriz torna-se necessário o estudo reológico dessa pasta, nomeadamente, a interação do cimento com os outros materiais finos, com a água e os adjuvantes. Com a variedade de cimentos existente, torna-se importante conhecer os fatores inerentes a este material que afetam o comportamento reológico das misturas que o incorporem. O estudo reológico da pasta pode compreender a avaliação da sua tensão de escoamento, da capacidade de preenchimento do material relacionado ao estado de dispersão das partículas e da viscosidade (Ferrari, 2001).

Ensaio reológicos em pastas cimentícias são efetuados para escolher de um modo apropriado o tipo e a quantidade de adjuvante que permita atingir a trabalhabilidade pretendida para o betão. A interação entre os vários materiais que compõem o betão, causam em grande escala variações na trabalhabilidade, que depende do tipo e da proporção dos materiais utilizados. Identificar as propriedades que determinam a trabalhabilidade de um betão, testando-o, não é um procedimento prático. Ensaio ao betão requerem grandes quantidades de material e muito tempo despendido, no que se torna economicamente dispendioso. Assim, para prever a trabalhabilidade de um betão, têm de se adotar técnicas expeditas e fáceis de aplicar em laboratório.

As pastas de cimentos possuem um comportamento muito complexo no estado fresco, pois neste estado ocorrem fenómenos de ordem física e química que variam ao longo do tempo. O instante em que a pasta começa a perder a sua plasticidade corresponde ao início de presa, e quando deixa de ser deformável, transformando-se numa massa rígida, é o fim da presa e o início do endurecimento. Alguns dos fatores mais importantes que afetam a reologia das pastas de cimento são os seguintes (Vikan, 2009):

Razão água/sólidos;

- Composição química do cimento;
- Reatividade química da adição;
- Distribuição granulométrica, densidade, textura superficial e forma geométrica de pó (cimento e fíler);
- Propriedades das adições químicas;
- Tempo de hidratação;

- Temperatura e humidade do local onde as pastas são preparadas e testadas;
- Condições iniciais da mistura, como o procedimento da mistura, duração, velocidade e capacidade da misturadora.

Destaque-se dos fatores acima indicados que os mais importantes referenciados na bibliografia são a razão água/sólidos e a superfície específica. Mas estudos realizados em pastas de cimento de composição química diferente indicaram que estes fatores têm um efeito menor sobre a reologia do que a razão A/C e/ou a finura do cimento (Banfill e Saunders, 1981; Collepardi, 1971).

#### 2.11.1. Aspetos teóricos

A reologia é definida como sendo “a ciência da deformação e escoamento da matéria”. Os fluidos são caracterizados pelas suas curvas de fluxo, resultantes da relação entre a tensão de corte ( $\tau$ ) e a velocidade de corte ( $\gamma'$ ). O modelo mais simples é o do comportamento de um fluido Newtoniano, em que existe uma correlação linear entre a tensão de corte e a velocidade de corte. A tensão de corte  $\tau$  de um fluido pode ser apresentada do seguinte modo:

$$\tau = \eta\gamma' \quad (\text{Eq.2.16})$$

Em que:

$\tau$  – Tensão de corte ( $\tau = F/A$ ) (Pa);

$\eta$  – Coeficiente de viscosidade (Pa.s);

$\gamma'$  – Velocidade de corte ( $\gamma' = dv/dy$ ) ( $s^{-1}$ );

F - Força de corte aplicada (N);

A – Área do plano paralelo à força ( $m^2$ ).

A equação anterior é denominada por Lei de Newton para a viscosidade, e evidencia que se a um líquido com fluxo laminar lhe for aplicada uma força de corte F, então é lhe induzido um gradiente de velocidade ao sistema. O fator de proporcionalidade entre a força por unidade de área, F/A, e o gradiente de velocidade é designado por viscosidade.

Um fluido que satisfaça esta equação é chamado de Newtoniano e é caracterizado por um só parâmetro (a viscosidade) (Macosko, 1994).

Um simples ponto é necessário para determinar o comportamento do fluxo. Contudo, a maioria dos fluidos não se comportam como fluidos Newtonianos, pois é necessário mais do que um ponto para descrever o comportamento do seu fluido. As pastas cimentícias, de argamassas e betão podem ser descritas como sendo suspensões viscoplásticas. Isto quer dizer que abaixo de um valor crítico de tensão de corte o material comporta-se como um sólido mas flui como um líquido viscoso quando essa tensão é excedida ( $\tau > \tau_0$ ) (Hackley, 2001). O modelo mais simples para este comportamento é o modelo linear de Bingham:

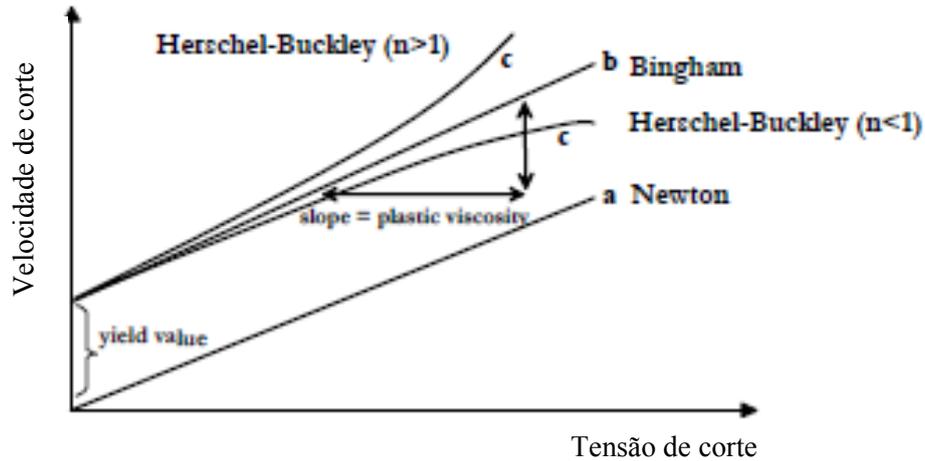
$$\tau = \tau_0 + \mu\gamma' \quad (\text{Eq.2.17})$$

Em que:

- $\tau$  – Tensão de corte (Pa);
- $\tau_0$  – Tensão de cedência (Pa);
- $\gamma'$  – Velocidade de corte ( $s^{-1}$ );
- $\mu$  – Viscosidade plástica (Pa.s).

A viscosidade plástica tem as mesmas dimensões que o coeficiente de viscosidade  $\eta$ , e é o declive da reta deste modelo. Em muitos casos, o comportamento das pastas cimentícias pode ser descrito por esta fórmula. A tensão de cedência é uma medida da força necessária para dar início ao movimento do betão (“resistência ao fluxo”), enquanto a viscosidade plástica é uma medida da resistência do betão contra o aumento da rapidez do movimento.

Contudo existem outros modelos que contemplam comportamentos não lineares. A Figura 24 descreve os dois modelos lineares anteriormente apresentados e o modelo de Herschel-Buckley como exemplo de um modelo não-linear.



**Figura 24** – Diferentes tipos de fluxos: a) modelo Newton, b) modelo de Bingham, c) modelo não-linear de Herschel-Buckley (Griesser, 2002).

O Quadro 4 apresenta em resumo os modelos existentes que relacionam a tensão de corte e o gradiente de velocidade (Ferraris, 1999).

**Quadro 4** – Modelos que descrevem comportamentos de fluxo (Ferraris, 1999).

Nome do Modelo	Equação
Newton	$\tau = \eta\gamma'$
Bingham	$\tau = \tau_0 + \mu\gamma'$
Herschel e Bulkley	$\tau = \tau_0 + k\gamma'^n$
Lei da potência	$\tau = A\gamma'^n$ n=1: fluido Newtoniano; n>1: fluido dilatante; n<1: fluido pseudo-plástico.
Von Berg e Oswald-de-Waele	$\tau = \tau_0 + B \sinh^{-1}(\gamma'/C)$
Eyring	$\tau = a\gamma' + B \sinh^{-1}(\gamma'/C)$
Robertson-Stiff	$\tau = a(\gamma' + C)^b$
Atzeni, Massida e Sanna	$\gamma' = \alpha\tau^2 + \beta\tau + \delta$

$\tau$  - tensão de corte;  $\tau_0$  - tensão de cedência; A, a, B, b, C, k, n,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  - constantes;  $\eta$  - viscosidade;  $\gamma'$  - gradiente de velocidade.

### 2.11.2. Métodos de ensaio para avaliar a trabalhabilidade das misturas cimentícias

A trabalhabilidade é a propriedade do betão fresco ou argamassa que determina a facilidade e em parte a homogeneidade, com que pode ser misturado, aplicado e obtido. O transporte, a bombagem, a colocação, o modo de fluir, a segregação, a estabilidade e ter uma boa consistência, são fatores a ter em conta quando se fala na trabalhabilidade de um betão. A trabalhabilidade da mistura do betão é afetada pela proporção dos seus componentes da mistura (cimento, agregados, água), pelas propriedades químicas e físicas do cimento, pelas propriedades físicas dos agregados (tamanho das partículas, forma, adsorção de água, textura da superfície), pela presença, quantidade e modo de introdução dos adjuvantes e do tempo de hidratação.

Existem vários métodos de ensaio para avaliar a trabalhabilidade dos betões, argamassas e pastas. Estes métodos podem ser divididos em dois grupos consoante permitam ou não a avaliação direta dos parâmetros reológicos intrínsecos. Para esta avaliação reológica da trabalhabilidade é necessário ter em conta dois parâmetros: a viscosidade e a tensão de cedência.

Como exemplo de ensaios para testar a trabalhabilidade tem-se o seguinte (Ferrari, 1999):

- Ensaio de espalhamento;
- Ensaio de abaixamento;
- Vêbê;
- Cone de fluidez (cone de Marsh);
- Ensaio de penetração (ex. aparelho de Vicat);
- Ensaio “K-slump”;
- Maniabilímetro;
- Tubo viscosímetro;
- Capacidade de preenchimento;
- Aparelho de Orimet.

Como já foi dito anteriormente, o objeto de estudo deste trabalho foram as pastas cimentícias e não o betão, devido à sua menor complexidade. Tendo em conta os conceitos reológicos anteriores, foram realizados ensaios de espalhamento, escoamento, exsudação e

análise das soluções aquosas dos poros das pastas cimentícias, para estudar o comportamento da trabalhabilidade e avaliar a compatibilidade cimento-superplastificante. O espalhamento é um bom avaliador da tensão da cedência e permite igualmente aferir o potencial de segregação da mistura analisada. O escoamento é utilizado como uma medida da viscosidade do material. Tempos mais prolongados correspondem a maiores viscosidades.

## **2.12. Composição da fase aquosa das pastas cimentícias**

A fase aquosa da pasta de cimento, também denominada por água do poro ou fluido do poro, é o meio no qual se dá a hidratação progressiva do cimento e as reações envolvendo os compostos hidratados e os agentes do meio externo. Inúmeras pesquisas foram realizadas sobre estas soluções com o objetivo de melhor detalhar as reações químicas ocorridas nos primeiros minutos e nas primeiras horas de hidratação do cimento.

As pesquisas realizadas até ao momento demonstraram que, além do melhor conhecimento da hidratação, o estudo da fase aquosa das pastas de cimento, revelou-se útil em vários tipos de investigações tais como reação álcali-agregado, durabilidade do betão em contato com águas e gases agressivos, passivação do aço e corrosão de armadura de betão armado e na hidratação e endurecimento do cimento em presença de adições e aditivos.

A solução aquosa extraída é uma solução de iões cuja composição depende do cimento, da quantidade de água de amassadura, do grau de hidratação do cimento, aditivos (superplastificantes, por exemplo) e da interação com o meio externo.

Ao longo da hidratação do cimento Portland formam-se inúmeras espécies químicas na água do poro: iões simples, complexos e espécies neutras. A água do poro de pastas de cimento Portland com idade inferior a 1 dia, foi objeto de estudo para diversos investigadores (Taylor, 1997). Tais investigações demonstram que nas primeiras 2 horas de hidratação as concentrações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  são relativamente elevadas. Entre 2 e 12 horas a concentração desses iões altera-se muito pouco, indicando um equilíbrio entre a dissolução contínua das fases anidras e a precipitação de compostos hidratados. Entre 12 e 16 horas observa-se um rápido decréscimo nas concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  correspondente à precipitação e crescimento dos cristais de etringite. A partir daí, até à completa reação de hidratação do cimento, a solução é composta basicamente por iões alcalinos e hidroxilo (Oliveira, 2000).

São várias as formas de obtenção ou simulação da composição da água do poro, e são igualmente diversos os métodos de medida e a análise dos seus constituintes. O método aplicado foi por filtração sob vácuo e será descrito no capítulo 3.2.6.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

Neste capítulo são apresentados os materiais e as metodologias aplicadas na sua caracterização e no estudo das pastas ensaiadas. A atividade experimental teve a seguinte programação:

1. Seleção e caracterização dos materiais a utilizar;
2. Determinação do ponto de saturação para cada superplastificante e com cada cimento;
3. Com a determinação do ponto de saturação efetuaram-se ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação para verificar a compatibilidade e robustez das misturas;
4. Obtenção da fase aquosa e sua análise química;
5. Dopagens das pastas e análise química;
6. Dopagens das pastas e ensaios de escoamento e espalhamento.

O trabalho experimental foi realizado no Núcleo de Betões (NB) do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC).

#### **3.1. Materiais utilizados**

##### **3.1.1. Cimentos**

Nesta dissertação foram estudados e investigados três tipos de cimento com características químicas e físicas de algum modo distintas: dois cimentos Portland CEM I 42,5R de diferentes produtores nacionais (C e S) e um CEM I 52,5R (produtor C). Estes cimentos estão referenciados nesta dissertação como sendo respetivamente os cimentos CC1, CS1 e CC2.

Estes cimentos foram escolhidos de modo a avaliar apenas o efeito do tipo de clínquer e da finura. Os cimentos Portland correntes, são constituídos em pelo menos 95% por clínquer e dependendo do tipo e da origem das matérias-primas extraídas, e do modo de fabrico do cimento, teremos composições de cimento diferentes. Assim, foram utilizados dois cimentos CEM I provenientes de fábricas e produtores distintos. Optou-se pela classe de resistência 42,5 R, por ser aquela com maior utilização em Portugal e a 52,5R para avaliação do efeito da finura. A utilização de CEM I e não de cimentos compostos deve-se com a necessidade de evitar a variação simultânea de diferentes fatores com possível influência nos resultados dos ensaios efetuados, situação que seria mais difícil controlar num cimento composto.

### 3.1.1.1. Metodologia para a caracterização química

A sua caracterização química foi realizada de acordo com a norma europeia (versão Portuguesa) NP EN 196-2 (2006), que descreve os procedimentos a efetuar para os ensaios químicos do cimento. No Quadro 5, encontram-se apresentadas as secções da norma utilizadas para cada ensaio.

**Quadro 5** – Secções da norma NP EN 196-2 para os ensaios químicos

Determinações	Secções da norma
Perda ao Fogo (%)	7
Resíduo Insolúvel, RI (%)	9
Óxido de silício, SiO <sub>2</sub> (%)	13.5, 13.6
Óxido de alumínio, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	13.11
Óxido de ferro, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	13.10
Óxido de cálcio, CaO (%)	13.12
Óxido de magnésio, MgO (%)	13.13
Sulfatos, SO <sub>3</sub> (%)	8
Óxido de potássio, K <sub>2</sub> O (%)	17.4.1
Óxido de sódio, Na <sub>2</sub> O (%)	17.4.1
Cloretos, Cl <sup>-</sup> (%)	14
Óxido de sódio equivalente, Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> (%)	17.4.1

Para a determinação do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), foram realizadas perdas ao fogo a  $500^\circ\text{C}$  e a  $850^\circ\text{C}$ . A diferença de perdas entre estas duas temperaturas dá-nos o valor de dióxido de carbono.

No caso dos compostos minoritários, os óxidos de estrôncio, manganês, titânio e fósforo ( $\text{SrO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), foram analisados por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). O equipamento utilizado era da marca Jobin Jvon e modelo 24 Sequencial.

ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*), é uma técnica de análise química instrumental que utiliza como fonte de excitação a queima de etileno em argônio formando plasma à alta temperatura ( $7.000 - 10.000 \text{ K}$ ) para produzir, numa amostra introduzida sob forma de neblina no centro do plasma, átomos excitados que emitem radiação em comprimentos de onda na faixa de  $125$  a  $950 \text{ nm}$ , característicos dos elementos nela presentes (Figura 25).



**Figura 25** – Espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES).

As radiações emitidas pelos elementos (após conveniente separação de seus comprimentos de onda por sistemas óticos) possuem uma determinada intensidade consoante a sua quantidade presente na amostra. Essas intensidades são medidas por meios de detetores de radiação específicos e correlacionadas às concentrações correspondentes através de curvas de calibração obtidas pela medição prévia de padrões de referência certificados (*CRM-certificate reference material*) de concentrações conhecidas (Manning, 1997).

É de salientar que a monitorização dos níveis de concentração de determinados compostos minoritários do cimento tais como fósforo, manganês, estrôncio e titânio é de fundamental

importância. O titânio e outros componentes não voláteis do cimento atuam decisivamente no processo de cozimento. Variações na concentração de titânio podem modificar a tensão superficial, o tamanho dos grãos, o rendimento e a resistência do cimento (Franco, 2001).

Grandes quantidades de manganês possibilitam a formação de uma grande quantidade de cristais de alite que por sua vez se tornam prejudiciais na resistência à compressão.

O fósforo influencia na formação do  $C_2S$ , melhorando as propriedades hidráulicas do cimento, como por exemplo, aumentos no tempo de presa. Quando existe este composto em grande quantidade, a formação do  $C_2S$  estabiliza e a conversão do  $C_3S$  é inibida.

O estrôncio a uma determinada quantidade de clínquer formado no cimento (0,01-0,21%), ou seja, quando a formação do  $C_2S$  se mantém estável não apresenta quaisquer problemas na qualidade e fabrico do cimento. Mas se existir em grandes quantidades podem influenciar nos fenômenos de redução da cal livre (óxido de cálcio que não reagiu no processo de clinquerização).

Como foi referido anteriormente, estes elementos em grandes quantidades afetam os processos de hidratação do cimento. Assim se justifica a determinação dos seus teores.

### *3.1.1.2. Metodologia para a caracterização mineralógica por difração de raio X*

Com vista a determinar o tipo de  $C_3A$  e a presença de compostos sulfatados presentes nos vários cimentos, foi realizada nas amostras de cimento uma análise mineralógica por difractometria de raios X. Esta análise baseia-se na propriedade dos raios X, radiações de comprimento de onda da ordem de grandeza das distâncias interatómicas, poderem ser difratados pelos cristais, segundo orientações bem definidas. Esta técnica permite a identificação dos compostos cristalinos presentes num material em pó.

Foram efetuados os registos difratométricos de raios X (difratogramas) das amostras, moídas até granulometria  $<106 \mu m$  e secas a  $40^\circ C$ , utilizando a radiação  $K\alpha$  do cobalto produzida por uma unidade de difração de raios X, nas seguintes condições de ensaio: varrimento entre  $3$  e  $74^\circ 2\theta$ , velocidade de varrimento de  $0,05^\circ 2\theta/s$ , tensão e corrente de filamento, respetivamente de  $35kV$  e  $45mA$ .

### 3.1.1.3. Metodologia para a caracterização física

Na caracterização física foram realizados alguns ensaios para evidenciar algumas diferenças estruturais nos cimentos analisados. Os ensaios realizados foram a consistência normal, expansibilidade, tempos de presa, massa volúmica e superfície específica.

Para a determinação da consistência normal, tempos de presa e expansibilidade foi utilizada a norma Portuguesa NP EN 196-3:2005+A1 2009.

A **consistência normal** é uma grandeza que caracteriza a quantidade mínima de água necessária para ser absorvida na superfície de todas as partículas de cimento.

Cabe realçar que facilmente se confunde consistência com trabalhabilidade. O termo consistência está relacionado a características inerentes ao próprio betão que condicionam a mobilidade da massa enquanto que a trabalhabilidade é a propriedade do betão fresco ou argamassa, que determina a facilidade e em parte a homogeneidade, com que pode ser misturado, aplicado e obtido. Conforme se modifica o grau de humidade que determina a consistência, assim se alteram as suas características de plasticidade, permitindo a maior ou menor deformação do betão.

Por este facto, este é o primeiro parâmetro a determinar. Na Figura 26 ilustra-se a utilização do aparelho de Vicat para a determinação do teor de água correspondente à consistência normal do cimento. A água necessária para uma tal pasta é determinada por sucessivos ensaios de penetração em pastas com quantidades de água diferentes.



Figura 26 – Ensaio para a determinação da consistência normal do cimento.

De seguida, é determinado o grau de **expansibilidade** do cimento. Este ensaio é determinado observando a expansão volúmica de uma pasta de cimento de consistência normal, indicada pelo deslocamento relativo de duas agulhas. A figura 27 ilustra a utilização de um molde de Le Châtelier para a determinação da expansibilidade do cimento.



**Figura 27** – Ensaio de expansibilidade.

Como já foi anteriormente referido, a **presa** corresponde à perda progressiva da consistência pastosa da mistura de cimento com água. A pasta de consistência normal tem uma resistência especificada à penetração de uma sonda normalizada. Assim sendo, o tempo de presa é determinado observando a penetração de uma agulha numa pasta de cimento de consistência normal até ao momento que atinge um valor especificado. A figura 28 ilustra o banho e os moldes utilizados para a determinação dos tempos de presa.



**Figura 28** – Ensaio para determinação dos tempos de presa.

A **massa volúmica** (também designada por densidade ou massa volumétrica) de um corpo define-se como o quociente entre a massa e o volume desse corpo. Desta forma pode-se dizer que a densidade mede o grau de concentração de massa em determinado volume. A determinação da massa volúmica do cimento foi realizada segundo a especificação LNEC, E-64 (1979). Na Figura 29 ilustra-se um voluminímetro designado por “densímetro de Le Châtelier”, utilizado na determinação da massa volúmica de um cimento.



**Figura 29** – Determinação da massa volúmica do cimento

Para a determinação da **superfície específica** ou método de permeabilidade ao ar (Método Blaine), foi utilizada a norma Portuguesa NP EN 196-6 (2010). Este método dá-nos a finura do cimento que é determinada em termos de superfície específica observando o tempo que leva uma dada quantidade de ar a atravessar uma camada compactada de cimento com dimensões e porosidade. Em condições normalizadas, a superfície específica do cimento é proporcional à raiz de  $t$  onde  $t$  é o tempo de escoamento de uma dada quantidade de ar através da camada compactada de cimento. O número e a distribuição das dimensões dos poros individuais da camada de cimento são determinados pela distribuição das dimensões das partículas de cimento, que determinam também a passagem do ar.

A Figura 30 apresenta o esquema utilizado para a determinação da superfície específica.



**Figura 30** – Equipamento para determinação da superfície específica.

### 3.1.2. Superplastificantes

Para este trabalho foram utilizados três superplastificantes de características diferentes e de dois produtores distintos. Utilizou-se um poli(naftalenossulfonato), PNS e dois poli(étercarboxilato), PC.

Os superplastificantes PCs de produtores diferentes serão designados por superplastificante  $SP_G$  e superplastificante  $SP_A$  e o PC será designado por superplastificante  $SP_R$ .

De seguida serão apresentadas as principais características para cada um dos superplastificantes estudados (Coelho, 2012). É também importante de referir que devido a problemas de intercalação, coprecipitação ou micelização, compararam-se as compatibilidades não com o mesmo teor de superplastificante mas sim com soluções saturadas destes, tendo como base as fichas de produto. As dosagens ótimas forneceram indicações apenas dos teores de partida para a obtenção dos teores de saturação a utilizar no estudo.

#### 3.1.2.1. *Superplastificante $SP_G$*

De acordo com a ficha técnica do fabricante, este é um superplastificante de nova geração (PC), com um mecanismo de libertação gradual proporcionado pelas cadeias de éter carboxílico, indicado para a utilização no betão pronto para alta trabalhabilidade. É recomendado para locais com clima de verão. A dosagem ótima recomendada pelo fabricante é de 1,0 a 1,6 % da massa de cimento (ficha do produto). No Quadro 6

apresentam-se os documentos normativos utilizados na caracterização dos superplastificantes e no quadro 7 são apresentadas as principais características do superplastificante SP<sub>G</sub> (Coelho, 2012).

**Quadro 6** – Documentos normativos na caracterização dos superplastificantes.

Determinações	Documentos normativos
pH	ISO 4316
Condutividade (μS/cm)	MI
Teor de resíduo seco (%)	NP EN 480-8: 1998
Cloretos solúveis em água, Cl (%)	MI 112-2003
Álcalis (Na <sub>2</sub> O equivalente) (%)	NP EN 480-12: 2001
Na <sup>+</sup> (%)	NP EN 480-12: 2001
K <sup>+</sup> (%)	NP EN 480-12: 2001
Massa volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	MI 107-2004
Sulfatos, SO <sub>3</sub> (%)	MI

**Quadro 7** – Principais características do superplastificante SP<sub>G</sub>.

Determinações	Resultados
pH	6,46
Condutividade (μS/cm)	6 100
Teor de resíduo seco (%)	20,23
Cloretos solúveis em água, Cl (%)	< 0,01
Álcalis (Na <sub>2</sub> O equivalente) (%)	0,35
Na <sup>+</sup> (%)	0,26
K <sup>+</sup> (%)	nd
Massa volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	1,05
Sulfatos, SO <sub>3</sub> (%)	0,17

nd – não detetado

É importante de referir que os sulfatos foram determinados por Cromatografia Iónica (esta técnica será referida com mais detalhe no capítulo 3.2.6.2).

### 3.1.2.2. *Superplastificante SP<sub>A</sub>*

É um superplastificante de nova geração, um poli(étercarboxilato) indicado para a utilização no betão autocompactável para alta trabalhabilidade (PC). A dosagem ótima recomendada pelo fabricante é de 0,2 a 3,0% da massa de cimento (ficha do produto). No Quadro 8 são apresentadas as principais características do superplastificante SP<sub>A</sub>.

**Quadro 8** – Principais características do superplastificante SP<sub>A</sub>.

Determinações	Resultados
pH	6,00
Condutividade (µS/cm)	2 800
Teor de resíduo seco (%)	21,80
Cloretos solúveis em água, Cl (%)	< 0,01
Álcalis (Na <sub>2</sub> O equivalente) (%)	0,23
Na <sup>+</sup> (%)	0,17
K <sup>+</sup> (%)	0,001
Massa volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	1,04
Sulfatos, SO <sub>3</sub> (%)	0,14

### 3.1.2.3. *Superplastificante SP<sub>R</sub>*

É um superplastificante de nova geração, líquido, de base química polimérica (poli(naftalenossulfonato) PNS) indicado para confecionar betões reoplásticos com baixa perda de trabalhabilidade. O betão rheoplástico é um betão fluido com abaixamento (slump) mínimo de 200 mm, flui com facilidade, mas sem segregação, tendo a mesma relação A/C de um betão seco, de 20 a 30 mm de abaixamento, sem adjuvante.

A dosagem ótima recomendada pelo fabricante é de 0,9 a 1,4% da massa de cimento (ficha de produto). No Quadro 9 são apresentadas as principais características do superplastificante SP<sub>R</sub>.

**Quadro 9** – Principais características do superplastificante SP<sub>R</sub>.

Determinações	Resultados
pH	6,23
Condutividade (μS/cm)	16 430
Teor de resíduo seco (%)	36,06
Cloretos solúveis em água, Cl (%)	0,01
Álcalis (Na <sub>2</sub> O equivalente) (%)	0,69
Na <sup>+</sup> (%)	0,512
K <sup>+</sup> (%)	0,0072
Massa volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	1,178
Sulfatos, SO <sub>3</sub> (%)	4,5

### 3.1.3. Agentes dopantes

Para verificar e determinar qual o efeito do teor, quantidade e tipo de álcalis na interação cimento-superplastificante, foram feitas dopagens das pastas com diferentes reagentes de modo a contribuírem com o álcali desejado para o estudo. Foram feitas dopagens com algumas percentagens e utilizaram-se soluções para estudar a influência do sódio, potássio e sulfatos. Utilizou-se neste estudo hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Inicialmente, pensou-se também realizar dopagens com sulfato de potássio (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) mas não foi possível visto que este reagente possui uma baixa solubilidade em água (11,1g/100 ml a 20°C) o que impossibilitava a realização de dopagens a diferentes percentagens.

#### 3.1.3.1. *Hidróxido de sódio, NaOH*

O reagente NaOH apresenta-se sólido sob a forma de lentilhas (Marca: Merck, lote: 9C223309G, fabricante: VWR), e pertence ao grupo dos produtos corrosivos. É incolor e inodoro.

Foram feitas dopagens para análise química com 1,62 mmol/L de NaOH e nas dopagens para análise física (escoamento e espalhamento) com 0,22 e 0,43 % em massa.

No Quadro 10, apresentam-se as principais características físicas e químicas do reagente, apresentadas na ficha de dados de segurança do fabricante.

**Quadro 10** – Dados físico-químicos NaOH (VWR, 2011).

Propriedades	NaOH
Massa Molar (g/mol)	40
pH (20°C)	14
Ponto de fusão (°C)	323
Ponto de ebulição (°C)	1390
Densidade a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	2,13
Hidrossolubilidade a 20°C (g/l)	1090

### 3.1.3.2. Hidróxido de potássio, KOH

O reagente KOH apresenta-se sólido sob a forma de pó, e pertence ao grupo dos produtos corrosivos (Marca: Merck, lote: T649582KN, fabricante: VWR). É incolor e inodoro.

Foram feitas dopagens para análise química com 0,85 mmol/L % e 1,71 mmol/L de NaOH e nas dopagens para análise física (escoamento e espalhamento) com 0,22 e 0,43 %.

No Quadro 11, apresentam-se as principais características físicas e químicas do reagente, apresentadas na ficha de dados de segurança do fabricante.

**Quadro 11** – Dados físico-químicos KOH (VWR, 2011).

Propriedades	KOH
Massa Molar (g/mol)	56,11
pH (20°C)	14
Ponto de fusão (°C)	360
Ponto de ebulição (°C)	1320
Densidade a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	2,04
Hidrossolubilidade a 20°C (g/l)	1130

### 3.1.3.3. Sulfato de sódio, $Na_2SO_4$

O reagente  $Na_2SO_4$  apresenta-se sólido sob a forma de pó (Marca: Merck, lote: TA236549, fabricante: VWR), e pertence ao grupo dos produtos não perigosos corrosivos. É incolor e inodoro.

Foram feitas dopagens para análise física (escoamento e espalhamento) com 0,18, 0,37, 0,92 e 1,85 %.

Na Quadro 12, apresentam-se as principais características físicas e químicas do reagente, apresentadas na ficha de dados de segurança do produtor.

**Quadro 12** – Dados físico-químicos  $Na_2SO_4$  (VWR, 2011).

Propriedades	$Na_2SO_4$
Massa Molar (g/mol)	142,04
Ponto de fusão/congelação (°C)	888
Ponto de ebulição (°C)	1429
Densidade a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	2,70
Hidrossolubilidade a 20°C (g/l)	200

### 3.1.4. Água

Á água utilizada provinha da rede pública e foi destilada num equipamento de purificação de água ELGA PURELAB Option. Esta água de acordo com a NP EN 1008 (2003) é considerada apta para o fabrico de betão. Assim, não foi caracterizada por não se considerar relevante a contribuição das características da água utilizada para este trabalho.

## 3.2. Procedimentos e métodos de ensaio

Para além da caracterização dos materiais que foi referida no capítulo 3.1., foram estudadas as pastas de cimento com e sem adição de superplastificante e ainda foram realizadas dopagens para se perceber a influência dos álcalis e dos sulfatos, na interação cimento-

superplastificante. A razão A/C utilizada na obtenção das pastas foi de 0,4. Este valor foi o escolhido por ser próximo da média empregue comumente no fabrico de betões.

Neste capítulo descreve-se o modo como se procedeu à obtenção das pastas, dos pontos de saturação dos adjuvantes, da parte solúvel das pastas e das dopagens realizadas.

A nível físico foram feitos ensaios de escoamento, exsudação e espalhamento e a nível químico, foram feitas análises ao teor de álcalis solúveis ( $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ), teor de  $\text{SO}_3$ , pH e condutividade. Os tempos para ensaio das pastas foram escolhidos tendo em conta as reações de hidratação do cimento. O tempo de 30 minutos foi selecionado por este período de tempo ser o considerado mais próximo daquele que correntemente ocorre em obra entre o fabrico do betão e os ensaios de controlo da trabalhabilidade.

De acordo com o descrito no capítulo sobre reologia, os ensaios físicos escolhidos (espalhamento, escoamento e exsudação) eram os mais adequados para descrever de um modo simples e rápido, o comportamento reológico das pastas cimentícias com superplastificantes. Estes ensaios foram efetuados porque envolviam equipamentos simples, são de fácil execução, permitiam distinguir materiais finos com propriedades físicas distintas, determinar a dosagem de saturação dos superplastificantes e comparar diferentes superplastificantes, para um dado intervalo de velocidades de corte. São ensaios representativos dos fenómenos que ocorrem e afetam a reologia das pastas.

### 3.2.1. Amassadura

As amassaduras das pastas foram realizadas em misturadoras do tipo prescrito na NP EN 196-1 (2006) que consiste essencialmente numa panela, recipiente em aço inoxidável com uma capacidade total de cerca de 5 l, e por uma pá misturadora acionada por um motor elétrico.

A pá misturadora roda sobre si mesma, acompanhada de um movimento planetário em torno do eixo do recipiente. Os dois sentidos de rotação são opostos. As velocidades de rotação são as definidas no Quadro 2 da NP EN 196-1:2006. Na Figura 31 ilustra-se a misturadora automática utilizada nas amassaduras das pastas.



**Figura 31** – Misturadora automática utilizada nas amassaduras.

As amassaduras foram efetuadas do seguinte modo:

1. Medir a temperatura da água;
2. Colocar o cimento na panela;
3. Colocar cerca de 4/5 da água na panela e iniciar a contagem do tempo;
4. Misturar a velocidade lenta durante 1 min e 30 s;
5. Retirar a panela, e misturar manualmente durante 1 min e 30 s, raspando o material depositado nas paredes da panela e na pá misturadora;
6. Juntar a restante água e o superplastificante;
7. Reposicionar a panela e misturar a velocidade lenta durante 1 min;
8. Passar a misturar a velocidade rápida durante 1 min;
9. Retirar a panela, e misturar manualmente durante 1 min, raspando o depositado nas paredes da panela e na pá misturadora;
10. Reposicionar a panela e misturar a velocidade rápida durante 30 s.

No caso das dopagens, o reagente foi adicionado de início à quantidade de água a amassar, e depois o procedimento a seguir é exatamente igual ao descrito anteriormente.

Considera-se como início da amassadura o instante em que a água entra em contacto com o cimento (Vieira 2010).

Nos tempos de espera entre ensaios de escoamento, exsudação e espalhamento de 10, 30 e 60 min, foi colocado um pano húmido por cima do balde, como o ilustrado na Figura 32.



**Figura 32** – Balde da misturadora a aguardar os ensaios físicos.

### 3.2.2. Curvas de saturação dos superplastificantes

A dosagem de superplastificante a utilizar nas pastas foi escolhida tendo como base o seu ponto de saturação. Para determinar este ponto de saturação partiu-se inicialmente da informação relativa à dosagem recomendada na ficha de produto de cada superplastificante (Quadro 13). Além desta gama de dosagem recomendada foram aplicadas algumas outras percentagens. Foram feitas várias pastas e terminado o tempo de amassadura, procedeu-se ao ensaio de escoamento.

**Quadro 13** – Dosagens recomendadas pelos fabricantes de acordo com ficha de produto.

Dosagem	SP <sub>G</sub>	SP <sub>A</sub>	SP <sub>R</sub>
% relativa à massa do cimento	1,0 - 1,6	0,9 – 1,4	0,4 – 0,8

A determinação do ponto de saturação foi feita de acordo com o método desenvolvido por Larrard (1999). Este método consiste em construir um gráfico dos pontos experimentais do teste de escoamento em que é aplicado o logaritmo ao tempo de escoamento (em segundos) *versus* o teor de superplastificante expresso em percentagem de matéria seca relativa à massa de cimento utilizada nas pastas. Este método pode ser descrito do seguinte modo:

traça-se uma linha reta com um declive de 2/5, colocada no gráfico e o ponto de saturação será o ponto tangente da reta com a curva de valores obtida. Esta linha reta não atravessa a curva experimental em nenhum ponto (Figura 33).

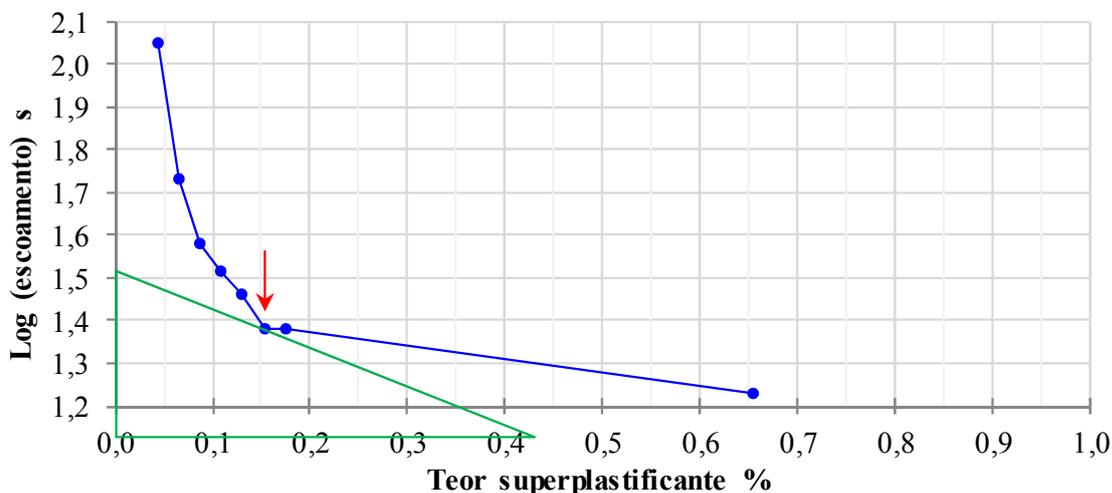


Figura 33 – Gráfico para obtenção do ponto de saturação de um dado superplastificante.

### 3.2.3. Ensaio de escoamento

O objetivo deste ensaio é verificar a fluidez da pasta através da sua viscosidade em função do tipo de cimento e superplastificante. Com esta técnica determina-se o tempo (tempo de fluidez ou tempo de escoamento) que determinado volume de pasta demora a fluir através do orifício do funil. A determinação do tempo de escoamento permite avaliar o efeito da dosagem de superplastificante e determinar a compatibilidade do cimento com o superplastificante.

A metodologia mais usual para caracterizar o escoamento de pastas, recorre ao cone de Marsh, cuja geometria está normalizada (NP EN 445:2000). No entanto, este método exige a produção de pelo menos 1,7 l de pasta. Tal quantidade de pasta, exigia muita quantidade de material, cuja sua disponibilidade era reduzida. Assim, optou-se pela utilização de um funil com menor capacidade. Utilizou-se um funil de vidro com uma capacidade de cerca de 230 ml, 7 mm de diâmetro interno no tubo de saída e 97 mm de diâmetro no bocal. Além do funil utilizou-se uma balança digital, um copo de precipitação de capacidade 250 ml, um suporte de madeira e um cronómetro (Figura 34).

O ensaio foi efetuado vertendo a pasta para dentro do funil até ao topo do cone, com a saída fechada e o cuidado de não deixar ar aprisionado, em particular no tubo. Após tarar a

balança, determinava-se o tempo que 300 g de pasta demorava a escoar. O escoamento é o tempo em segundos que esta massa demora a escoar. Este ensaio foi realizado ao 10, 30 e 60 minutos na determinação do ponto de saturação dos superplastificantes e para as dopagens foi realizado aos 10 e 60 minutos.



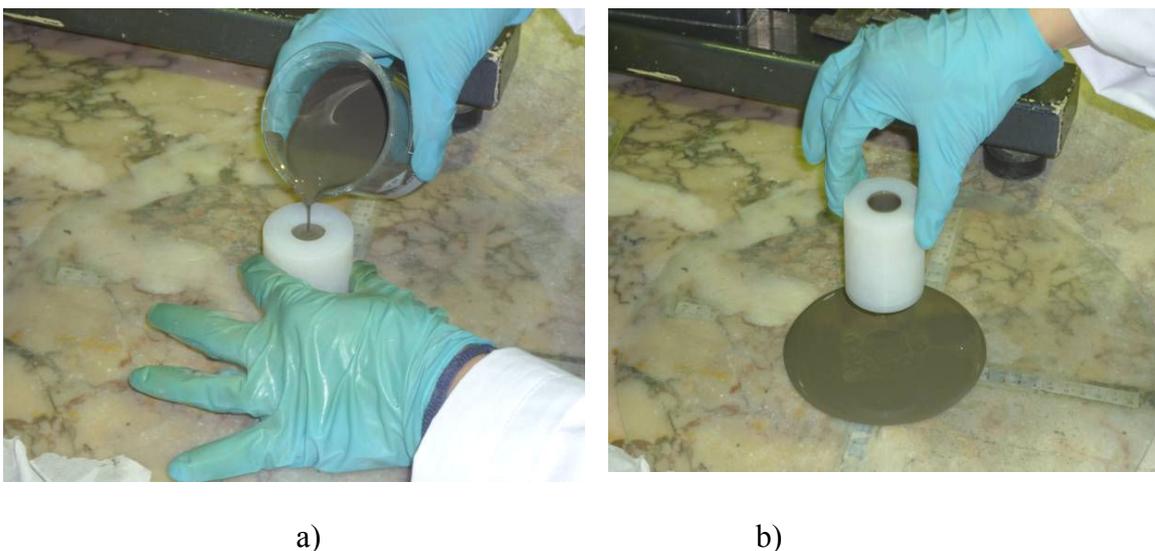
**Figura 34** – Ensaio de escoamento.

#### 3.2.4. Ensaio de espalhamento

O objetivo deste ensaio é verificar a fluidez da pasta através da tensão de cedência das pastas em função do tipo de cimento e do superplastificante. Com este ensaio é medido o diâmetro da pasta espalhada numa superfície plana. Esta determinação permite avaliar o efeito da dosagem da superplastificante e determinar a compatibilidade do cimento com o superplastificante.

Para este ensaio, utilizou-se um tronco-cone, adiante designado de mini-cone, com as seguintes dimensões: 38,1 mm de diâmetro da base; 19,0 mm de diâmetro do topo; e 57,0 mm de altura. Este cone foi inicialmente implementado por Kantro (1980).

O ensaio efetua-se do seguinte modo: coloca-se o mini-cone sobre uma placa de vidro nivelada, e preenche-se com a pasta sem a compactar até ao topo. De seguida, o mini-cone é içado de modo a não perturbar o escoamento do material (Figura 35). Findo o espalhamento são feitas duas medições ao diâmetro com um paquímetro, uma medição vertical e outra medição horizontal de modo perpendicular. O espalhamento é determinado pela média das duas medições do diâmetro e obtido em mm (Figura 36). Este ensaio foi realizado ao 10, 30 e 60 minutos na determinação do ponto de saturação dos superplastificantes e para as dopagens foi realizado aos 10 e 60 minutos.



**Figura 35** – Ensaio de espalhamento: (a) enchimento do mini-cone, (b) retirada do mini-cone).



**Figura 36** – Ensaio de espalhamento, (a) medição do diâmetro na horizontal, (b) medição do diâmetro na vertical.

### 3.2.5. Ensaio de exsudação

Neste ensaio é avaliada a quantidade de água que reflui à superfície da pasta repousada, durante algum tempo (3 horas), com impedimento de qualquer evaporação de água. Com a realização deste ensaio pretende-se averiguar se a dosagem de superplastificante utilizada provoca ou não exsudação, considerando-se que nas situações em que ocorre uma elevada exsudação, é sinal de excesso de dosagem de superplastificante.

Após a realização do ensaio do escoamento, e aproveitando a pasta utilizada naquele ensaio, procedeu-se ao enchimento de uma proveta com pasta para a medição da água exsudada ao fim de 3 horas de repouso.

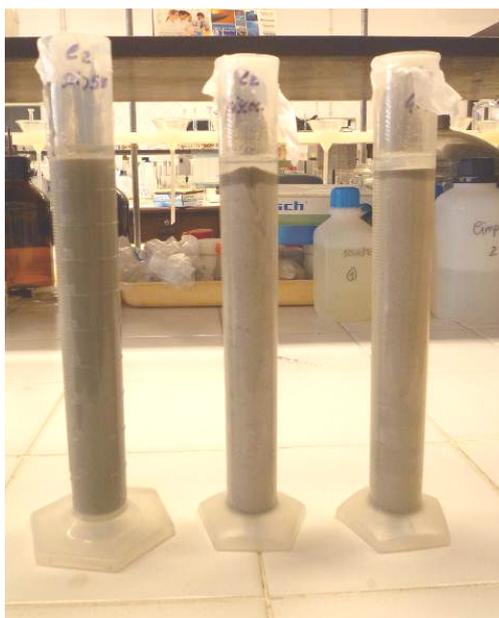
Utilizou-se uma proveta cilíndrica de plástico transparente, de volume 100 mililitros, graduada em mililitros (ml), com diâmetro de 25 mm e altura de 250 mm. Verteu-se 100 ml de pasta para o seu interior e vedou-se o topo da proveta com papel aderente (parafilme) de modo a impedir a evaporação da água (Figura 37).

Passadas 3 horas, mediu-se a massa de água exsudada ( $M_{AE}$ ), ou seja, a massa de água à superfície da pasta. A água que se apresentava à superfície da pasta tinha uma cor turva, com partículas em suspensão e como esta água leitosa não possuía uma grande consistência ( $M_L$ ), foi vertida para cápsulas de porcelana previamente taradas numa estufa a 105°C até que a massa da pasta atinge-se um peso constante ( $M_{RS}$ ). A massa de água exsudada foi determinada de acordo com a seguinte equação:

$$M_{AE} = M_L - M_{RS} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde,

- $M_{AE}$  massa de água exsudada (g);
- $M_L$  massa da água vertida sobre o vidro de relógio ao fim de 3 horas (g);
- $M_{RS}$  massa do resíduo seco (g).



**Figura 37** – Ensaio de exsudação.

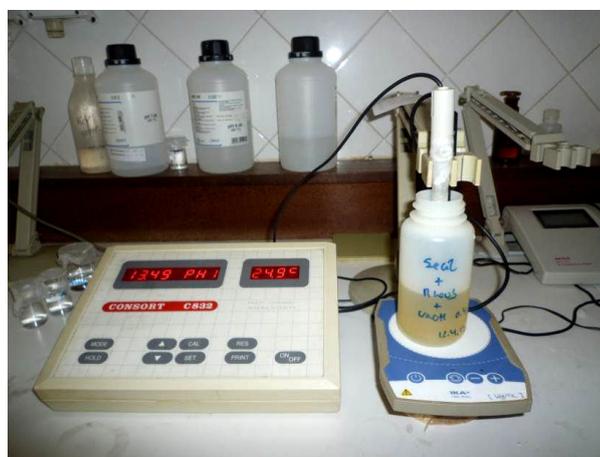
### 3.2.6. Obtenção da fase aquosa das pastas

Com o objetivo de determinar a composição química da água não absorvida na interação cimento-superplastificante, foi necessário aplicar um modo de se retirar esta porção solúvel para posteriormente se analisar a nível de pH, condutividade, álcalis ( $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) e sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Assim foram preparadas duas amassaduras com uma maior quantidade de pasta (aproximadamente 2,1L de pasta), para se extrair a fase solúvel passados 8,5 e 30 minutos. Utilizou-se um funil de porcelana, papel de filtro Whatman de porosidade  $3\mu\text{m}$  e um sistema de filtração a vácuo, como o ilustrado na figura 38. A pasta era colocada no funil e filtrada sob vácuo. A filtração terminava quando a pasta de cimento retida no filtro se apresenta-se seca (com rachas ou fissuras).



**Figura 38** – Montagem para obtenção da fase solúvel da pasta

Após medição do volume obtido da fase solúvel, foram feitas medições de pH (Figura 39) e condutividade (Figura 40).



**Figura 39** – Medição do pH (Medidor de pH Consort C832).

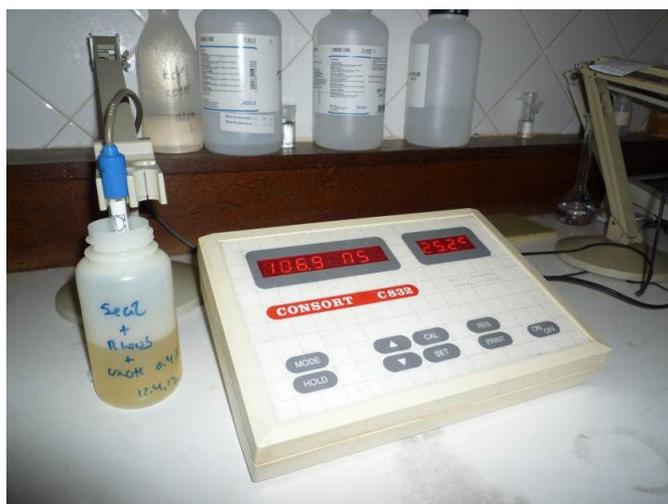


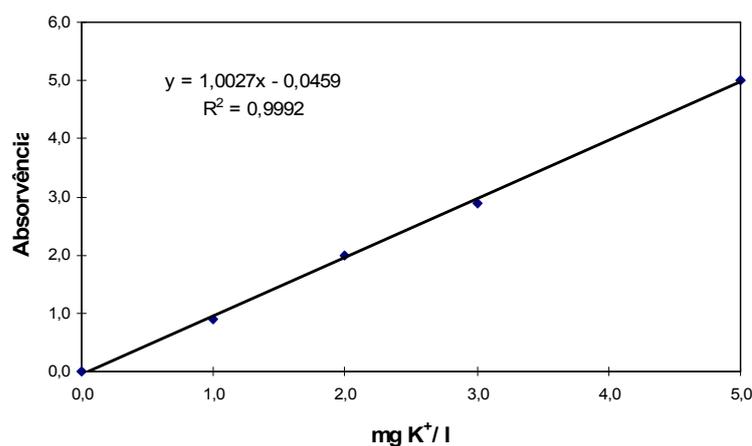
Figura 40 – Medição da condutividade (condutivímetro Consort K320).

De seguida, foi analisado o teor de álcalis solúveis na solução da pasta por fotometria de chama e o teor de sulfatos por Cromatografia Iónica.

#### 3.2.6.1. *Fotometria de chama*

A fotometria de chama estuda a intensidade das radiações espectrais emitidas por elementos excitados por uma chama. Esta intensidade é função da concentração desses elementos na solução e, numa dada gama de concentrações, varia linearmente com essa grandeza. No fotómetro de chama, a solução a analisar é nebulizada, sendo conduzida para um queimador de gás propano/ar ou butano/ar. O espectro emitido pela chama é selecionado por um filtro característico para o elemento a analisar, a risca é detetada e a corrente resultante medida. É necessário, portanto, escolher o filtro adequado para seleccionar a radiação emitida quer pelo sódio, quer pelo potássio. A análise pode desenvolver-se pela técnica da curva de calibração, ou seja, construindo a curva de variação da intensidade em função da concentração de uma série de padrões de concentração conhecida. Ou em alternativa, pode desenvolver-se pelo método da adição de padrão, técnica que é muito utilizada quando a matriz a analisar é muito complexa. Desta forma, minimizam-se os erros provocados pela heterogeneidade entre padrões e a amostra ou a possíveis interferentes existentes na amostra.

No caso de estudo foi utilizada a técnica da curva de calibração para a determinação do ião  $\text{Na}^+$  e para a determinação do ião  $\text{K}^+$  (Figura 41).



**Figura 41** – Exemplo de uma curva de calibração para determinar a concentração em K<sup>+</sup>.

Na Figura 42 ilustra-se o fotômetro de chama utilizado na determinação dos álcalis presentes na fase solúvel das pastas.



**Figura 42** – Fotômetro de chama Sherwood modelo 410.

### 3.2.6.2. Cromatografia Iônica

Cromatografia é o termo geral para uma variedade de técnicas de separação de natureza físico-química, em que todas têm em comum, a distribuição de um componente entre uma fase móvel e uma fase estacionária, ou seja, é uma operação que consiste na separação dos componentes de uma mistura baseando-se nas diferentes velocidades a que cada um dos solutos é arrastado por um determinado solvente (fase móvel), num meio poroso apropriado (fase estacionária).

No Quadro 14, apresenta-se a classificação da cromatografia em diversos tipos.

**Quadro 14** – Classificação da cromatografia.

Tipo	Fase móvel	Fase estacionária	Mecanismo de separação
Gasosa	Gasosa	Líquida	Partição
		Sólida	Adsorção
Líquida	Líquida	Líquida	Partição
		Sólida	Adsorção
			Troca iónica
			Exclusão molecular

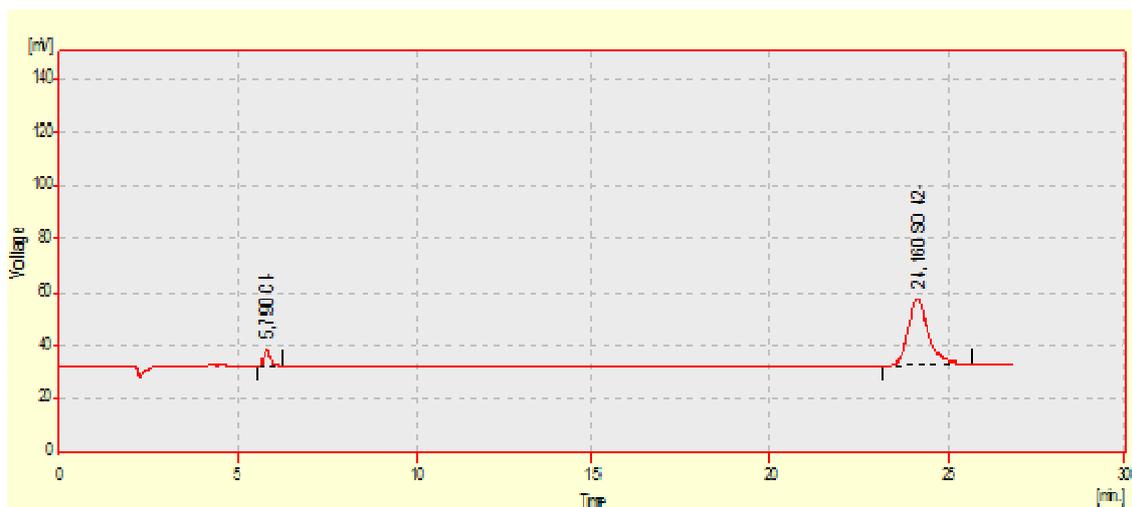
A Cromatografia de troca iónica ou iónica ou cromatografia de Permuta Iónica (HPIC, **H**igh **P**erformance **I**on **C**hromatography) é um método de separação baseado no processo de troca iónica que ocorre entre a fase móvel e a fase estacionária. Os iões com alta polaridade e os processos de adsorção não iónica, são fatores que contribuem para este mecanismo de separação. A fase estacionária consiste numa resina de poliestireno copolimerizada com divinilbenzeno e modificada com grupos de troca iónica.

A cromatografia de troca iónica é utilizada para a separação de aniões e catiões orgânicos e inorgânicos (Weiss, 1995).

No caso de estudo, foi analisado nas fases solúveis das pastas o anião sulfato,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Através do cromatograma (figura 43), com o seu tempo de retenção<sup>3</sup> e com a área do pico correspondente, obtiveram-se os valores do teor de sulfatos para os superplastificantes (ver Quadros 7, 8 e 9) e para as pastas com e sem superplastificante. Utilizou-se o método da curva de calibração para obter os vários teores de sulfatos.

---

<sup>3</sup> Tempo de retenção é tempo que o analito demora a ser detetado pelo condutivímetro, resultando num pico cromatográfico.



**Figura 43** – Cromatograma de um superplastificante para a determinação do íon sulfato.

A figura 44, ilustra o equipamento de cromatografia iônica utilizado nestas análises.



**Figura 44** – Cromatógrafo Iônico Younglin, Dionex, Alltech.

### 3.2.7. Dopagens com NaOH, KOH e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Com o objetivo de observar qual a influência do tipo de álcalis, determinar se possível o teor ótimo e quais as combinações mais favoráveis de cimento-superplastificante, foram feitas várias dopagens nas pastas. Primeiro foram feitas dopagens com 0,85 e 1,72 mmol/L de KOH. Destas dopagens, foi extraída a fase aquosa das pastas para se analisar o teor de álcalis (K<sub>2</sub>O) que passava para a solução da pasta. Do mesmo modo dopou-se com 1,62

mmol/L de NaOH, as pastas a estudar. Extraíu-se a fase solúvel para se analisar o teor de óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) que passava para a solução da pasta. Os valores de álcalis foram determinados por fotometria de chama, como o referido no capítulo 3.2.6. Estes valores de dopagens foram os escolhidos de forma a traduzir do melhor modo o que constava na literatura mas também representar adequadamente o que se podia encontrar nos poros do betão. Estas concentrações, tanto em NaOH como KOH, correspondem à mesma quantidade final de cada elemento que se esperava obter na fase aquosa, já que se sabia o que existia de álcalis antes das dopagens. Podia-se ter optado por adicionado incrementos de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  nas mesmas proporções, mas seria uma tarefa mais difícil visto que inicialmente sem dopagens, as quantidades de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  não são da mesma ordem de grandeza.

Num segundo passo, analisou-se a trabalhabilidade e fluidez das pastas dopadas, com ensaios de escoamento e espalhamento aos 10 e 60 minutos após início da amassadura. Foram utilizadas dopagens de NaOH de 0,18 e 0,36% e dopagens de KOH de 0,22 e 0,43%.

Por último, fez-se a dopagem com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a várias percentagens (0,18, 0,37, 0,92 e 1,85 %), em que se fez o ensaio de escoamento e espalhamento aos 10 e aos 30 minutos, para as pastas cimento-superplastificante. As percentagens foram selecionadas tendo em conta o que se encontrou na literatura, disponibilidade de materiais e trabalhabilidade das pastas (por exemplo, acima de 1,85 % existiam pastas de cimento/superplastificante que não escorriam). Pretendeu-se com estes ensaios determinar qual o efeito da influência do sulfato na fluidez/trabalhabilidade da pasta cimento-superplastificante. O Quadro 15 resume as dopagens realizadas na atividade experimental.

**Quadro 15** – Dopagens de NaOH, KOH e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Agente dopante	Ensaio químicos	Ensaio físicos
NaOH	1,62 mmol/L	0,22%; 0,43%
KOH	0,85 mmol/L; 1,71 mmol/L	0,18%; 0,36%
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	-----	0,18%; 0,37%; 0,92%; 1,85%

## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos para as diversas fases da atividade experimental. Os resultados relativos às representações gráficas encontram-se em anexo.

Os resultados são relativos às 9 pastas cimento-superplastificantes. Teve-se sempre em conta a mesma razão A/C (0,40) para a obtenção das pastas.

As nove combinações de cimento mais superplastificante são as seguintes:

CC1 + SP<sub>G</sub> ; CC1 + SP<sub>R</sub> ; CC1 + SP<sub>A</sub> ; CC2 + SP<sub>G</sub> ; CC2 + SP<sub>R</sub> ; CC2 + SP<sub>A</sub> ;

CS1 + SP<sub>G</sub> ; CS1 + SP<sub>R</sub> ; CS1 + SP<sub>A</sub>

De seguida são apresentados os resultados da caracterização dos cimentos estudados.

### 4.1. Caracterização dos materiais

#### 4.1.1. Análise química

No Quadro 16, encontram-se apresentados os valores obtidos para a análise química dos cimentos estudados.

**Quadro 16** – Análise química dos cimentos.

Composição	CC1	CC2	CS1
Perda ao fogo (%)	2,06	1,61	2,91
RI (%)	0,77	1,04	0,84
SiO <sub>2</sub> (%)	18,74	19,19	19,77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5,42	5,93	5,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3,71	3,36	3,61
CaO (%)	64,23	63,64	64,32

**Quadro 16** – Análise química dos cimentos (continuação do quadro anterior)

Composição	CC1	CC2	CS1
MgO (%)	1,60	1,79	1,27
SO <sub>3</sub> (%)	2,62	3,08	2,66
K <sub>2</sub> O (%)	1,20	1,04	0,66
Na <sub>2</sub> O (%)	0,15	0,14	0,22
Cl <sup>-</sup> (%)	0,04	0,02	0,07
Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> (%)	0,94	0,82	0,65
SrO (%)	0,06	0,07	0,03
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,04	0,04	0,03
TiO <sub>2</sub> (%)	0,21	0,22	0,23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,14	0,13	0,03
CO <sub>2</sub> (%)	1,53	1,28	2,39

Verifica-se pela observação do quadro anterior que o cimento CC1 possui o valor mais alto de álcalis e o cimento CC2, o valor mais alto de sulfatos. Estes cimentos não possuem uma composição muito diferente entre si. Era desejável encontrar cimentos com composição química que abrange-se uma gama mais vasta de valores.

#### *4.1.1.1. Composição mineralógica*

Para o caso da composição mineralógica, foi utilizada a fórmula de Bogue (ver 2.5.2). No quadro 17 apresentam-se os valores para a composição mineralógica dos cimentos segundo o cálculo de Bogue.

**Quadro 17** – Composição mineralógica dos cimentos.

Composição	CC1	CC2	CS1
C <sub>3</sub> S (%)	61,99	53,17	51,51
C <sub>2</sub> S (%)	6,96	14,91	17,82
C <sub>3</sub> A (%)	8,09	10,03	7,67
C <sub>4</sub> AF (%)	11,29	10,22	10,99

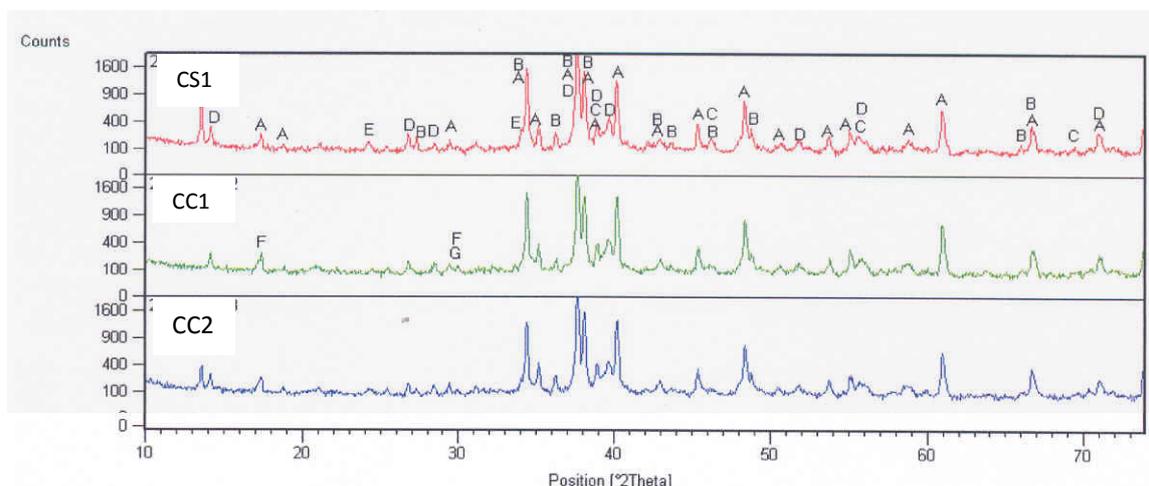
Verifica-se que o cimento CS1 possui o menor valor de C<sub>3</sub>S e C<sub>3</sub>A e o cimento CC2 possui o maior valor de C<sub>3</sub>A. Verifica-se ainda que cimentos da mesma origem possuem diferentes valores de composição, isto é devido a diferentes datas de colheita, lote (fatores estudados na tese Vieira 2010) e homogeneidade do produto final.

No Quadro 18, estão indicados os compostos cristalinos presentes nas amostras de cimento analisados.

**Quadro 18** – Compostos cristalinos presentes (Menezes, 2011).

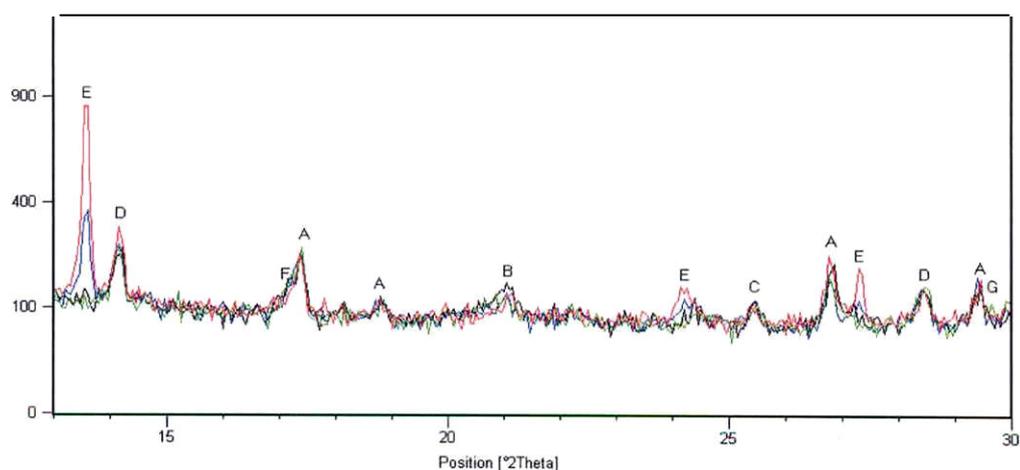
Compostos cristalinos	CC1	CC2	CS1
Alite (C <sub>3</sub> S)	+++	+++	+++
Belite (C <sub>2</sub> S)	++	++	++
Aluminato tricálcico (C <sub>3</sub> A)	+	+	+
Brownmillerite (C <sub>4</sub> AF)	+ / +++	+ / +++	+ / +++
Gesso (CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O)	-	Vtg / +	Vtg / +
Bassanite (CaSO <sub>4</sub> .0,5H <sub>2</sub> O)	Vtg	Vtg	?
Anidrite (CaSO <sub>4</sub> )	?	?	-

Na Figura 45 está representado o registo difratométrico das amostras CC1, CC2 e CS1.

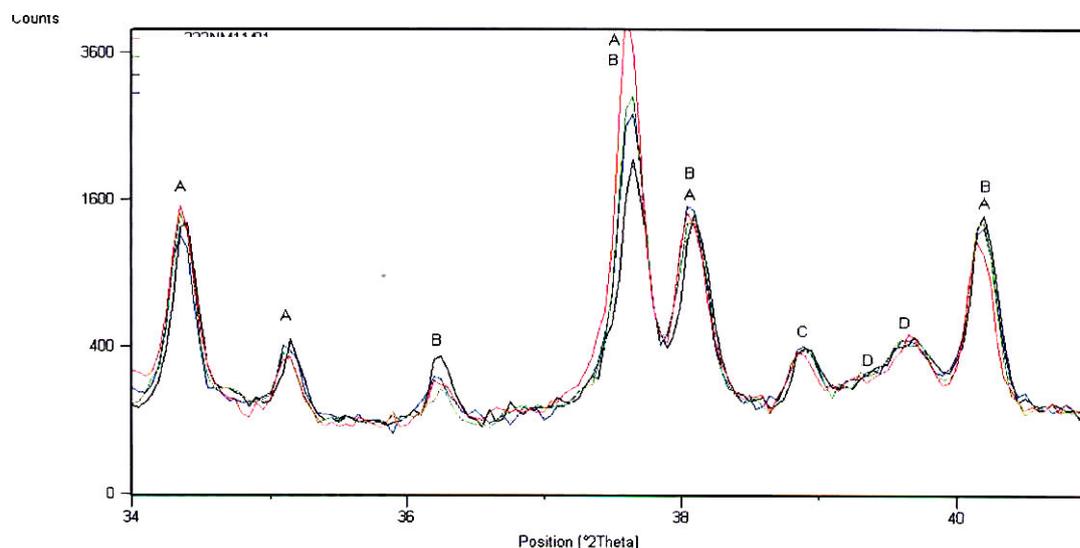


**Figura 45** – Registro difratométrico das amostras CEM 1C (verde), CEM 2C (azul) e CEM 1S (vermelho); Notação: A - Alite; B - Belite; C - Aluminato tricálcico; D - Brownmillerite; E - Gesso; F - Bassanite; G - Anidrite (Menezes, 2011).

Figura 46 e Figura 47 e referem-se às ampliações dos registros difratométricos a diferentes varrimentos.



**Figura 46** – Ampliação dos registros difratométricos entre 13 a 30° [2θ] das amostras CC1 (verde), CC2 (azul) e CS1 (vermelho); Notação: A - Alite; B - Belite; C - Aluminato tricálcico; D - Brownmillerite; E - Gesso; F - Bassanite; G - Anidrite (Menezes, 2011).



**Figura 47** – Ampliação dos registos difratométricos entre 13 a 30° [2θ] das amostras CC1 (verde), CC2 (azul) e CS1 (vermelho); Notação: A - Alite; B - Belite; C - Aluminato tricálcico; D - Brownmillerite; E - Gesso; F - Bassanite; G - Anidrite (Menezes, 2011).

Visto que não foi possível utilizar a técnica de Rietveld para quantificar com exatidão as fases mineralógicas (impossibilidades técnicas), foi feita a difração de raio X das amostras de cimento e verificou-se que o silicato tricálcico,  $C_3S$  é o mineral mais presente em todas as amostras e que o aluminato tricálcico,  $C_3A$  é do tipo cúbico, em todas as amostras (Menezes, 2011)

Este facto é importante na medida em que o  $C_3A$  do tipo ortorrômbico demonstrado em certos estudos (Kirchheim, 2009), apresenta um maior aumento de rigidez do que o tipo cúbico, nas fases iniciais de hidratação. Ou seja, a forma ortorrômbica quando presente em grandes quantidades no clínquer pode causar problemas no tempo de presa e na trabalhabilidade.

#### 4.1.1.2. Ensaios físicos

Foi feita a caracterização física do cimento, utilizando alguns ensaios. No quadro 19, são apresentados os resultados desta caracterização.

**Quadro 19** – Ensaio físicos.

Determinações	CC1	CC2	CS1
Tempo início de presa (min)	130	125	140
Tempo fim de presa (min)	170	165	185
Expansibilidade	2,0	1,0	1,5
Consistência normal	28,6%	30,2%	27,8%
Massa volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	3,12	3,13	3,14
Superfície específica (cm <sup>2</sup> /g)	3150	4430	4020

#### 4.2. Curvas de saturação dos superplastificantes

Foram determinados nove pontos de saturação, para assim nos ensaios posteriores se utilizar sempre a mesma quantidade de superplastificante na amassadura das pastas.

Os pontos de saturação foram determinados como o indicado em 3.2.2.

Para determinar os pontos de saturação dos superplastificantes utilizou-se a gama de percentagens do Quadro 13 mas referente ao teor de superplastificante em matéria seca, reportando os valores ao seu teor de resíduo seco, visto que os superplastificantes sendo soluções aquosas apresentam uma quantidade de água significativa. No Quadro 20 apresentam-se as dosagens recomendadas mas reportadas ao teor de matéria seca do superplastificante.

**Quadro 20** - Dosagens de superplastificantes em matéria seca (fichas de produto).

Dosagem	SP <sub>G</sub>	SP <sub>R</sub>	SP <sub>A</sub>
% Relativa à massa de ligante (cimento)	0,20 – 0,32	0,32 – 0,50	0,09 – 0,17

Assim sendo, de acordo com os valores do Quadro anterior, utilizou-se uma gama de valores de percentagem de dosagem de superplastificante que inclui a dosagem recomendada pelo fabricante e ainda percentagens abaixo e acima dos extremos dessa

gama. Assim garantiu-se que se atingiu a dosagem ótima a utilizar nas amassaduras para as pastas em estudo. Foi feito o ensaio de escoamento que fornece informações da fluidez das pastas.

Na Figura 48, na Figura 49 e na Figura 50 apresentam-se as curvas do tempo de escoamento das pastas com os cimentos CC1, CC2 e CS1 respetivamente, com os três superplastificantes em estudo. No anexo I, encontram-se os quadros de valores respetivos.

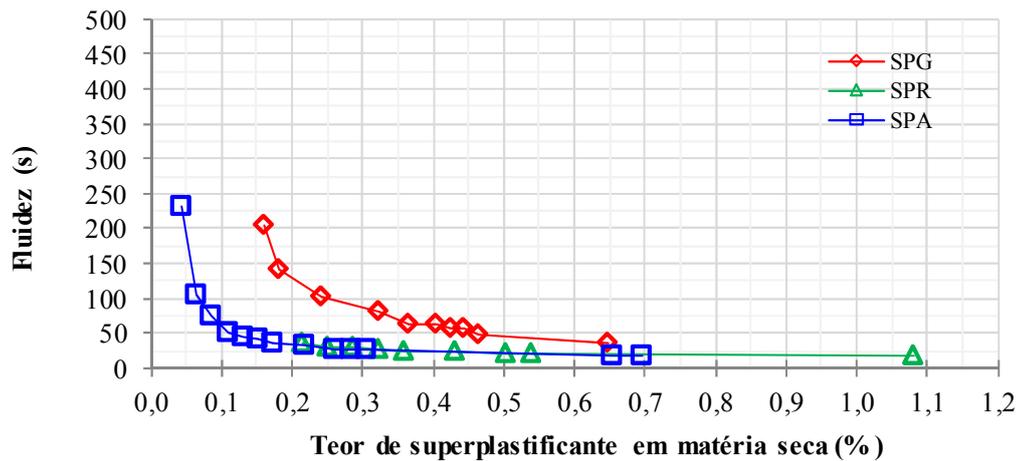


Figura 48 – Curvas de saturação dos três superplastificantes no cimento CC1.

Nas pastas com este cimento para uma dosagem de 0,04% apenas escoou completamente a pasta contendo o superplastificante SP<sub>A</sub>.

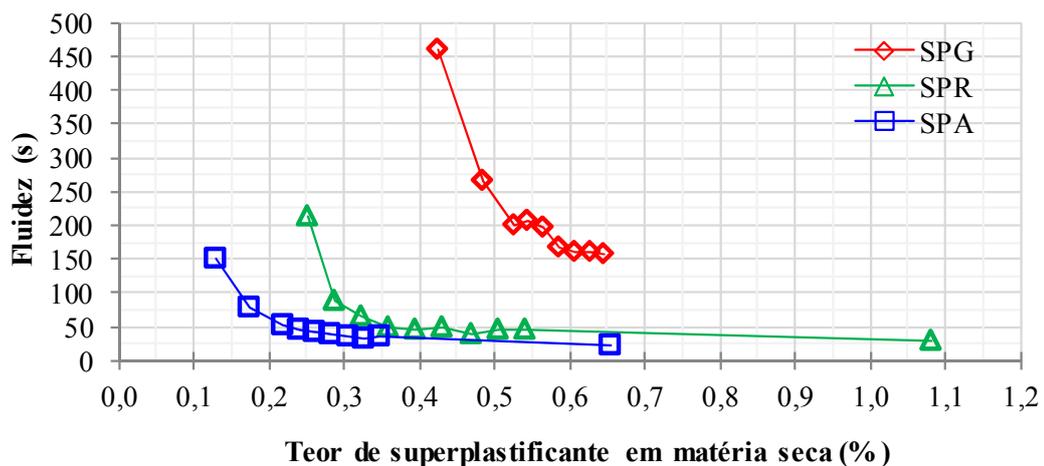


Figura 49 – Curvas de saturação dos três superplastificantes no cimento CC2.

Nas pastas com o cimento CC2 para uma dosagem de 0,04%, nenhuma pasta escoou completamente, só a partir da dosagem 0,13% é que se verifica escoamento e é com o superplastificante SP<sub>A</sub>.

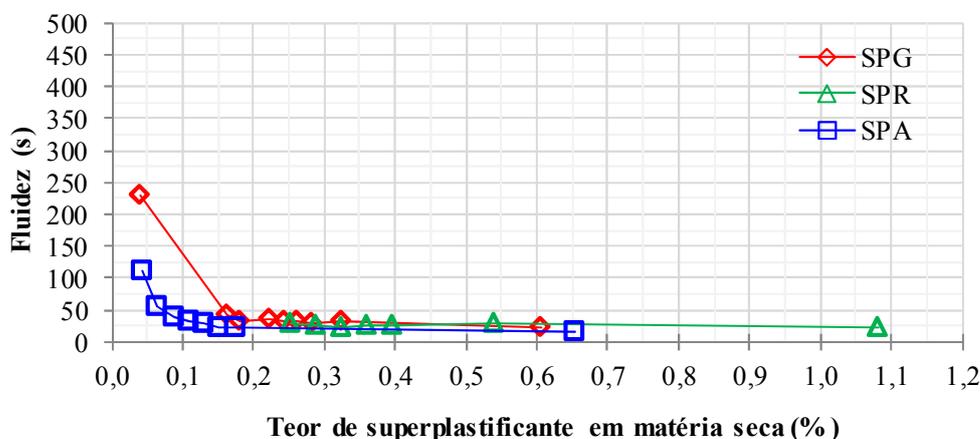


Figura 50 - Curvas de saturação dos três superplastificantes no cimento CS1.

Nas pastas com este cimento para uma dosagem de 0,04% apenas não escoou completamente a pasta contendo o superplastificante SP<sub>R</sub>.

Observa-se imediatamente pelas figuras que a eficiência de cada adjuvante varia consideravelmente com o tipo de cimento (e.g. adjuvantes SP<sub>G</sub> e SP<sub>R</sub> com os cimentos CC1 e CC2) e também com cimentos de proveniências diferentes mas do mesmo tipo (e.g. adjuvantes SP<sub>G</sub> com cimentos CC1 e CS1). Se for considerada a gama de dosagens recomendada pelos fabricantes, verifica-se que em alguns casos a fluidez varia consideravelmente entre os limites mínimo e máximo desse intervalo, chegando mesmo a não fluir no intervalo recomendado (e.g. adjuvantes SP<sub>G</sub> com o cimentos CC2); enquanto noutros casos a fluidez permanece praticamente constante ao longo do intervalo de dosagens recomendado (e.g. SP<sub>G</sub> e SP<sub>A</sub> com cimento CS1). Por conseguinte, as dosagens recomendadas de adjuvante deverão ser sempre confirmadas antes da sua utilização em obra, mesmo nos casos em que se está a utilizar o mesmo tipo de cimento e apenas um produtor. Verificou-se, também, que os adjuvantes foram mais eficazes com as pastas produzidas com o cimento CS1, o qual possui uma finura Blaine intermédia (4020 cm<sup>2</sup>/g), o menor teor de C<sub>3</sub>A e de álcalis e um teor intermédio de SO<sub>3</sub>. O adjuvante que mostrou ser menos sensível ao cimento foi o adjuvante SP<sub>R</sub> (PNS), o qual possui a maior massa volúmica, o maior teor de resíduo seco e de álcalis e a maior condutividade. As

combinações cimento-adjuvante mais robustas (i.e. as pastas que demonstraram uma menor variação no tempo de escoamento com a variação da dosagem de adjuvante) foram as produzidas com cimento CS1 e com os adjuvantes SP<sub>R</sub> e SP<sub>A</sub>.

No Quadro 21 apresentam-se os valores de saturação para as nove combinações cimento-superplastificante determinadas segundo o método de Larrard anteriormente referido. Os gráficos relativos a esta determinação encontram-se no Anexo I.

**Quadro 21** – Pontos de saturação obtidos pelo método de Larrard (Larrard, 1999).

Cimentos / Superplastificantes	SP <sub>G</sub>	SP <sub>R</sub>	SP <sub>A</sub>
CC1	0,47%	0,36%	0,17%
CC2	0,61%	0,40%	0,33%
CS1	0,24%	0,29%	0,15%

Pela observação dos três gráficos e do quadro, verifica-se que o cimento CS1 é o que necessita de teores mais baixos de superplastificantes para atingir a saturação, e é o que apresenta uma mais rápida estabilização das curvas de saturação para os três superplastificantes em estudo. Os cimentos CC1 e CC2 requerem sempre uma quantidade muito maior de adjuvante. Este facto parece indicar que, no caso do cimento CC1, o seu maior teor de C<sub>3</sub>A se sobrepõe à sua menor finura (3150 cm<sup>2</sup>/g) relativamente ao CS1 (4020 cm<sup>2</sup>/g), situação esta mais evidente com os adjuvantes SP<sub>G</sub> e SP<sub>R</sub>. O cimento CC2, requer uma quantidade de adjuvante para atingir a proporção de saturação superior à do cimento CS1, apesar de o primeiro possuir o maior teor de sulfatos, pelo que neste caso parecem ser mais preponderantes os teores de C<sub>3</sub>A e a finura. O cimento CC2, é o que necessita de maior quantidade de superplastificante, uma das razões possíveis poderá ser devida à sua maior finura. É dito por determinados autores que quanto mais fino o cimento, maior a sua área de superfície específica e consequentemente, a necessidade de água será maior. Também se verifica que este cimento possui o maior valor de consistência normal, necessitando assim de mais líquido a ser absorvido pelas partículas de cimento. Assim a quantidade de superplastificante adsorvida será maior dependendo da finura do cimento (Jolicoeur e al., 1994).

Comparando as dosagens de saturação obtidas em termos da quantidade de polímero adicionada à pasta (Quadro 21) com as dosagens recomendadas nas fichas técnicas do

produto (Quadro 13) observa-se que das nove situações avaliadas, a dosagem de saturação se encontra abaixo da dosagem recomendada num caso, acima da dosagem recomendada em três casos e dentro da dosagem recomendada em apenas cinco casos. Não existe um único cimento para o qual a dosagem de saturação se encontre sempre dentro da gama de dosagens recomendadas.

### 4.3. Compatibilidade

Nos termos deste trabalho, a compatibilidade é aqui considerada como a capacidade de uma pasta com um determinado par cimento/adjuvante preservar as suas propriedades reológicas num nível elevado com o tempo sem que a pasta apresente exsudação ou segregação significativas (Custódio, 2012). Para isso foram feitos ensaios de escoamento e espalhamento aos 10, 30 e 60 min do início da amassadura. No Quadro 22 apresentam-se os valores obtidos para o escoamento e no Quadro 23 apresentam-se os valores obtidos para o espalhamento. É importante de referir que também foram feitos estes ensaios a pastas contendo apenas os três cimentos. Os resultados obtidos não estão aqui inseridos pois eram semelhantes entre si. No caso do ensaio de escoamento, nenhum cimento apresentou qualquer tempo de escoamento e no caso do espalhamento, os cimentos ficavam presos no mini-cone ou simplesmente o espalhamento não era significativo.

**Quadro 22** – Resultados do escoamento para as combinações cimento/superplastificante.

Escoamento (s)		SP <sub>G</sub>	SP <sub>R</sub>	SP <sub>A</sub>
CC1	10 min	40	26	33
	30 min	47	26	33
	60 min	45	27	35
CC2	10 min	116	42	36
	30 min	97	46	40
	60 min	86	51	42
CS1	10 min	35	32	22
	30 min	40	37	25
	60 min	46	41	25

Quadro 23 – Resultados do espalhamento para as combinações cimento/superplastificante

Espalhamento (mm)		SP <sub>G</sub>	SP <sub>R</sub>	SP <sub>A</sub>
CC1	10 min	110	160	137
	30 min	113	168	133
	60 min	115	168	135
CC2	10 min	98	132	144
	30 min	102	126	133
	60 min	107	126	146
CS1	10 min	130	186	152
	30 min	138	164	155
	60 min	139	149	154

Pela observação dos quadros anteriores verifica-se que na maioria das combinações e para os dois ensaios efetuados não se verificam alterações significativas ao longo do tempo do ensaio. Apesar disso, quatro das combinações, nomeadamente a CC1- SP<sub>G</sub>, CC2- SP<sub>G</sub>, CS1- SP<sub>G</sub> e CC1- SP<sub>R</sub> evidenciaram uma ligeira perda de fluidez nesse intervalo de tempo. Duas das combinações, CC2- SP<sub>R</sub> e CS1- SP<sub>R</sub>, chegaram mesmo a exibir uma ligeira melhoria da fluidez no período considerado.

O cimento que apresenta valores mais constantes ao longo do tempo para os dois ensaios é o CC1. Verifica-se também que o cimento CC2 é o que apresenta maiores valores do tempo de escoamento e menores valores de espalhamento no geral (exceção à combinação CC1-SP<sub>A</sub>). Isto deverá ser devido ao facto de que é o cimento que possui um maior valor de C<sub>3</sub>A (Quadro 17) e uma maior finura (Quadro 19).

Para complementar estes resultados, foi também efetuado o ensaio de exsudação passados 3 horas do início da amassadura. No Quadro 24 são apresentados os resultados obtidos de massa de água exsudada.

**Quadro 24** – Resultados da exsudação para as combinações cimento/superplastificante

Exsudação (g)	SP <sub>G</sub>	SP <sub>R</sub>	SP <sub>A</sub>
CC1	2,0	7,7	4,2
CC2	1,3	0,9	0,8
CS1	0,8	1,8	1,7

Pela observação dos resultados obtidos verifica-se que cada combinação tem um valor de exsudação bastante distinto. Os resultados demonstraram que não parece existir relação entre o nível de exsudação e a dosagem de adjuvante ou tipo de adjuvante (PCE ou PNS). Contudo, a maior exsudação verificou-se para as combinações que utilizavam o cimento CC1, o qual apresentava o menor teor de SO<sub>3</sub>, o maior teor de álcalis e um teor elevado de C<sub>3</sub>S . O porquê deste tipo de cimento exsudar mais água pode ser um motivo de estudo em trabalhos futuros.

#### **4.4. Fase aquosa das pastas**

Depois de determinado qual a quantidade ótima de superplastificante a utilizar, é necessário perceber o que fica em solução (o que não reagiu) nas pastas cimento/superplastificante. Assim, como o referido anteriormente (capítulo 3.2.6) foram extraídas as soluções aquosas que restaram da reação cimento/superplastificante. Numa primeira fase foram obtidos os valores de pH e condutividade das soluções extraídas. Em seguida foram analisados os teores de álcalis e por último o teor de sulfatos expressos em SO<sub>3</sub>.

##### **4.4.1. pH e condutividade**

No Quadro 25 apresentam-se os valores obtidos para pH e condutividade das fases aquosas extraídas das nove combinações de pasta cimento-superplastificante.

Quadro 25 – Resultados de pH e condutividade das fases solúveis das pastas.

Combinações	Superplastificante	Tempo (min)	pH	Condutividade (mS/cm)
CC1	a)	8,5	13,60	51,5
		30	13,66	57,6
	SP <sub>G</sub>	8,5	13,40	51,1
		30	13,45	53,4
	SP <sub>R</sub>	8,5	13,60	48,4
		30	13,69	51,6
	SP <sub>A</sub>	8,5	13,41	50,1
		30	13,46	51,6
CC2	a)	8,5	13,26	39,3
		30	12,88	41,8
	SP <sub>G</sub>	8,5	13,40	40,2
		30	13,68	57,7
	SP <sub>R</sub>	8,5	13,38	40,8
		30	13,39	44,7
	SP <sub>A</sub>	8,5	13,55	45,0
		30	13,60	46,4
CS1	a)	8,5	13,19	27,2
		30	12,97	30,9
	SP <sub>G</sub>	8,5	13,15	29,8
		30	13,23	32,1
	SP <sub>R</sub>	8,5	13,23	28,6
		30	13,29	34,7
	SP <sub>A</sub>	8,5	13,43	33,0
		30	13,46	35,1

a) Pasta sem adição de superplastificante.

Pela observação do quadro anterior, verifica-se que não existe alterações significativas nos resultados aos 8,5 e 30 minutos após o início da amassadura.

Observando aos valores obtidos, verifica-se que as pastas possuem um valor de pH muito básico, resultado das reações de hidratação do cimento ainda que os superplastificantes sejam produtos em que o seu pH varia entre 6,00 a 6,46 (Quadro 6, Quadro 8 e Quadro 9).

Analisando apenas os cimentos, verifica-se que o cimento CC1 sem adição de superplastificante, apresenta o maior valor de pH e de condutividade, que poderá estar relacionado com o facto de este cimento apresentar o maior valor de álcalis (Quadro 16). Assim sendo, este cimento combinado com os superplastificantes apresenta os maiores valores de pH e condutividade relativamente às outras pastas. A influência da adição do superplastificante neste cimento, mostra que existe uma diminuição no pH, excetuando na pasta CC1-SP<sub>R</sub>. Na condutividade, a adição dos superplastificantes diminui os valores de condutividade quando comparados com o cimento isoladamente.

A tendência de diminuição do pH e condutividade aquando a adição de superplastificantes, não se dá para as combinações com CC2 e CS1, pelo contrário. A adição provoca um aumento nos valores de pH e condutividade. Assim, em termos de superplastificantes, não existe evidência do modo de ação (aumento ou diminuição dos valores de pH e condutividade) de acordo com o tipo de superplastificante.

Verifica-se então, que não existe uma tendência constante em todas as pastas no que diz respeito aos valores de pH e condutividade. Para as combinações com cimentos CC2 e CS1, a adição de superplastificante proporciona um aumento de pH e de condutividade em relação ao observado nas pastas que não contém qualquer adição. No cimento CC1, este facto não é tão evidente havendo até uma ligeira diminuição destes valores.

#### 4.4.2. Álcalis

No Quadro 26, apresentam-se os valores obtidos para óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) e óxido de sódio equivalente ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ) obtidos por fotometria de chama.

Quadro 26 - Resultados de álcalis solúveis para as combinações em estudo.

Combinações	Superplastificante	Tempo (min)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> (%)
CC1	a)	8,5	0,027	0,255	0,195
		30	0,028	0,265	0,202
	SP <sub>G</sub>	8,5	0,031	0,266	0,206
		30	0,032	0,287	0,221
	SP <sub>R</sub>	8,5	0,030	0,266	0,205
		30	0,030	0,266	0,205
	SP <sub>A</sub>	8,5	0,031	0,281	0,216
		30	0,027	0,248	0,190
CC2	a)	8,5	0,023	0,239	0,180
		30	0,023	0,232	0,176
	SP <sub>G</sub>	8,5	0,030	0,302	0,229
		30	0,029	0,282	0,215
	SP <sub>R</sub>	8,5	0,029	0,307	0,231
		30	0,028	0,276	0,210
	SP <sub>A</sub>	8,5	0,024	0,227	0,173
		30	0,024	0,241	0,183
CS1	a)	8,5	0,015	0,152	0,115
		30	0,015	0,148	0,112
	SP <sub>G</sub>	8,5	0,018	0,193	0,145
		30	0,019	0,195	0,147
	SP <sub>R</sub>	8,5	0,018	0,191	0,144
		30	0,020	0,201	0,152
	SP <sub>A</sub>	8,5	0,018	0,183	0,138
		30	0,018	0,181	0,137

a) Pasta sem adição de superplastificante.

Pela observação do quadro anterior, verifica-se não existir alterações significativas nos resultados aos 8,5 e 30 minutos após o início da amassadura.

Tendo em conta os valores obtidos, verifica-se que a adição de superplastificante nas pastas de cimento provoca muito pouca alteração no teor de álcalis, essa tendência dá-se num ligeiro aumento dos teores. Verifica-se também que existe em solução mais  $K_2O$  do que  $Na_2O$ , visto que os cimentos possuem na sua composição química teores maiores de  $K_2O$  do que  $Na_2O$ . As pastas com o cimento CC1 foram as que libertaram mais álcalis visto que era este cimento que possuía maior teor de álcalis. Verifica-se que a adição de superplastificante proporciona em todas as pastas, um acréscimo dos valores de sódio equivalente solúvel. Não existe evidência de que o tipo de superplastificante influencie de um modo constante, as várias pastas de cimento.

O Quadro 27 resume os valores individuais de álcalis existentes nos cimentos e nos superplastificantes em estudo em comparação com os álcalis que estão presentes em solução.

Quadro 27 – Resumo do teor de álcalis nos materiais utilizados

Materiais	$Na_2O$ (%)	$K_2O$ (%)	$Na_2O$ eq. (%)	$Na_2O$ poros (%)	$K_2O$ poros (%)	$Na_2O$ eq. (%)	pH
CC1	0,15	1,20	0,94	0,03	0,26	0,20	13,60
CC2	0,14	1,04	0,82	0,02	0,24	0,18	13,26
CS1	0,22	0,66	0,65	0,02	0,15	0,12	13,19
SP <sub>G</sub>	0,35	0,00	0,35	---	---	---	6,46
SP <sub>R</sub>	0,69	0,01	0,69	---	---	---	6,23
SP <sub>A</sub>	0,23	0,00	0,23	---	---	---	6,00

Verifica-se pela observação do quadro anterior que a grande contribuição para o óxido de sódio equivalente ( $Na_2O_{eq}$ ) da água dos poros (fase solúvel) advém do teor de  $K_2O$  libertado. Uma grande parte dos álcalis fica retida na estrutura da pasta e assim origina um baixo teor de álcalis que passa para a fase solúvel da pasta. Esta constatação torna-se evidente porque os teores de álcalis dos cimentos diferem significativamente dos teores encontrados na água dos poros. Seria interessante de investigar o que acontece na pasta de cimento endurecida.

A tendência do teor de álcalis nos três cimentos é a mesma que a dos valores de pH, pois este parâmetro reflete a composição iônica nas soluções. Maior teor de álcalis apresenta maior valor de pH.

#### 4.4.3. Sulfatos, $\text{SO}_3$

Depois de analisado o pH, a condutividade e o teor de álcalis na fase solúvel das pastas, foi analisado o teor de sulfatos por cromatografia iônica. Os resultados obtidos por este método são expressos em íão sulfato,  $\text{SO}_4^{2-}$ , assim para melhor compreensão deste estudo, os valores foram convertidos para sulfato,  $\text{SO}_3$ . No Quadro 28 apresentam-se os resultados da concentração e do teor de sulfatos  $\text{SO}_3$ . Os cromatogramas resultantes encontram-se no Anexo II.

**Quadro 28** – Resultados do teor de  $\text{SO}_3$  na fase solúvel das pastas.

Combinações	Superplastificante	Tempo (min)	$\text{SO}_3$ (mg/L)	$\text{SO}_3$ (%)	
CC1	a)	8,5	8165	0,10	
		30	8205	0,09	
	$\text{SP}_G$	8,5	7826	0,12	
		30	7593	0,11	
	$\text{SP}_R$	8,5	8325	0,12	
		30	8166	0,13	
	$\text{SP}_A$	8,5	8287	0,12	
		30	7219	0,10	
	CC2	a)	8,5	15500	0,20
			30	14528	0,19
		$\text{SP}_G$	8,5	16297	0,21
			30	14117	0,19
$\text{SP}_R$		8,5	15069	0,19	
		30	14619	0,18	
$\text{SP}_A$		8,5	15663	0,21	
		30	14361	0,16	
		30	15333	0,18	

**Quadro 28** – Resultados do teor de SO<sub>3</sub> na fase solúvel das pastas (continuação do quadro anterior)

Combinações	Superplastificante	Tempo (min)	SO <sub>3</sub> (mg/L)	SO <sub>3</sub> (%)
CS1	a)	8,5	17268	0,19
		30	15643	0,18
	SP <sub>G</sub>	8,5	14206	0,21
		30	14192	0,19
	SP <sub>R</sub>	8,5	14935	0,20
		30	14996	0,19
	SP <sub>A</sub>	8,5	14976	0,17
		30	15333	0,18

a) Pasta sem adição de superplastificante

Verifica-se novamente não existir alterações significativas dos resultados dos sulfatos após 8,5 e 30 minutos após o início da amassadura pasta.

O cimento CC1, foi o cimento que libertou menos sulfatos para solução visto que também é este o cimento que possui o menor valor de sulfatos na sua constituição química. Observa-se que a adição de superplastificante no efeito do ião sulfato não apresenta um efeito evidente nas pastas cimentícias estudadas.

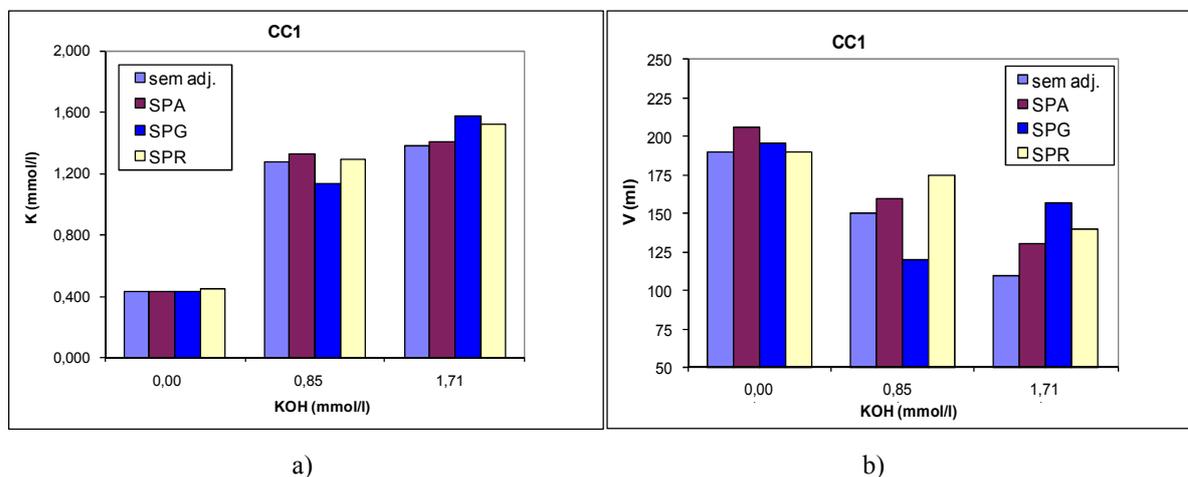
#### 4.5. Dopagens – Ensaio químicos

Nesta primeira fase pretendia-se verificar qual a influência da adição de álcalis à pasta cimento-superplastificante. Foram ensaiados os cimentos com dopagens sem adição de superplastificante e posteriormente com superplastificante. Fizeram-se dopagens com NaOH e KOH. A extração da fase aquosa das pastas foi realizada passados 8,5 minutos após a amassadura das pastas. Tinha-se verificado por ensaios anteriores que não havia alterações significativas dos resultados passados 30 min. Os quadros com os resultados obtidos encontram-se no Anexo III.

##### 4.5.1. Adição de hidróxido de potássio, KOH

De seguida apresentam-se os resultados obtidos para os três tipos de cimento com os superplastificantes escolhidos.

- i) Na Figura 51 representa-se graficamente os resultados obtidos para as pastas de cimento CC1 dopadas (sem superplastificante e com a adição dos superplastificantes SP<sub>A</sub>, SP<sub>G</sub> e SP<sub>R</sub>). É também representado graficamente o volume retirado da fração solúvel das pastas analisadas.

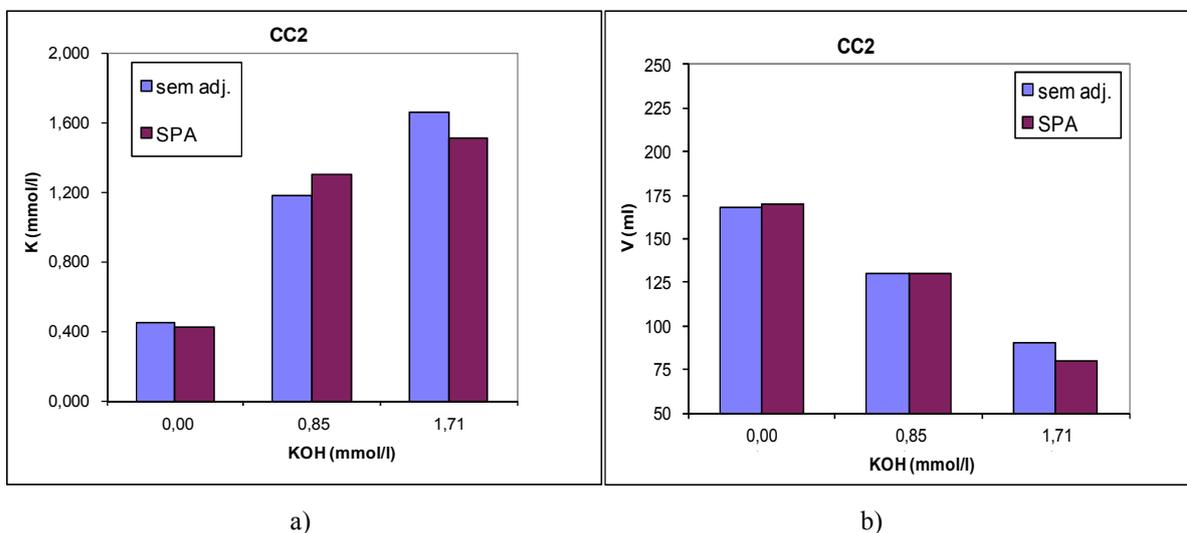


**Figura 51** – Dopagens do cimento CC1 com KOH: (a) concentração K<sup>+</sup>, (b) volume retirado de fase solúvel.

Pela observação da figura anterior, verifica-se que acima da concentração de 0,85 mmol/L de KOH adicionado, a influência da dopagem com mais KOH não provoca alterações muito significativas na fase solúvel, ou seja existe uma maior adsorção/consumo de álcalis de potássio na estrutura cimento-superplastificante nesta concentração do que em relação à concentração de 1,71 mmol/L. Em solução, não se verifica um aumento da concentração de potássio para o dobro visto que a concentração dopada é também maior. Ou seja, a quantidade dopada não é diretamente proporcional à encontrada na água dos poros. Verifica-se que em termos de superplastificante, a pasta com o SP<sub>G</sub> é a que apresentou maior acréscimo de potássio na água do poro.

Em termos de volume extraído, verifica-se um decréscimo à medida que aumentamos a concentração de dopagem, o que indicará uma perda de trabalhabilidade da pasta pela influência de mais álcalis de potássio. Apenas com o superplastificante SP<sub>G</sub>, é que esta tendência é contrariada. Verifica-se um aumento do volume extraído para a concentração 1,71 mol/l (para confirmar este valor dever-se-ia ter realizado uma repetição). Não foi possível testar mais pastas devido à disponibilidade de material e ao facto destes ensaios serem muito morosos e trabalhosos.

- ii) Na Figura 52 é representado graficamente os resultados obtidos para as pastas de cimento CC2 dopadas (sem superplastificante e com a adição dos superplastificantes SP<sub>A</sub>, SP<sub>G</sub> e SP<sub>R</sub>). É também representado graficamente o volume retirado da fração solúvel das pastas analisadas.

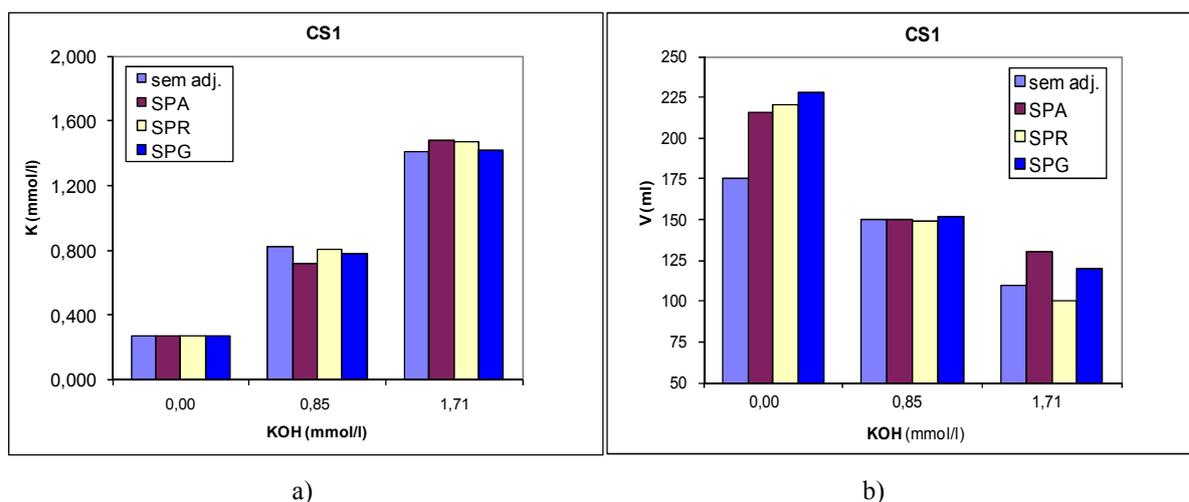


**Figura 52** – Dopagens do cimento CC2 com KOH: (a) concentração K<sup>+</sup>, (b) volume retirado de fase solúvel.

Pela observação dos gráficos, verifica-se que acima da concentração dopada de 0,85 mmol/L de KOH, a influência da dopagem com mais KOH não provoca alterações muito significativas na fase solúvel e que a adição de KOH influencia de algum modo a ação do superplastificante. Pois sem qualquer adição de superplastificante se obtém valores maiores de álcalis de potássio em solução e também se obtém a mesma ou até mais quantidade de extrato solúvel. O volume de extração diminui com o aumento da dopagem. Verifica-se também que os volumes extraídos de fase aquosa são inferiores aos obtidos nas pastas cimentícias CC1.

Não foram feitas mais pastas com este cimento, devido à falta de disponibilidade de material.

- iii) Representa-se graficamente na Figura 53, os resultados obtidos para as pastas de cimento CS1 dopadas (sem superplastificante e com a adição dos superplastificantes SP<sub>A</sub>, SP<sub>G</sub> e SP<sub>R</sub>). O volume retirado da fração aquosa das pastas analisadas é também representado graficamente.



**Figura 53** – Dopagens do cimento CS1 com KOH: (a) concentração K<sup>+</sup>, (b) volume retirado de fase solúvel.

Observando os gráficos construídos, verifica-se novamente uma maior influência da dopagem de KOH de 0,85 mmol/L. Existe novamente a ideia de que a adição de potássio afeta a ação do superplastificante visto que quando se adiciona potássio e superplastificante não existe uma variação significativa da concentração de potássio. Por exemplo, na concentração de 0,85 mmol/L, as concentrações em K<sup>+</sup> das pastas com superplastificantes são menores do que a concentração da pasta sem superplastificante. Para a concentração de 1,71 mmol/L, as concentrações são praticamente iguais ou ligeiramente superiores à da pasta sem superplastificante. Nos volumes retirados de extrato solúvel verifica-se para todas as pastas que existe diminuição da quantidade de solução à medida que se aumenta a quantidade dopada. Entre superplastificantes, as diferenças de concentração obtidas e volumes retirados, não são muito dispares mesmo entre superplastificantes diferentes e para uma mesma concentração.

Resumindo:

- Verifica-se que acima da concentração de 0,85 mmol/L de KOH adicionado, a influência da dopagem com mais KOH não provoca alterações muito significativas no teor de potássio da fase aquosa das pastas cimentícias;
- A quantidade dopada não é diretamente proporcional à encontrada na água dos poros;
- Verifica-se que em termos de superplastificante, não existir a preponderância de ação de um tipo de superplastificante;

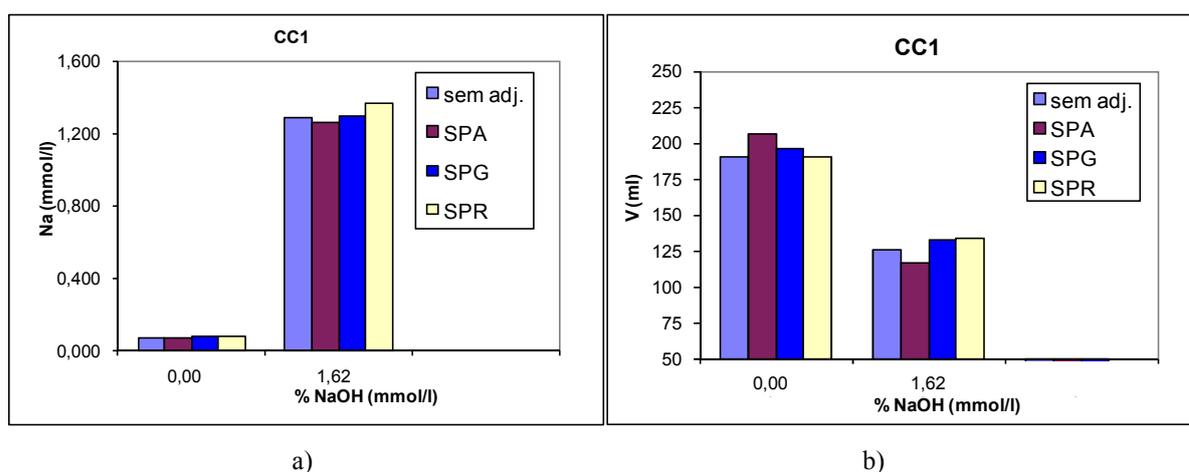
- Em termos de volume extraído, verifica-se um decréscimo à medida que aumentamos a concentração de dopagem, o que indicará uma perda de trabalhabilidade da pasta pela influência de mais álcalis de potássio. Apenas na pasta CC1 com o superplastificante SP<sub>G</sub>, é que não se verifica esta tendência.

- As pastas cimentícias CC2, apresentam os menores volumes extraídos de fase aquosa dos poros. Isto deve-se ao possivelmente ao facto deste cimento ser o que apresenta o maior valor de finura, necessitando de mais quantidade de superplastificante, e assim promover uma maior ação na redução do teor de água na pasta.

#### 4.5.2. Adição de hidróxido de sódio, NaOH

Nesta dopagem fez-se apenas a adição de NaOH a 1,62 mmol/L. Verificou-se que já com esta percentagem havia uma grande perda da trabalhabilidade da pasta, as filtrações eram mais difíceis e extraiu-se menos volume de extrato solúvel do que com KOH. De seguida apresentam-se os resultados obtidos para os três tipos de cimento com os superplastificantes escolhidos.

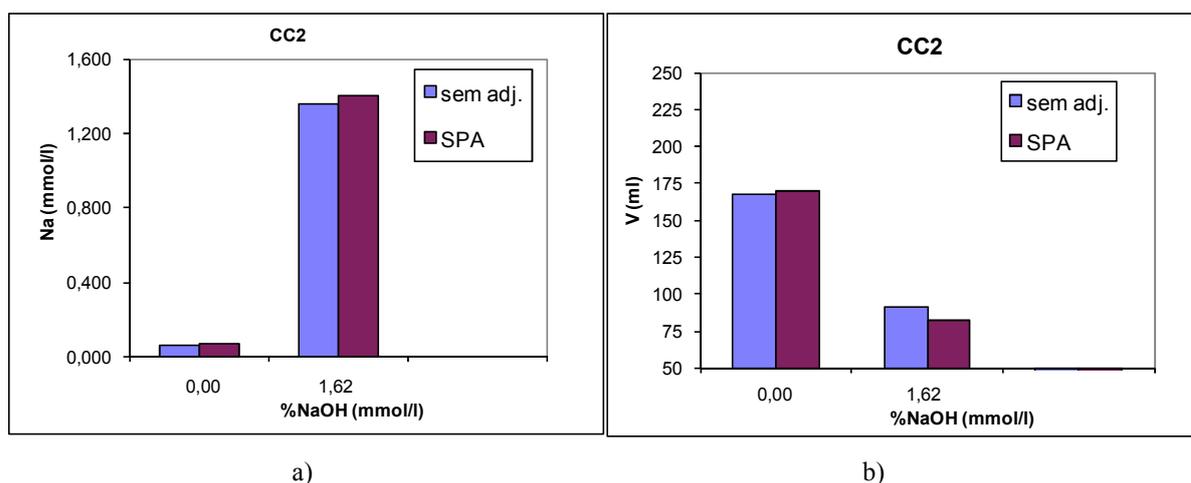
i) Na Figura 54 representa-se graficamente os resultados obtidos para a dopagem do cimento CC1 sem e com a adição dos superplastificantes SP<sub>A</sub>, SP<sub>G</sub> e SP<sub>R</sub>. É também representado graficamente o volume retirado da fração solúvel das pastas analisadas.



**Figura 54** – Dopagens do cimento CC1 com NaOH: (a) concentração Na<sup>+</sup>, (b) volume retirado de fase solúvel.

Tendo em atenção os gráficos anteriores, verifica-se que a adição de NaOH é bastante evidente na fase solúvel e que como aconteceu no caso da dopagem com KOH, a adição do superplastificante não é muito notória. Os volumes retirados são menores aos retirados aquando dopados com KOH, e verifica-se uma diminuição do seu volume extraído com a presença de NaOH. Entre superplastificantes verifica-se, que a pasta cimentícia com SP<sub>R</sub> apresenta um maior valor de Na<sup>+</sup> em solução e maior volume extraído de solução em presença da dopagem.

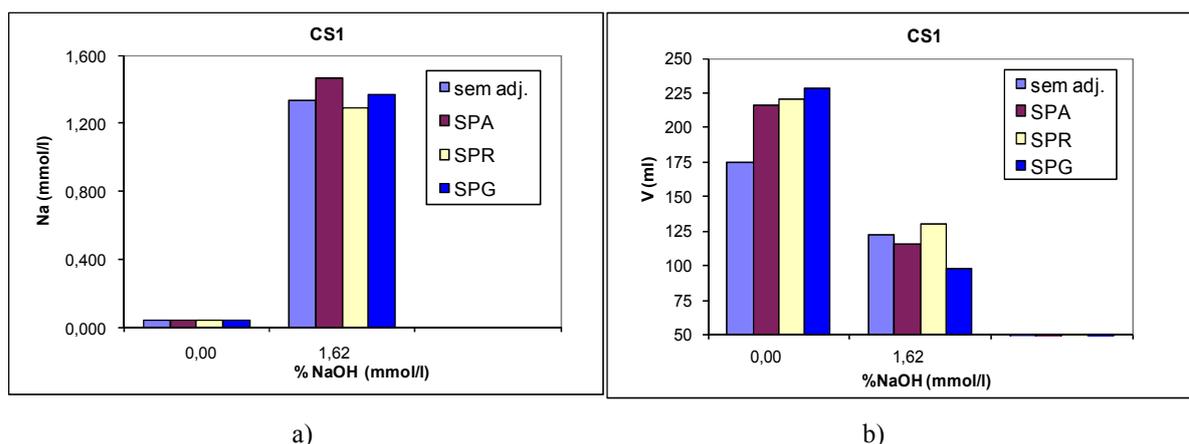
- ii) Na Figura 55, são representados os gráficos com os resultados obtidos para a dopagem da pasta cimentícia CC2 sem e com a adição do superplastificante SP<sub>A</sub>. O volume retirado da fração solúvel das pastas analisadas é representado graficamente.



**Figura 55** – Dopagens do cimento CC2 com NaOH: (a) concentração Na<sup>+</sup>, (b) volume retirado de fase solúvel.

Pela configuração dos gráficos, observa-se que a adição de NaOH influencia significativamente a composição química da solução das pastas analisadas pois existe muito sódio em solução aquando comparado à pasta sem dopagem. A quantidade extraída de fase aquosa foi menor do que a retirada no cimento anterior com o mesmo superplastificante.

- iii) Os resultados obtidos do teor de sódio para a pasta cimentícia CS1, são representados na Figura 56. Para além destes resultados são também apresentados graficamente os resultados do volume extrato aquoso retirado.



**Figura 56** – Dopagens do cimento CS1 com NaOH: (a) concentração Na<sup>+</sup>, (b) volume retirado de fase solúvel.

Observando as figuras anteriores, verifica-se que este cimento apresenta mais sódio em solução e que se mantém a tendência de diminuição de volume extraído com o efeito da dopagem. A influência do superplastificante continua a ser afetada pela presença de mais álcalis na pasta, visto que os valores com e sem superplastificante não sofrem alterações significativas. Em termos de superplastificante, verifica-se que a pasta cimentícia CS1+SP<sub>A</sub> apresenta mais sódio em solução e foi na pasta CS1+SP<sub>R</sub> que se retirou mais volume de solução.

Em resumo, com estes ensaios químicos, podemos verificar o seguinte:

- Nas pastas cimentícias CC1, a que apresenta um maior valor de Na<sup>+</sup> em solução e o maior volume extraído em presença da dopagem é a que contém o superplastificante SP<sub>R</sub>;
- Entre todas as pastas cimentícias, a pasta que apresenta o maior valor de sódio em solução foi a pasta CS1+SP<sub>A</sub> e foi na pasta CS1+SP<sub>R</sub> que se retirou mais volume de solução;
- As pastas cimentícias CC2, apresentam os menores volumes extraídos de fase aquosa dos poros. O que já acontecia na dopagem com KOH. Este facto deve ser devido ao seu valor de finura que é o mais alto entre cimentos;
- A adição tanto de sódio como de potássio promove a retenção de água na estrutura cimento-superplastificante;
- A adição de NaOH diminui a trabalhabilidade da pasta em relação à adição de KOH.

Apesar de não existir uma tendência evidente em termos de tipo de cimento e superplastificante na presença da dopagem de álcalis, é importante referir que estudos encontrados na literatura não contemplam os álcalis solúveis. Por conseguinte, sempre que são efetuados estudos tem que se ter isso em conta para uma correta interpretação dos resultados.

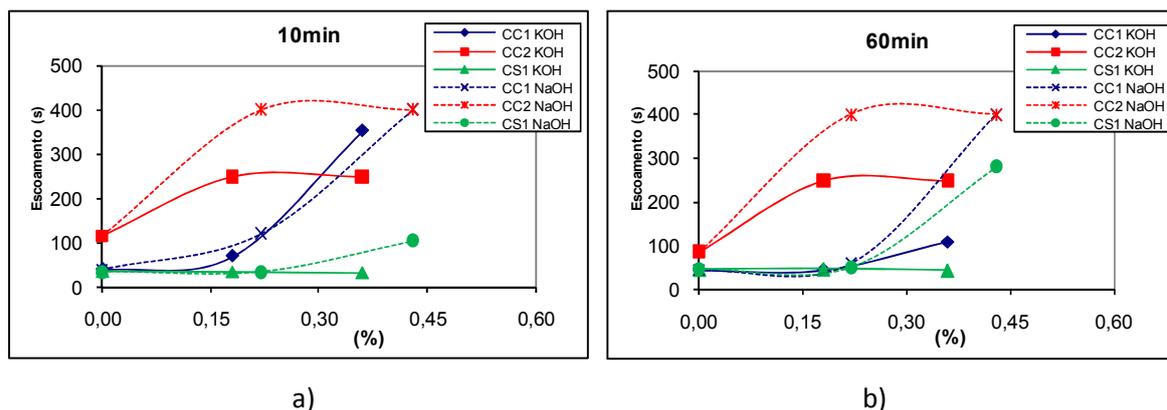
#### **4.6. NaOH e KOH – Ensaio físicos**

Nesta fase pretendia-se verificar qual o álcalis que mais influência na interação cimento-superplastificante e se possível determinar um teor ótimo. Também é importante avaliar a influência destas dopagens na fluidez das pastas. Foram ensaiados os cimentos com dopagens de KOH de 0,18 e 0,36 % e com dopagens de NaOH de 0,22 e 0,43 %. Estes teores foram escolhidos tendo em conta os valores encontrados na literatura e tentou-se adicionar a mesma quantidade de reagente. Devido à massa molar dos compostos é que existe uma ligeira diferença nas percentagens adotadas. Para verificar se existam algumas alterações significativas na consistência ao longo do tempo, fizeram-se os ensaios de escoamento e espalhamento passados 10 e 60 minutos após o início da amassadura. Apresentam-se de seguida os resultados de forma gráfica para melhor se avaliar as tendências. São apresentados os escoamentos e os espalhamentos aos 10 e 60 minutos para os vários tipos de cimento com os três superplastificantes em estudo. A linha tracejada apresenta a tendência da dopagem do NaOH e a linha cheia apresenta a tendência da dopagem do KOH. É de salientar que o valor de 400 segundos de escoamento foi escolhido como sendo um valor indicativo de que não existiu qualquer escoamento das pastas.

##### 4.6.1. Ensaio de Escoamento

De seguida, apresentam-se graficamente os escoamentos para os 10 e 60 minutos, dos vários cimentos com um dado superplastificante. No mesmo gráfico são representadas as tendências do escoamento com os dois tipos de dopagens. Os Quadros de valores encontram-se no Anexo III.

- i) Na figura 57 representa-se graficamente o escoamento das pastas de cimento mais superplastificante SP<sub>G</sub>, dopadas com NaOH e KOH.



**Figura 57** – Escoamentos das pastas cimento/superplastificante  $SP_G$ ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.

Pela observação dos gráficos verifica-se que o cimento CS1, é o que apresenta melhores valores de escoamento com os dois tipos de dopagem e que a dopagem com NaOH, produz maiores perdas de fluidez em relação à dopagem com KOH. O escoamento sofre um agravamento e nalguns casos mantém-se praticamente igual à medida que se aumenta a percentagem de dopagem.

Relativamente às pastas cimentícias com este superplastificante PC (aos 10 minutos), verifica-se que para a pasta com o cimento CC1, até à percentagem que ronda os 0,2 %, a dopagem com NaOH, promove maiores escoamentos mas acima desta percentagem, já é a dopagem com KOH que proporciona maiores escoamentos. Para o cimento CC2, a adição com NaOH proporciona maiores escoamentos para todas as percentagens em relação à adição com KOH. No caso do cimento CS1, só acima da percentagem 0,2 % é que se verifica diferenças evidentes entre dopagens, ou seja, a adição de NaOH apresenta maiores escoamentos.

Entre os 10 e os 60 minutos, não se verificam alterações significativas no geral, excetuando aos 60 minutos para o cimento CC1 dopado com KOH, que apresenta uma melhoria na fluidez, enquanto com a dopagem de NaOH, mantém-se a tendência. O cimento CC2 apresenta os valores de escoamento mais altos.

- ii) Na Figura 58 representa-se graficamente o escoamento das pastas de cimento mais superplastificante  $SP_R$ , dopadas com NaOH e KOH.

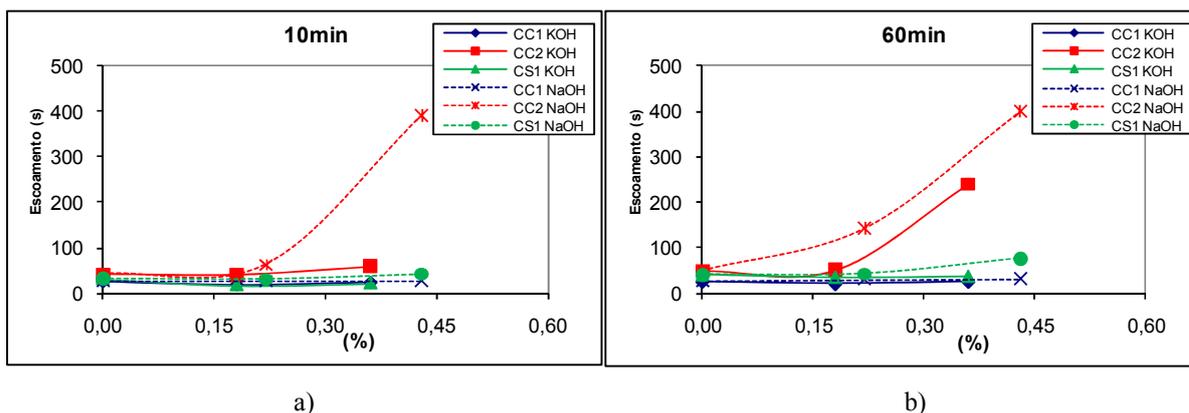


Figura 58 – Escoamentos das pastas cimento/superplastificante  $SP_R$ ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.

Observando os gráficos anteriores, verifica-se que a dopagem com NaOH, provoca maiores tempos de escoamento do que em relação com a dopagem de KOH. A combinação com o cimento CC2 é a que mais se evidencia, com o aumento do tempo de espera para 60 minutos, o tempo ainda é maior. Continua-se a verificar que com o aumento da percentagem de dopagem de NaOH e KOH, existe uma ligeira perda da fluidez nas pastas analisadas.

iii) Na Figura 59 representa-se graficamente o escoamento das pastas de cimento mais superplastificante  $SP_A$ , dopadas com NaOH e KOH.

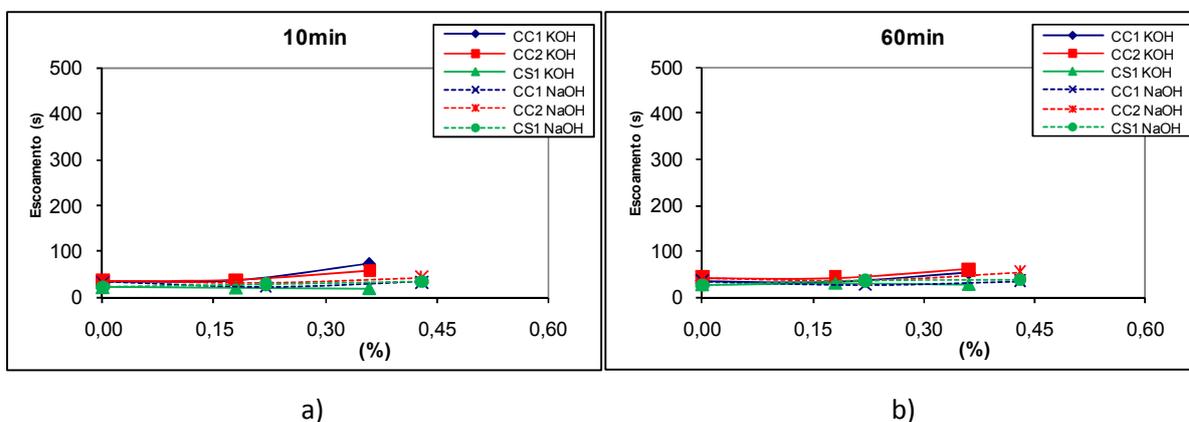


Figura 59 – Escoamentos das pastas cimento/superplastificante  $SP_A$ ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.

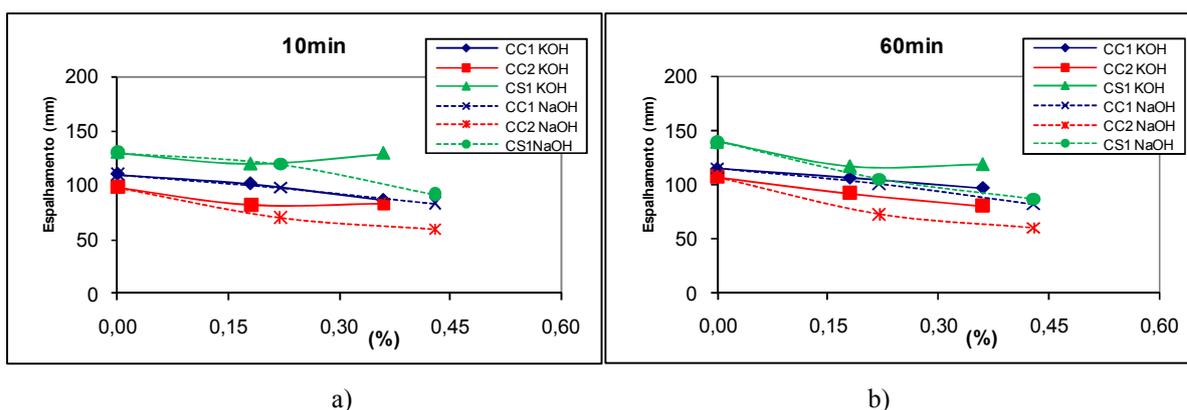
Os gráficos construídos demonstram que entre cimentos para este superplastificante (é o superplastificante que possui o menor valor de álcalis), o comportamento das dopagens é semelhante. Estas pastas apresentam valores baixos de escoamentos e o cimento CC2 que com os superplastificantes anteriores apresentava os piores tempos de escoamento, aqui já apresenta valores muito mais baixos e semelhantes aos dos outros cimentos.

Em resumo, observa-se que a dopagem com NaOH, promove tempos de escoamento maiores do que o KOH e que o cimento CS1 é o que apresenta tempos de escoamento mais baixos e o cimento CC2, tempos de escoamento maiores. Entre superplastificantes, o produto SP<sub>G</sub> é o que apresenta pastas com valores de escoamento maiores tanto aos 10 como aos 60 minutos após amassadura. É o superplastificante que apresenta maiores variações nos tempos de escoamento entre superplastificantes à medida que se aumenta as dopagens de NaOH e KOH, pois para os outros produtos verifica-se que à medida que se aumenta a concentração dopada quer de NaOH quer no KOH, os tempos de escoamento são maiores, ou seja, a fluidez das pastas sofre um agravamento. Observou-se ainda que com a adição quer de NaOH quer de KOH, o superplastificante que apresenta melhoria na fluidez com os três cimentos, é o superplastificante SP<sub>A</sub>.

#### 4.6.2. Ensaio de espalhamento

Neste sub-capítulo, apresentam-se graficamente os espalhamentos para os 10 e 60 minutos, dos vários cimentos com um dado superplastificante. No mesmo gráfico são representadas as tendências do escoamento com os dois tipos de dopagens. Os quadros com os resultados em mm dos espalhamentos, encontram-se no Anexo III.

i) A Figura 60 ilustra graficamente o espalhamento das pastas de cimento mais superplastificante SP<sub>G</sub>, dopadas com NaOH e KOH.



**Figura 60** – Espalhamentos das pastas cimento/superplastificante SP<sub>G</sub>; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.

Visualizando as figuras anteriores das pastas cimentícias com o superplastificante SP<sub>G</sub>, verifica-se na globalidade que a dopagem com NaOH, resulta em valores de espalhamento menores do que os originados pela dopagem com KOH. O cimento CS1 com este

superplastificante apresenta maiores valores de espalhamento em relação aos restantes cimentos. Com o cimento CC2, nota-se uma notória perda de trabalhabilidade com o aumento da percentagem de dopagem. Isto é mais evidente com a adição de NaOH. Os resultados aos 60 minutos são muito semelhantes aos encontrados aos 10 minutos, ressalvando que para a pasta com cimento CS1 aos 60 minutos, o decréscimo de valores de espalhamento à medida que se aumenta as adições é mais evidente. Estes resultados acompanham as tendências já observadas nos resultados do escoamento.

ii) É representado graficamente na Figura 61 o espalhamento das pastas de cimento mais superplastificante  $SP_R$ , dopadas com NaOH e KOH.

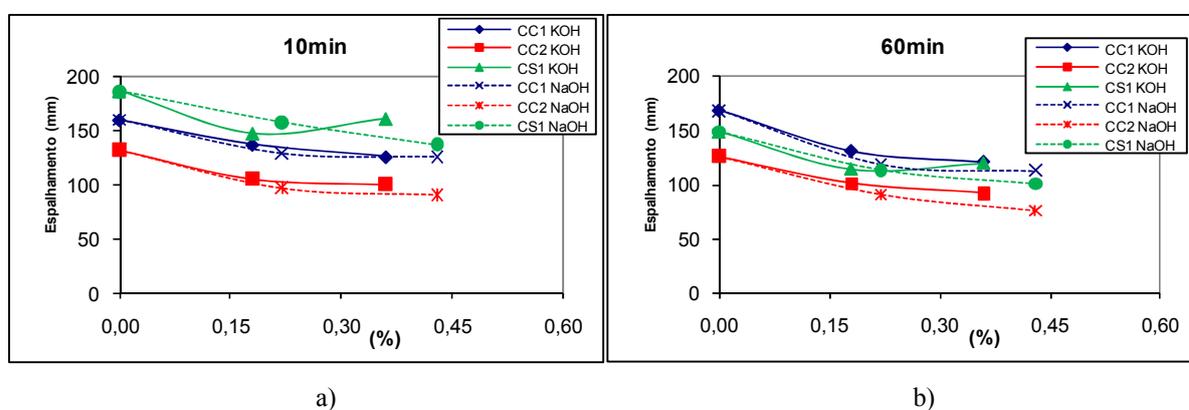
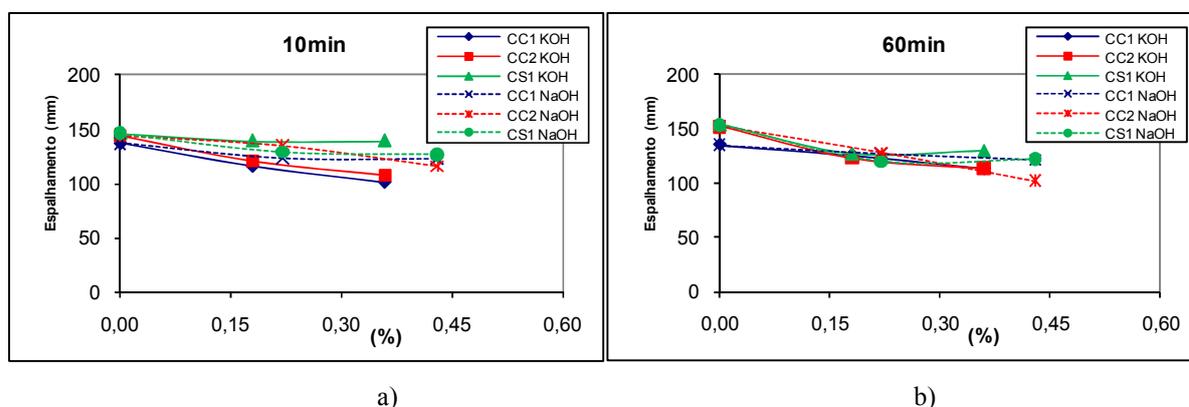


Figura 61 – Espalhamentos das pastas cimento/superplastificante  $SP_R$ ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.

Visualizando os gráficos anteriores das pastas cimentícias, verifica-se que se mantém a tendência de perda de fluidez à medida que se aumenta a percentagem de dopagem e no geral a dopagem que influencia mais negativamente é a de NaOH. A pasta do cimento CS1 é a que apresenta maiores valores de espalhamento aos 10 minutos mas aos 60 minutos, passa a ser a pasta do cimento CC1. O cimento CC2 apresenta os valores mais baixos de espalhamento tanto aos 10 como 60 minutos. Nota-se que com o passar do tempo, os valores de espalhamento pioram ligeiramente com este superplastificante. A combinação de cimentos com este superplastificante proporciona em relação ao anterior, valores de espalhamento maiores. Observa-se ainda que na pasta de cimento CS1 até à percentagem que ronda os 0,2 %, a trabalhabilidade é melhor com a adição de NaOH mas acima desta percentagem já prevalece a dopagem de KOH. Esta tendência também se verifica aos 60 minutos mas com valores obtidos de espalhamento menores.

iii) Na Figura 62 representa-se graficamente o espalhamento das pastas de cimento mais superplastificante SP<sub>A</sub>, dopadas com NaOH e KOH.



**Figura 62** – Espalhamentos das pastas cimento/superplastificante SP<sub>A</sub>; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.

A tendência da diminuição dos valores de espalhamento à medida que se aumenta a percentagem de dopagem tanto para NaOH como KOH mantém-se. Neste caso, não é tão notória a influência negativa da dopagem com NaOH no que diz respeito às três pastas de cimento com este superplastificante, tal como sucede nos ensaios de escoamento. Aos 60 minutos após a amassadura, observa-se que os valores obtidos para as pastas são muito semelhantes entre si à medida que se aumenta a percentagem de adição dos dois reagentes. Não existe uma clara tendência, entre pastas cimentícias, pode-se dizer apenas que a pasta de cimento CS1 apresenta valores ligeiramente maiores.

Tendo em conta o que foi anteriormente referido:

- Para determinados superplastificantes, não existe uma clara tendência da influência das dopagens, caso mais evidente, no superplastificante SP<sub>A</sub>;
- Passados os 60 minutos após o início da amassadura, existem algumas diferenças nos valores relativamente aos 10 minutos, e isso é mais evidente nas pastas cimentícias com superplastificante SP<sub>R</sub>;
- No geral, a dopagem com NaOH influencia mais negativamente a fluidez das pastas;
- Entre superplastificantes, observa-se que as pastas com o superplastificante SP<sub>G</sub>, apresenta valores de espalhamento menores, logo perda de fluidez quando comparado com os outros;

- Na grande maioria dos resultados, o cimento CS1 é o que apresenta os melhores valores para o escoamento e para o espalhamento e o cimento CC2, os valores mais desfavoráveis;
- Não foi possível encontrar um valor ótimo de álcalis, tanto de sódio como de potássio;
- No geral, com o aumento da percentagem da dopagem quer com NaOH quer com KOH, existe diminuição da fluidez ;
- Observa-se ainda que a combinação mais afetada negativamente em termos de fluidez pela adição de NaOH e KOH foi a CC2-SP<sub>G</sub>.

#### **4.7. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ensaio físicos**

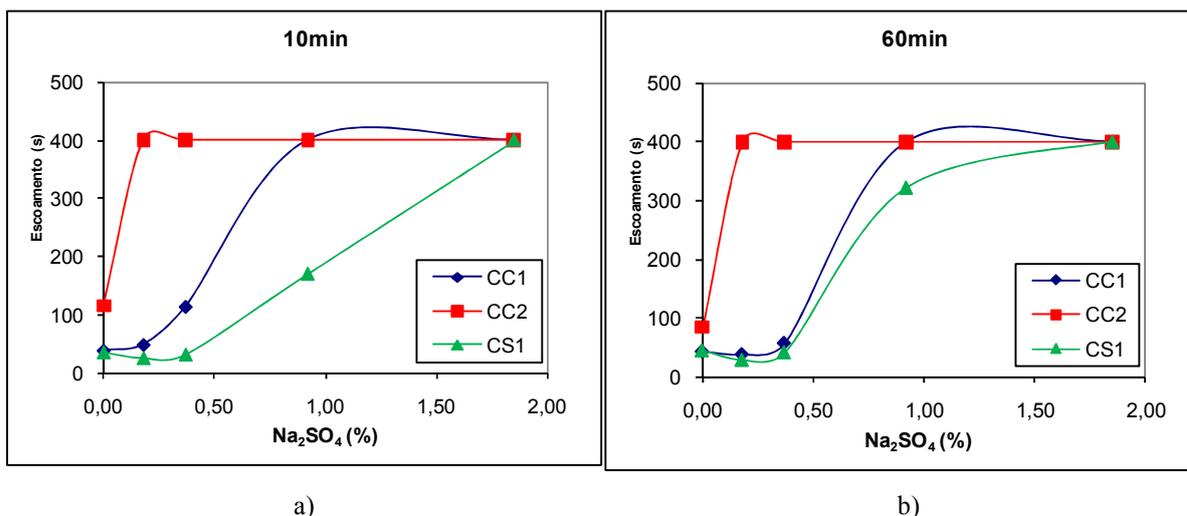
Com esta etapa do trabalho, pretendia-se verificar qual a influência do sulfato na interação cimento-superplastificante e se possível determinar um teor ótimo. Avaliou-se em termos da fluidez das pastas. Foram ensaiados os cimentos com dopagens de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que iam de 0,18 a 1,85 %. Estes valores foram escolhidos tendo em conta o que se encontrava na literatura e a disponibilidade de materiais. Para verificar se existiam algumas alterações significativas nos resultados ao longo do tempo, fizeram-se os ensaios de escoamento e espalhamento passados 10 e 60 minutos após o início da amassadura.

Os resultados são representados de forma gráfica para melhor se avaliar as tendências. São apresentados os escoamentos e os espalhamentos aos 10 e 60 minutos para os vários tipos de cimento com os três superplastificantes em estudo. Os resultados que deram origem aos gráficos dos ensaios de escoamento e espalhamento encontram-se no Anexo III.

##### 4.7.1. Ensaio de escoamento

Neste sub-capítulo, encontram-se representados de forma gráfica os resultados obtidos do escoamento das pastas cimentícias em segundos, das pastas dopadas com várias percentagens de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. É de salientar que o valor de 400 segundos de escoamento foi escolhido como sendo um valor indicativo de que não existiu qualquer escoamento das pastas.

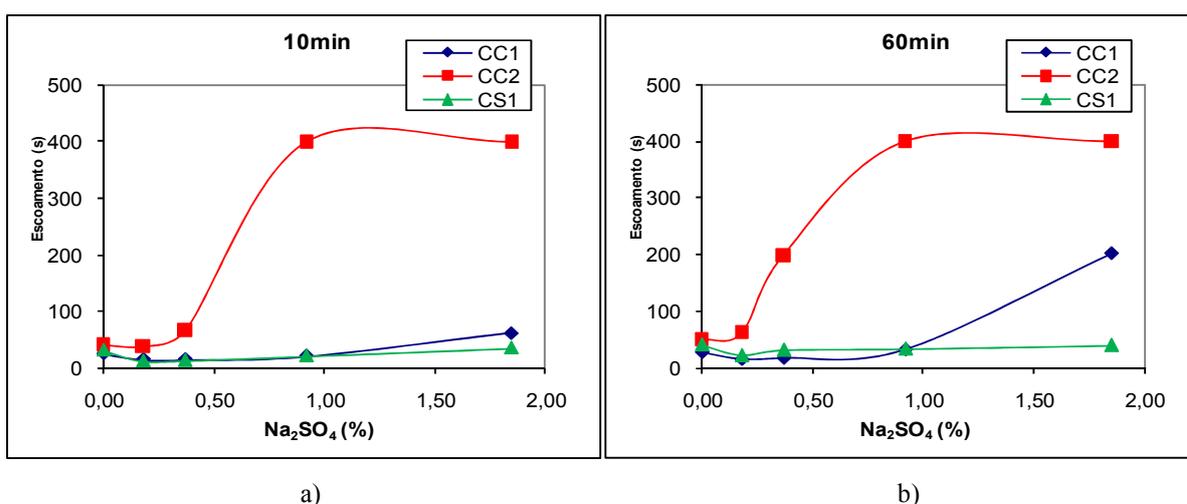
- i) A Figura 63 representa graficamente o escoamento das pastas de cimento mais superplastificante SP<sub>G</sub>, dopadas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figura 63** – Escoamento das pastas cimento/superplastificante SP<sub>G</sub> com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.

Observando os gráficos anteriores, verifica-se que à medida que se aumenta a percentagem de dopagem, diminui a fluidez. A pasta de cimento CC2 (este cimento é o que apresenta maior valor de sulfatos) é a que tem o pior comportamento, pois a partir da percentagem 0,18 % de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adicionada, não existe qualquer mudança de comportamento. A pasta com o cimento CS1 apresenta uma melhor fluidez pois obteve-se tempos de escoamento de menores. Os resultados aos 60 minutos são muito semelhantes aos encontrados aos 10 minutos.

ii) O escoamento das pastas de cimento mais superplastificante SP<sub>R</sub>, dopadas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é representado na Figura 64.



**Figura 64** – Escoamento das pastas cimento/superplastificante SP<sub>R</sub> com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.

Analisando os resultados obtidos, observa-se que se mantém a tendência anteriormente observada de que à medida que se aumenta a percentagem de dopagem com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , diminui a fluidez. Com este superplastificante torna-se mais evidente a influência negativa da dopagem sobre o cimento CC2 apesar deste apresentar uma melhor fluidez em relação ao anterior superplastificante. Os resultados aos 60 minutos continuam a ser semelhantes aos obtidos aos 10, com a ressalva de que existem percentagens de dopagens em que comparativamente aos 10 minutos foram obtidos valores superiores.

iii) Na Figura 65 representa-se graficamente o escoamento das pastas de cimento mais superplastificante  $\text{SP}_A$ , dopadas com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

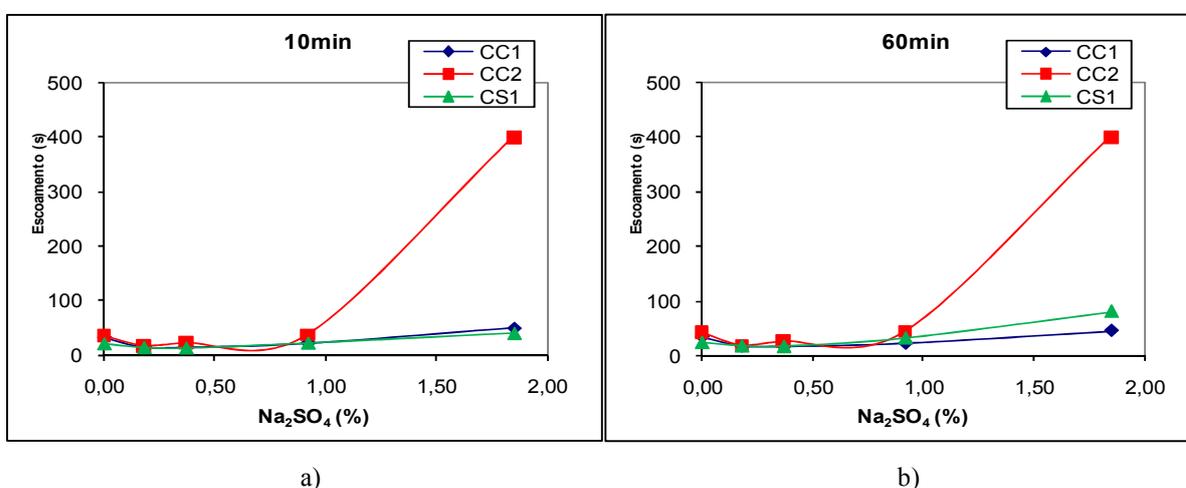


Figura 65 - Escoamento das pastas cimento/superplastificante  $\text{SP}_A$  com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.

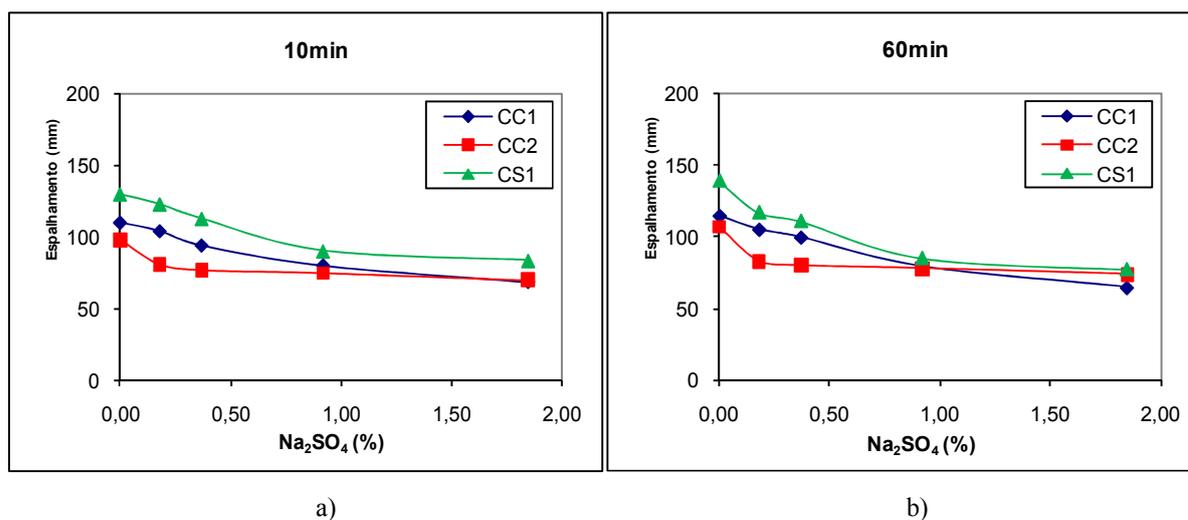
No caso deste superplastificante, verifica-se que a tendência de diminuição de fluidez mantém-se, com o aumento da percentagem da dopagem com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e este facto é mais evidente na amostra de cimento CC2. Verifica-se ainda que com este superplastificante se obtém valores de escoamento menores do que os observados com os anteriores superplastificantes. O comportamento dos restantes cimentos é muito semelhante tanto aos 10 como aos 60 minutos.

No geral, com a dopagem de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , existe uma diminuição da fluidez, e este facto é mais evidente no que diz respeito ao cimento CC2. O superplastificante  $\text{SP}_A$  é o que proporciona pastas com melhores resultados de fluidez e o superplastificante  $\text{SP}_G$  é o que origina os valores maiores de tempo de escoamento. Não se verificam alterações significativas dos resultados do escoamento entre os 10 e os 60 minutos após o início da amassadura.

#### 4.7.2. Ensaio de espalhamento

Os resultados obtidos para o espalhamento das pastas dopadas com várias percentagens de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  encontram-se representados graficamente nas figuras a seguir apresentadas.

i) Na Figura 66 está representado graficamente o espalhamento das pastas de cimento mais superplastificante  $\text{SP}_G$ , dopadas com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



**Figura 66** – Espalhamento das pastas cimento/superplastificante  $\text{SP}_G$  com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.

Observando os gráficos anteriores, verifica-se que a dopagem com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  afeta negativamente o espalhamento e como já se tinha verificado no ensaio de escoamento, o cimento CC2 é também o que apresenta os resultados mais baixos. Dos 10 para os 60 minutos, não se verificam alterações significativas nos espalhamentos das pastas ensaiadas.

ii) Os resultados do espalhamento das pastas de cimento mais superplastificante  $\text{SP}_R$ , dopadas com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , encontram-se representados na Figura 67.

A figura 67 ilustra que o comportamento com este superplastificante promove maiores valores de espalhamento do que em relação ao superplastificante anterior analisado e que o cimento que sofre mais influência com a dopagem é o CC2. Dos 10 para os 60 minutos, a única observação mais evidente é que com o cimento CS1, os resultados do espalhamento

aos 60 minutos diminuíram, havendo uma perda da trabalhabilidade com o passar do tempo.

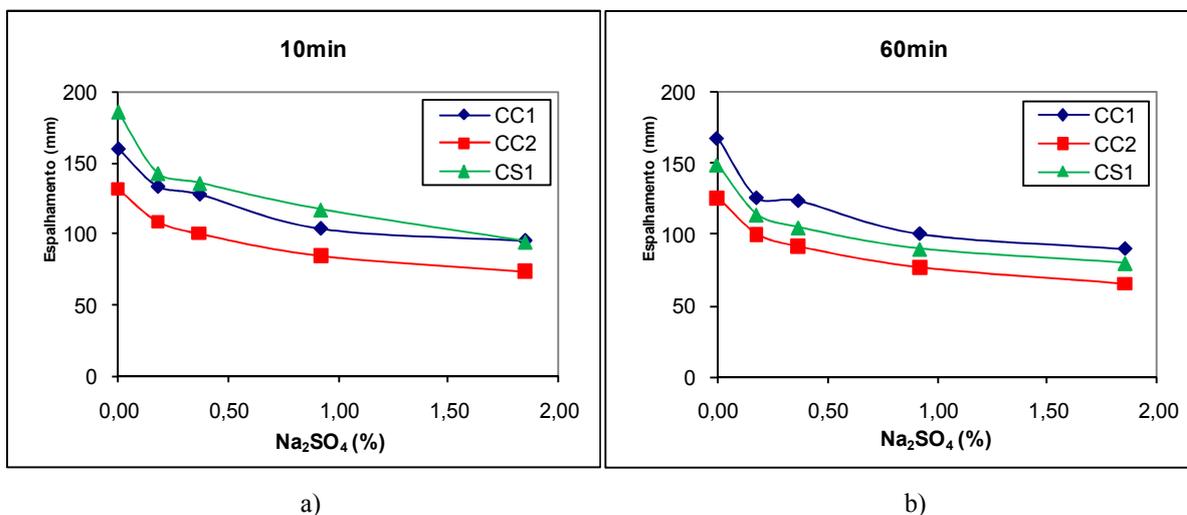


Figura 67 – Espalhamento das pastas cimento/superplastificante SP<sub>R</sub> com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.

iii) A Figura 68 ilustra graficamente o espalhamento das pastas de cimento mais superplastificante SP<sub>A</sub>, dopadas com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

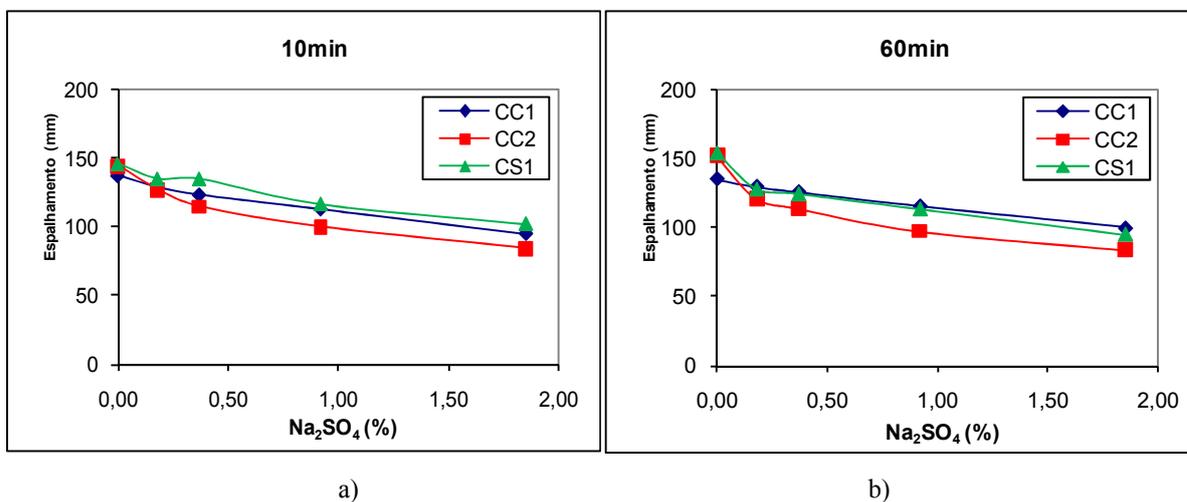


Figura 68 – Espalhamento das pastas cimento/superplastificante SP<sub>A</sub> com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (a) 10 minutos, (b) 60 minutos.

Continua-se a verificar que o cimento CC2 é o que apresenta os valores mais baixos de espalhamento. Existe em todas as pastas um decréscimo do espalhamento à medida que se

adiciona o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . O aumento do tempo de repouso da pasta não provoca alterações significativas nos resultados do espalhamento.

Em resumo pode-se afirmar o seguinte:

- Do conjunto dos resultados do espalhamento e escoamento, pode-se verificar que a fluidez diminui na presença do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
- Este facto é mais evidente nas pastas com o cimento CC2 onde se registam os maiores valores de escoamento e os menores valores de espalhamento;
- O cimento CS1 é o que apresenta os valores mais favoráveis de escoamento e espalhamento;
- Para estes níveis de dopagem com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , não se verifica a existência de nenhum teor ótimo;
- Não existem alterações significativas nos resultados com 10 para 60 minutos;
- Em termos de superplastificantes, pode-se verificar que o superplastificante  $\text{SP}_G$  é o que apresenta os valores mais baixos de espalhamento e os maiores tempos de escoamento;
- Verifica-se ainda que a pasta cimento-superplastificante mais afetada negativamente em termos de fluidez pela adição deste agente dopante foi a CC2- $\text{SP}_G$ .

## **5. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS**

### **5.1. Considerações finais**

Cada vez mais se torna importante estudar a influência que os materiais têm na construção e aplicação em obra. Os produtos utilizados são cada vez mais melhorados e otimizados para dar resposta às necessidades emergentes da sua aplicabilidade no meio socioeconómico, humano e ambiental. Visando, esclarecer ou até comprovar determinadas noções relativas à compatibilidade dos materiais, surgiu este estudo que se apoiou numa pesquisa bibliográfica e atividade experimental de modo a atingir os objetivos propostos. Verificou-se que o tema da influência do cimento na interação cimento-superplastificante, abrange um largo número de investigações com respostas complexas e noções teóricas ainda desconhecidas, que necessitam de um maior aprofundamento e compreensão lógica dos mecanismos e fenómenos envolvidos.

### **5.2. Principais conclusões alcançadas**

Como já foi anteriormente referido, este tema contém uma vasta complexidade mas alguns aspetos foram facilmente evidenciados. Existem vários fatores que influenciam a interação cimento-superplastificante. Neste estudo foram focados com mais ênfase os fatores relativos à influência do cimento, nomeadamente o tipo de cimento e a sua constituição química e mineralógica. Verificou-se que cimentos de produtores diferentes, com a mesma classificação (CEM I) e com o mesmo tipo de resistência mecânica, como por exemplo, os cimentos CC1 e CS1, possuem características bastante diferentes. No decorrer da atividade experimental, verificou-se que até para um mesmo cimento mas com datas de produção diferentes apresentam valores de composição e comportamento físico diferente.

Em obra, para o fabrico do betão, é importante, conhecer previamente com algum detalhe, a constituição química do cimento, optando sempre por um cimento que se encontre nas

mesmas condições, mesmo tipo, mesmo fabricante, mesma data de colheita e mesmo lote (Vieira, 2010).

Também é importante saber as características do superplastificante a utilizar, pois cada superplastificante tem diferentes aplicações e afinidades dependendo do tipo cimento a conjugar. Um dos aspetos importantes que se deve ter em conta num superplastificante é a sua compatibilidade com o cimento e para isso é necessário determinar a sua dosagem ótima, ou seja o seu ponto de saturação para um determinado cimento. Os resultados dos ensaios de escoamento realizados para determinar o esse ponto de saturação permitiram concluir que a fluidez pode variar consideravelmente entre os limites mínimo e máximo da gama de dosagens recomendada pelos fabricantes, pelo que as dosagens recomendadas de superplastificante deverão ser sempre confirmadas antes da sua utilização. Mesmo nos casos em que se está a utilizar o mesmo tipo de cimento e apenas um produtor. Observou-se ainda que os superplastificantes foram mais eficazes com as pastas produzidas com o cimento que possuía uma finura Blaine intermédia, o menor teor de  $C_3A$  e de álcalis e um teor intermédio de  $SO_3$ , *i.e.* o CS1. Este cimento foi aquele requereu a menor quantidade de polímero de adjuvante para atingir a proporção de saturação. O adjuvante que mostrou ser menos sensível à variação do cimento foi o que possuía a maior massa volúmica, o maior teor de resíduo seco e de álcalis e a maior condutividade, *i.e.* o SP<sub>R</sub>. Este adjuvante e o CEM 1S produziram as combinações cimento-adjuvante mais robustas. Os resultados destes ensaios, evidenciaram ainda que para atingir o comportamento reológico indicado nas fichas técnicas por vezes é necessário utilizar dosagens de adjuvante superiores às recomendadas pelo fornecedor. Por último, estes ensaios mostraram que as dosagens de saturação, em termos da quantidade de polímero adicionada à pasta, se pode encontrar dentro, abaixo ou acima das dosagens recomendadas nas fichas técnicas do produto. Ao seguir-se a recomendação da ficha técnica, sem a realização de ensaios para confirmar o comportamento da mistura, poder dar-se a situação de se estar a subaproveitar as potencialidades do adjuvante e, também, a potenciar problemas de compatibilidade cimento-adjuvante. Em termos de compatibilidade, os resultados dos ensaios de escoamento, espalhamento e exsudação realizados em pastas preparadas com o superplastificante na sua dosagem de saturação, demonstraram que nenhum adjuvante apresentou igual compatibilidade com os três cimentos. O cimento que apresentou resultados menos favoráveis ao nível reológico com a adição de superplastificante foi o CC2, que é o cimento que apresenta o maior valor de  $C_3A$ , de sulfatos e de finura.

Tendo em conta os resultados obtidos nos ensaios e a composição química dos cimentos utilizados, conclui-se que as características do cimento que mais afetam a compatibilidade das misturas cimento-adjuvante foram: o teor de sulfatos, teor de álcalis, teor de  $C_3A$  e finura do cimento. Este conhecimento, permite que possam ser efetuadas estimativas acerca da potencial compatibilidade entre um cimento e um adjuvante dos tipos aqui estudados. Contudo, como não foi possível estimar o peso que de cada um dos parâmetros referidos tem na compatibilidade cimento-adjuvante e dado que este irá variar consoante a composição química do polímero e fase aquosa do adjuvante utilizado, por este motivo é ainda imprescindível que se realizem sempre ensaios para aferir a compatibilidade entre o adjuvante específico escolhido para uma determinada aplicação e a composição da mistura a utilizar em obra.

Ao nível da extração das fases aquosas das pastas, verifica-se que dos teores de sulfatos e álcalis existentes no cimento, apenas uma pequena percentagem destes é passada para a solução. Verificou-se que as pastas produzidas com o cimento de menor teor de sulfatos ou de álcalis, foram aquelas que apresentaram um teor de álcalis e sulfatos solúveis mais elevado, ainda que não na proporção direta. A influência do superplastificante não se fez notar de uma forma evidente na mistura cimento-superplastificante. Na maioria das pastas com superplastificante, existe aumento dos valores de pH e condutividade, exceptuando nas pastas com o cimento CC1 onde houve um decréscimo dos valores. Este tipo de extração com posterior análise química, demonstrou ser um procedimento muito exaustivo e muito trabalhoso porque envolvia grandes quantidades de pasta para se puder retirar um pequeno volume de fase solúvel. Para complementar este tipo de procedimento, teria também de se analisar a pasta endurecida para se obter outras respostas.

Ao nível das dopagens com os ensaios químicos, conseguiu-se constatar que a adição de NaOH provoca uma maior perda da trabalhabilidade quando comparada com a adição de KOH. A quantidade dopada não é diretamente proporcional à encontrada na água dos poros. As pastas cimentícias CC2, apresentam os menores volumes extraídos de fase aquosa dos poros. Isto deve-se possivelmente ao facto deste cimento ser o que apresenta o maior valor de finura, necessitando de mais quantidade de superplastificante, e assim promover uma maior ação na redução do teor de água na pasta. Nestes ensaios de extração, não existe uma clara atuação ao nível dos álcalis solúveis por parte do tipo de superplastificante nas pastas cimentícias dopadas. Seria necessário fazer mais ensaios,

testar outro tipo de superplastificantes ou aplicar incrementos mais baixos de dopagens de NaOH e KOH. Seria assim possível compreender melhor os comportamentos observados, tendo sempre como objetivo, compreender a atuação do superplastificante sob a influência dos álcalis.

Com os ensaios de escoamento e espalhamento verificou-se que a adição de Na ou K não favoreceu os resultados para a trabalhabilidade das pastas, e que no geral a dopagem com Na é a mais prejudicial. Não foi encontrado um valor ótimo de álcalis e a tendência do agravamento das propriedades reológicas é evidente. As pastas com o cimento CC2 apresentam um comportamento mais desfavorável em termos reológicos quando submetido a agentes dopantes. Este cimento apresentava o maior valor de  $C_3A$ , sulfatos e finura.

Ao adicionar  $Na_2SO_4$ , persiste um agravamento das características reológicas das pastas cimento-superplastificante, demonstrado pela perda de fluidez. Segundo o autor Saksit, (2008) que apenas estudou o efeito da adição de  $Na_2SO_4$  nos superplastificantes do tipo PC, ele sugere que este efeito pode ocorrer devido à formação da *syngenite*. Salienta ainda que o sulfato de sódio consegue aprisionar mais rapidamente na sua estrutura as partículas de cimento do que o superplastificante, podendo existir um efeito competitivo da adsorção às partículas de cimento entre os íons sulfato e os superplastificantes PC. Este fenómeno de perda de fluidez é mais significativo com o aumento da concentração de sulfatos (Saksit, 2008).

Os cimentos avaliados neste estudo são considerados cimentos com alto teor de álcalis ( $Na_2O_{eq} > 0,60 \%$ ) (Lea, 1970), e pelo estudo das características químicas verifica-se que o cimento CS1 (possui uma finura e um teor de sulfatos intermédios, e os teores mais baixos de álcalis e de  $C_3A$ ) é o que apresenta no geral os melhores valores de trabalhabilidade. Por sua vez, o cimento CC2, que possui a maior finura, o maior teor de  $C_3A$  e de sulfatos, apresenta na generalidade resultados piores trabalhabilidade. Resumidamente e respondendo aos objetivos propostos para este trabalho:

- Em termos da composição do cimento, maiores valores de  $C_3A$  aparentam promover uma redução da eficiência do superplastificante, afetando o comportamento reológico das pastas cimentícias;

- Maiores valores de finura do cimento promovem mais necessidade de água e assim uma maior quantidade de superplastificante será necessária para obter as características reológicas desejadas da pasta cimentícia em estudo;
- Álcalis influenciam a rápida hidratação do  $C_3S$ , responsável pelo mecanismo de endurecimento dos sistemas cimentícios. Com os resultados obtidos verifica-se que as pastas cimento-superplastificante constituídas por cimentos com altos teores de álcalis, sujeitos à adição de mais álcalis, deram origem as pastas cujo o comportamento reológico sofreu um agravamento;
- Verifica-se que misturas com cimentos de diferentes tipos e de origem diferentes apresentam comportamento reológico distinto devido à sua composição e estrutura, tem-se o exemplo do cimento CC2 que provem do mesma origem do CC1, mas em pasta apresenta resultados muito diferentes das pastas constituídas pelo cimento CC1, apesar da tendência de agravamento da fluidez aquando submetido pelas dopagens ser a mesma ;
- Não foi encontrado um valor ótimo de álcalis quer de sódio quer de potássio mas verificou-se que entre o álcali de sódio e o álcali de potássio, o de sódio foi o que promoveu um maior agravamento na trabalhabilidade das pastas cimentícias;
- Em termos de sulfato, verificou-se existir um agravamento da fluidez das pastas cimento-superplastificante e não foi detetado um valor ótimo de atuação;
- Em termos de compatibilidade, não se conseguiu chegar à conclusão qual a combinação cimento-superplastificante mais compatível, mas em termos de incompatibilidade a combinação CC2-SP<sub>G</sub> é a que mais se destaca.

### **5.3. Estudos futuros a desenvolver**

Com este trabalho foi possível verificar e entender o quão complexo é o estudo da interação cimento-superplastificante. Este trabalho apresenta um elevado potencial de continuidade no que diz respeito ao esclarecimento de certas dúvidas que envolvem as interações químicas no sistema cimento-superplastificante. Como não foi possível dar resposta a alguns aspetos que se consideram fulcrais no desenvolvimento deste tema, seria então interessante estudar futuramente:

- Avaliar a influência na compatibilidade cimento-superplastificante utilizando cimentos compostos para avaliar a influência de outros constituintes do cimento;
- Realizar estudos em betões para conferir a sua aplicabilidade prática;
- Perceber o efeito que cada um dos parâmetros do cimento (álcalis, sulfatos e  $C_3A$ ) tem na compatibilidade cimento-superplastificante através da utilização de sistemas artificiais e polímeros sintetizados para o efeito;
- A determinação do tipo de sulfato de cálcio presente nas amostras de cimento pela técnica de difração de raio X pelo método de Rietveld, visto que a forma sob a qual o sulfato de cálcio está presente no cimento influencia com grande impacto as propriedades mecânicas e reológicas do cimento. Estas possuem diferentes solubilidades e interação de forma diferente na estrutura do cimento, principalmente no que diz respeito à formação da etringite e outros compostos secundários;
- O conhecimento do efeito calorimétrico dos vários tipos de cimento com os vários tipos de superplastificantes existentes para justificar as reações de hidratação ocorridas e os produtos de reação obtidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### Livros / Artigos / Dissertações

- Azevedo, A. C.**, 2002, “Betões de elevado desempenho com incorporação de cinzas volantes.”, Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil, Universidade do Minho, Minho.
- Azimi, G., Papangelakis, V.G., Dutrizac, J.E.**, 2007, “ Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multicomponent sulphate solutions”, *Fluid Phase Equilibria* 260, 300–315.
- Banfil, P. F.G.; Saunders, D.C.**, 1981, “On the Viscometric Examination of Cement Pastes”, *Cement and Concrete Research*, vol. 11, pp. 363-370.
- Barron, A.R.**, 2010, “Chemical composition of Portland Cement”, *The Connexions Project*, v.1.9., USA, janeiro.
- BASF Construction Chemicals Portugal, S.A.** (2006a) Glenium 26 SCC Superplastificante de nova geração para betão reodinâmico com grande tempo de trabalhabilidade. Ficha técnica. Rio de Mouro, julho.
- BASF Construction Chemicals Portugal, S.A.** (2006b) Rheobuild 561 Superplastificante, redutor de água para betões rheoplásticos, com longo tempo de trabalhabilidade, isento de cloretos. Fichatécnica. Rio de Mouro, julho.
- Bensted, J.**, 1982, "Effects of the clinker - gypsum temperature upon early hydration of Portland cement". *Cement and Concrete Research*, 12(3): p. 341-348.
- Bogue, R.H.**, 1929, “Calculation of the compounds in Portland Cement”, *Ind.Eng. Chem.Anal.Ed.1*, p.192-197.
- Bonen, D., Sarkar, S.L.**, 1995, "The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss". *Cement and Concrete Research*, v.25(7): p. 1423-1434.

- Byung-Gi K., Shiping J., Carmel J., Pierre-Claude A.**, 2000, "The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste", *Cement and Concrete Research*, v.30 p.887-893.
- Catarino, J., Esteves, A.**, 2006, "Estudo da influência da temperatura na reatividade pozolânica do cimento", LNEC, julho (trabalho não publicado).
- Cheung, J., Jeknavorian, A., Roberts, L., Silva, D.**, 2011, "Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement", *Cement and Concrete Research*, V. 41 p. 1289–1309.
- Coelho, S.**, 2012, "Estudo das propriedades dos adjuvantes na compatibilidade/robustez cimento/superplastificante", Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, Instituto Superior Engenharia de Lisboa, Lisboa (em curso).
- Colleparidi, M.**, 1971, "The rheological behaviour of cement pastes". *Il Cemento*, vol. 68, pp. 99-106.
- Colleparidi, M., Valente, M.**, 2006, "Recent Developments in Superplasticizers", Proceedings of 8<sup>th</sup> CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, SP 239, ACI, Sorrento, Itália, pp.1-14.
- Colleparidi, S., Coppola, L., Troli, R., Colleparidi, M.**, 1999, "Mechanism of actions of different superplasticizers for High-Performance Concrete.", Proceedings of 2<sup>th</sup> CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, SP 186-29, ACI, Gramado, Brasil, pp. 503-523.
- Coutinho, A.S.**, 1998, "Fabrico e propriedades do betão", Lisboa, Laboratório de Engenharia Civil de Lisboa, , vol.I., pág.125-267, 139, 149-151, 228-239 e 264-267.
- Custódio, J., Coelho, S., Catarino, J., Vieira, M., Ribeiro, A.B.**, 2012, "Compatibilidade cimento-adjuvante: fator de homogeneidade dos betões autocompactáveis", Encontro Nacional Betão Estrutural – BE2012, FEUP, 24-26 de outubro.
- Derjaguin, B.V., Landau, L.**, 1941, *Ata Physicochimica (URSS)*, 14: p. 633.
- Ferraris, C. F.**, 2001, "The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n.º 2, pp. 245-255.
- Ferraris, C. F.**, 1999, "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, n.º 5, September-October, pp. 461-478.
- Franco, Jr. J., Korn, M.A., Costa, A.C.S., Santos, A. F. Jr.**, 2001, "Alternativas analíticas para determinação de ferro e titânio em cimento Portland.", *Quím. Nova*, vol.24, no.2, São Paulo, Mar./Apr..

- Griesser, A.**, 2002, "Cement-superplasticizer interactions at ambient temperatures. Rheology, phase composition, pore water and heat of hydration of cementitious systems". Tese de Doutorado, ETH, Zurich, Suíça.
- Hackley, V.A., Ferraris, C.F.**, 2001, "The use of nomenclature in dispersion science and technology". NIST recommended practice guide, special publication (960-3), Washington: National Institute of Standards and Technology. 72 pages.
- Halaweh, M.**, 2006, "Effect of alkalis and sulfates on Portland cement Systems", Tese de Doutorado, University of South Florida, 8 de dezembro.
- Hewlett, P.C.**, 2003, "LEA'S, The chemistry of cement and concrete", 4 ed., Elsevier, Nov..
- Houst, Y.F., et al.**, 1999, "Optimization of superplasticizers: From research to application", RILEM Conference on the Role of Admixtures in High Performance Concrete, Monterrey, Mexico: p. 1-14.
- Jiang, S., Kim, B.G., Aitcin, P.C.**, 1999, "Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility", Cement and Concrete Research, v.29: p. 71-78.
- Jolicoeur, C., et al.**, 1994, "Progress in understanding the functional properties of superplasticizers in fresh concrete". in 4th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Montreal: p.63-88.
- Jolicoeur, C., Simard, M.-A.**, 1998, "Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts", Cement and Concrete Composites, v.20(2): p.87-101.
- Kantro, D.L.**, 1980, "Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste - A Miniature Slump Test", Cement, Concrete and Aggregates, Vol.2, N.2, pp.95-102.
- Kirchheim, A.P., Fernández-Altable, V., Monteiro, P.J.M., Dal Molin, D.C.C., Casanova, I.**, 2009, "Analysis of cubic and orthorhombic C3A hydration in presence of gypsum and lime", Springer.
- Larrard, F.**, 1999, "Concrete mixture proportioning: a scientific approach", E&FN Spon: London.
- Lea, F.M.**, 1970, "The Chemistry of Cement and Concrete", Edward Arnold (Publishers) Ltd, 1970, third edition, Glasgow.
- Macosko, C. W.**, 1994, "Rheology: principles, measurements, and applications", VCH Publishers, Nova York.

- Madsen, I.**, 2011, "Quantitative Phase Analysis – Introduction and standards", CSIRO Process Science & Engineering, Australia.
- Manning, T. J., Grow, W.R.**, 1997, "Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry", *The Chemical Educator* 1, Vol. 2, No. 1, Springer-Verlag, New York
- Massazza, F.**, 1993, "Cement and Concrete Composites", vol.15, Elsevier Applied Science, pág.185-214.
- Menezes, A.P., Silva, A.S.**, 2011, "Análise mineralógica por difratometria de raios X", Boletim B254NM11, Núcleo de Materiais Metálicos, Laboratório de Ensaios de Materiais e Revestimentos Orgânicos, LNEC, Lisboa, 4 de novembro.
- Merck**, "Hidróxido de potássio – Ficha de Dados de Segurança", Versão 13.9, Alemanha, 2011.
- Merck**, "Hidróxido de sódio – Ficha de Dados de Segurança", Versão 17.2, Alemanha, 2011.
- Michaud, V.Suderman, R.W.**, 1999, "Anhydrite in high sulfur trioxide (SO<sub>3</sub>)/alkali clinkers: Dissolution kinetics and influence on concrete durability". *Cement, Concrete and Aggregates*, vol. 21. p. 196-201, dezembro.
- Mollah, M.Y.A., et al.**, 2000, "A review of cement - superplasticizer interactions and their models". *Advances in Cement Research*.
- Neubauer, C. M., Yang, M. and Jennings, H.M.**, 1998, "Interparticle Potential and Sedimentation Behaviour of Cement Suspensions: Effects of Admixtures", *Advanced Cement Based Materials*, 8 (1) p. 17-27.
- Neville, A. M.**, 1995, "Properties of concrete", Fourth edition, Longman Group Limited, England.
- Nkinamubanzi, P.-C.; Aïtcin, P.-C.**, 1998, "Cement and superplasticizer combinations: compatibility and robustness. ", *Cement, Concrete and Aggregates*, vol. 26, n.º 2, pp.1-7.
- Odler, I.**, 2000, "Special inorganic cements", London and New York: E&F Spon. 395 Pages.
- Odler, I., Wonnemann, R.**, 1983, "Effect of alkalis on portland cement hydration: II. Alkalies present in form of sulfates", *Cement and Concrete Research*, 13, p.771-777.
- Oliveira, C.**, 2000, "Água do poro de pastas de cimento de escória", Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

- Paul, M.**, 2005, “Application of the Rietveld method in the cement industry”, *Microstructure Analysis in Materials Science*, Freiberg, junho.
- Pourchet, S., Regnaud, L., Perez, J.P., Nonat, A.**, 1970, “Early C<sub>3</sub>A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate”, *Cement and Concrete Research*, 39, p. 989-996, 2009. Publishing Co., Inc..
- Ramachandran, V.S., et al.**, 1998, "Superplasticizers: properties and applications in concrete", Ottawa: Materials Technology Laboratory, CANMET.
- Reis, M.O.**, 1990, “Os cimentos, panorama atual e tendências de evolução ”, Lisboa, Laboratório de Engenharia Civil de Lisboa, pág.5.
- Rodrigues, M. P., Almeida, I.**, 1989, “Adjuvantes superplastificantes para o betão: Características e identificação por espectrofotometria de infravermelhos”, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.
- Saksit, P., Wanjana, W.**, 2008, “Influence of polycarboxylate-base superplasticizers on physico-chemistry of cement paste for use in self-consolidating concrete (SCC)”, The 3<sup>rd</sup> ACF International Conference – ACF/VCA, p.607-618.
- Simard, M.A., Nkinambubanzi, P.C., Jolicoeur, C.**, 1993, "Calorimetry, rheology and compressive strength of superplasticized cement pastes". *Cement and Concrete Research*, v.23(4): p. 939-950.
- Taylor, H. F. W.**, 1997, “Cement Chemistry”, London: Thomas Telford, 2ed, p459.
- Uchikawa H., Hanehara S., Sawaki D.**, 1997, “The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixtures”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, No. 1, pp. 37-50.
- Verwey, E.J.W., Overbeek, J.T.G.**, 1948, "Theory of the stability of lyophobic colloids". Amsterdam: Elsevier.
- Vieira, J.**, 2010, “Interação cimento-superplastificante: Avaliação da Estabilidade do comportamento”, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Vieira, M.**, 2008, “Betões autocompactáveis: Reologia do betão no estado fresco”, Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Vikan, H.**, 2005, “Rheology and reactivity of cementitious binders with plasticizers”. Tese de Doutoramento, NTNU, Trondheim, Noruega.
- VWR**, “Sulfato de potássio – Ficha de Dados de Segurança”, Versão 2, Portugal, 2012.
- VWR**, “Sulfato de sódio – Ficha de Dados de Segurança”, Versão 2, Portugal, 2012.

**VWR**, “Hidróxido de sódio – Ficha de Dados de Segurança”, Versão 17.2, Portugal, 2011.

**VWR**, “Hidróxido de potássio – Ficha de Dados de Segurança”, Versão 13.9, Portugal, 2011.

**Weiss, J.**, 1995, “Ion Chromatography”, VCH, 2nd Edition.

**Yamada, K., Ogawa S., Hanehara S.**, 2001, “Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase”, *Cement and Concrete Research*, v.31,p.375-383.

### **Endereços eletrônicos**

**Allbiz**, consultada em 9 de setembro de 2012:

<http://www.ru.all.biz/pt/g506510/>.

**Historiadelarte**, consultada em 8 de setembro de 2012:

<http://www.historiadelarte.net/roma/la-crisis-del-bajo-imperio1>.

**hojemacau**, consultada em 9 de setembro de 2012:

<http://hojemacau.com.mo/?p=6809>.

**PCA - PORTLAND CEMENT ASSOCIATION**, PCA consultada em 23 de julho de 2012:

[http://www.cement.org/basics/concretebasics\\_history.asp](http://www.cement.org/basics/concretebasics_history.asp).

**Pet Civil - UFJF**, consultada em 9 de setembro de 2012:

<http://blogdopetcivil.com/2010/10/05/concretos-especiais-com-cinzas-agroindustriais-pozolanicas/>.

**PSmicrographs**, consultada em 8 de setembro de 2012:

<http://www.psmicrographs.co.uk/plaster-of-paris--calcium-sulphate-crystals/science-image/80017628>.

**Rigaku**, consultada em 8 de setembro de 2012:

<http://www.rigaku.com/products/XRD/ultima%20IV/app038>.

**Rpghogwarts**, consultada em 8 de setembro de 2012:

<http://www.rpghogwarts.org/t2018-coliseu-de-roma>.

**SECIL**, consultada em 23 de julho de 2012:

[http://www.secil.pt/default.asp?pag=historico\\_cimento](http://www.secil.pt/default.asp?pag=historico_cimento).

**Wikipedia**, consultada em 8 de setembro de 2012:

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Cl%C3%ADnquer>.

**Wikipédia**, consultada em 9 de setembro de 2012:

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Pozolana>.

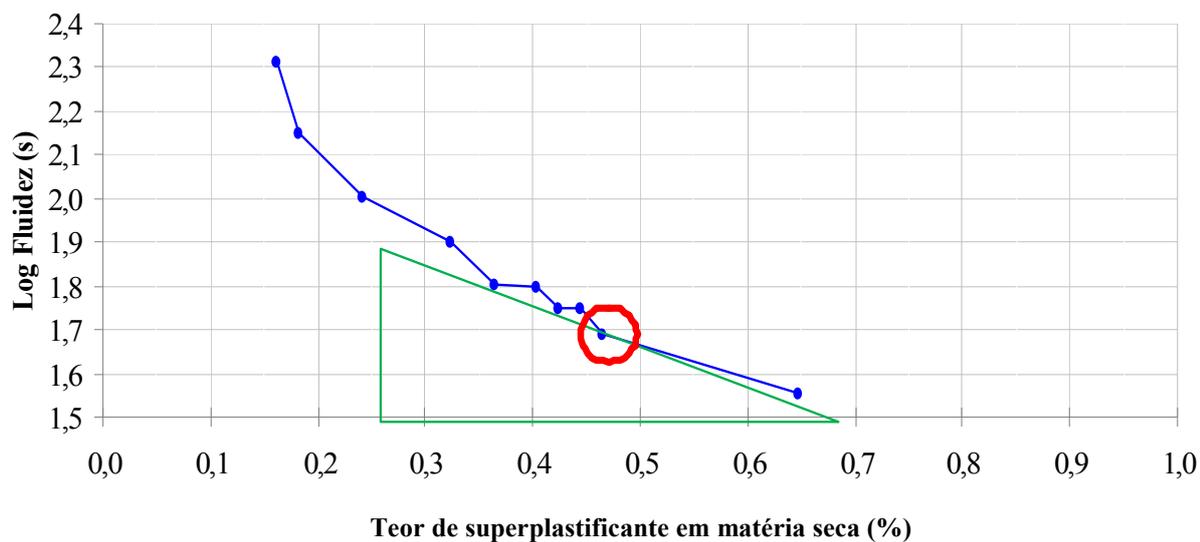
**Normas / Especificações de ensaios**

- ASTM C 150: 2007**, “Standard Specification for Portland Cement”, American Society of Testing Materials.
- E 64: 1979**, “Cimentos – Determinação da massa volúmica”, LNEC.
- NP EN 1008: 2003**, “Água de amassadura para betão. Especificações para a amostragem, ensaio e avaliação da aptidão da água, incluindo água recuperada nos processos da indústria de betão, para o fabrico de betão”, IPQ.
- NP EN 196-1:2006**, “Métodos de ensaio de cimentos. Parte 1: Determinação das resistências mecânicas”, IPQ.
- NP EN 196-2:2006**, “Métodos de ensaio de cimentos – Parte 2: Análise química dos cimentos”, IPQ.
- NP EN 196-3: 2005 + A1 2009**, “Métodos de ensaios de cimentos, Parte 3: Determinação do tempo de presa e da expansibilidade”, IPQ.
- NP EN 196-6: 2010**, “Métodos de ensaio de cimentos – Parte 6: Determinação da finura”, IPQ.
- NP EN 197-1:2000**, “Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes”, IPQ.
- NP EN 206-1:2007**, Betão. Parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidade”, Versão portuguesa da norma europeia EN 206-1:2000+A1:2004+A2:2005, IPQ.
- NP EN 445:2000**, “Caldas de injeção para armaduras de pré-esforço. Métodos de ensaio”, IPQ.
- NP EN 934-2:2009**, “Adjuvantes para betão, argamassa e caldas de injeção. Parte 2: Adjuvantes para betão. Definições, requisitos, conformidade, marcação e etiquetagem”, IPQ.

## **ANEXO I - Pontos de saturação**

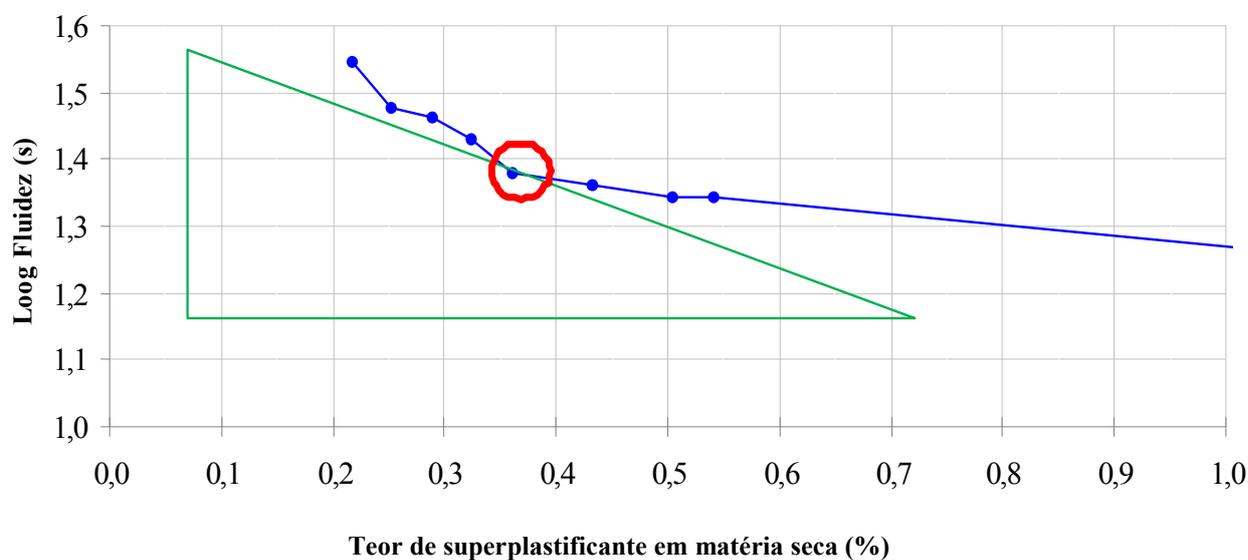
Quadro 29 – Ponto de saturação para a combinação CC1 - SP<sub>G</sub>

CC1 - SP <sub>G</sub>				
Massa (g)	Teor (%)	Razão <sub>ef</sub> A/C	Teor <sub>ef</sub> (%)	Tempo escoamento (s)
3,2	0,8	0,41	0,16	205
3,6	0,9	0,41	0,18	142
4,8	1,2	0,41	0,24	101
6,4	1,6	0,41	0,32	80
7,2	1,8	0,41	0,36	64
8,0	2,0	0,42	0,40	63
8,4	2,1	0,42	0,42	56
8,8	2,2	0,42	0,45	56
<b>9,2</b>	<b>2,3</b>	<b>0,42</b>	<b>0,47</b>	<b>49</b>
12,8	3,2	0,43	0,647	36

Figura 69 - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CC1 - SP<sub>G</sub>.

**Quadro 30** - Ponto de saturação para a combinação CC1 – SP<sub>R</sub>.

CC1 – SP <sub>R</sub>				
Massa (g)	Teor (%)	Razão <sub>ef</sub> A/C	Teor <sub>ef</sub> (%)	Tempo escoamento (s)
2,4	0,6	0,40	0,22	35,0
2,8	0,7	0,40	0,25	30,0
3,2	0,8	0,41	0,29	29,0
3,6	0,9	0,41	0,32	27,0
<b>4,0</b>	<b>1,0</b>	<b>0,41</b>	<b>0,361</b>	<b>24,0</b>
4,8	1,2	0,41	0,43	23,0
5,6	1,4	0,41	0,50	22,0
6,0	1,5	0,41	0,54	22,0
12,0	3,0	0,42	1,08	18,0



**Figura 70** - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CC1 – SP<sub>R</sub>.

Quadro 31 - Ponto de saturação para a combinação CC1 – SP<sub>A</sub>.

CC1 – SP <sub>A</sub>				
Massa (g)	Teor (%)	Razão <sub>ef</sub> A/C	Teor <sub>ef</sub> (%)	Tempo escoamento (s)
0,8	0,2	0,40	0,04	233
1,2	0,3	0,40	0,07	105
1,6	0,4	0,40	0,09	75
2,0	0,5	0,40	0,11	50
2,4	0,6	0,40	0,13	45
2,8	0,7	0,41	0,15	43
3,2	0,8	0,41	0,17	37
<b>4,0</b>	<b>1,0</b>	<b>0,41</b>	<b>0,218</b>	<b>32</b>
4,8	1,2	0,41	0,26	28
5,2	1,3	0,41	0,28	27
5,6	1,4	0,41	0,31	26
12,0	3,0	0,42	0,65	18
12,8	3,2	0,43	0,70	18

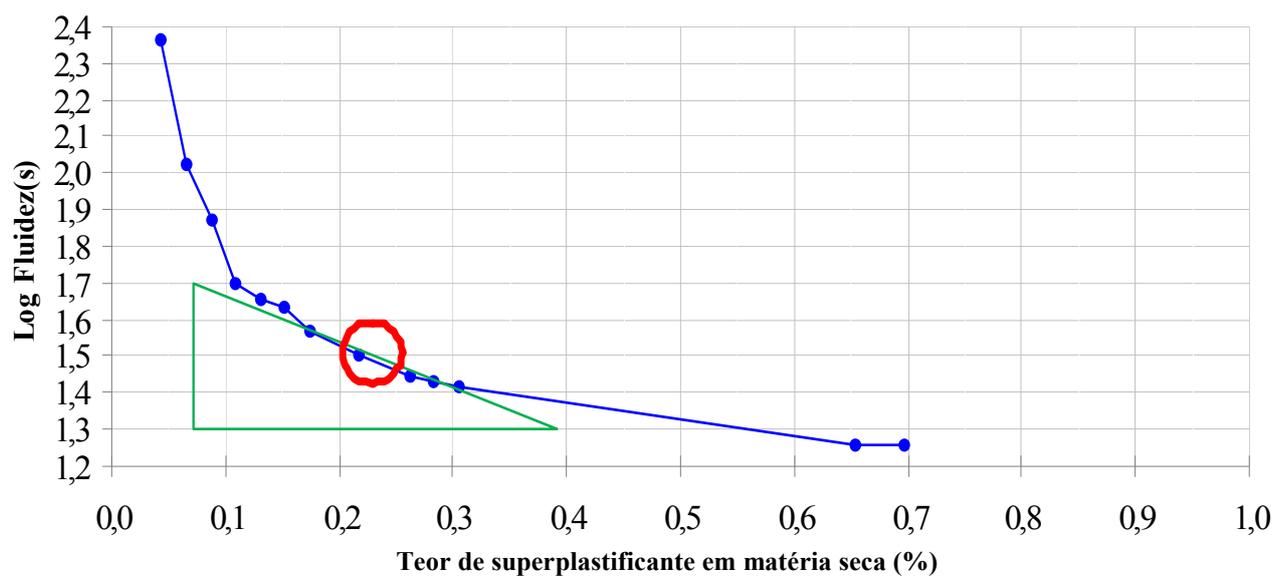


Figura 71 - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CC1 – S

Quadro 32 - Ponto de saturação para a combinação CC2 – SP<sub>G</sub>.

CC2 – SP <sub>G</sub>				
Massa (g)	Teor (%)	Razão <sub>ef</sub> A/C	Teor <sub>ef</sub> (%)	Tempo escoamento (s)
8,4	2,1	0,42	0,42	460
9,6	2,4	0,42	0,49	266
10,4	2,6	0,42	0,53	200
10,8	2,7	0,42	0,55	207
11,2	2,8	0,42	0,57	198
11,6	2,9	0,42	0,59	168
<b>12,0</b>	<b>3,0</b>	<b>0,42</b>	<b>0,607</b>	<b>161</b>
12,4	3,1	0,42	0,63	162
12,8	3,2	0,43	0,65	158

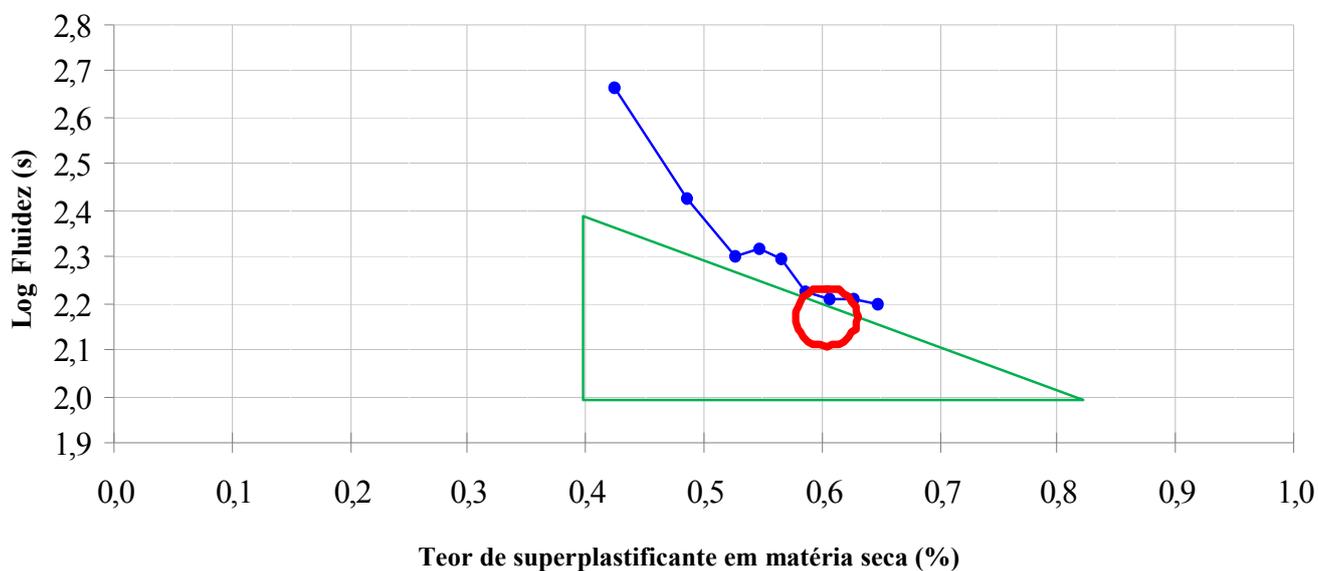
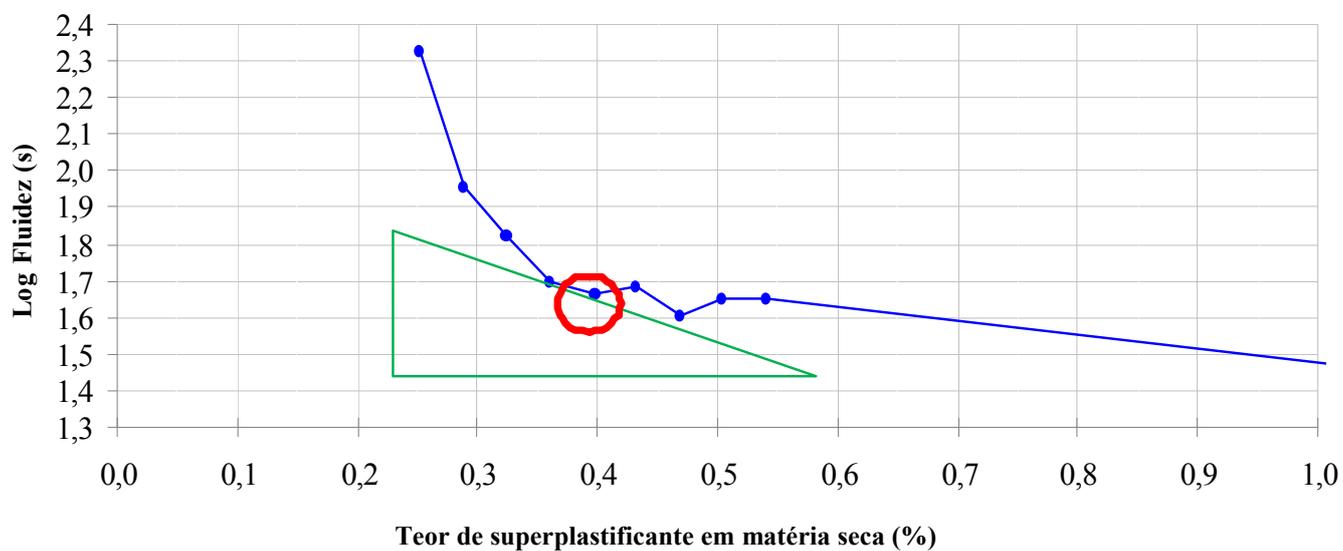


Figura 72 - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CC2 – SP<sub>G</sub>.

Quadro 33 - Ponto de saturação para a combinação CC2 – SP<sub>R</sub>.

CC2 – SP <sub>R</sub>				
Massa (g)	Teor (%)	Razão <sub>ef</sub> A/C	Teor <sub>ef</sub> (%)	Tempo escoamento (s)
2,8	0,7	0,40	0,25	213
3,2	0,8	0,41	0,29	90
3,6	0,9	0,41	0,32	67
4,0	1,0	0,41	0,36	50
<b>4,4</b>	<b>1,1</b>	<b>0,41</b>	<b>0,397</b>	<b>46</b>
4,8	1,2	0,41	0,43	48
5,2	1,3	0,41	0,47	40
5,6	1,4	0,41	0,50	45
6,0	1,5	0,41	0,54	45

Figura 73 - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CC2 – SP<sub>R</sub>.

Quadro 34 - Ponto de saturação para a combinação CC2 – SP<sub>A</sub>.

CC2 – SP <sub>A</sub>				
Massa (g)	Teor (%)	Razão <sub>ef</sub> A/C	Teor <sub>ef</sub> (%)	Tempo escoamento (s)
2,4	0,6	0,40	0,13	150
3,2	0,8	0,41	0,17	78
4,0	1,0	0,41	0,22	52
4,4	1,1	0,41	0,24	47
4,8	1,2	0,41	0,26	43
5,2	1,3	0,41	0,28	40
5,6	1,4	0,41	0,31	36
<b>6,0</b>	<b>1,5</b>	<b>0,41</b>	<b>0,327</b>	<b>34</b>
6,4	1,6	0,41	0,35	36
12,0	3,0	0,42	0,65	24

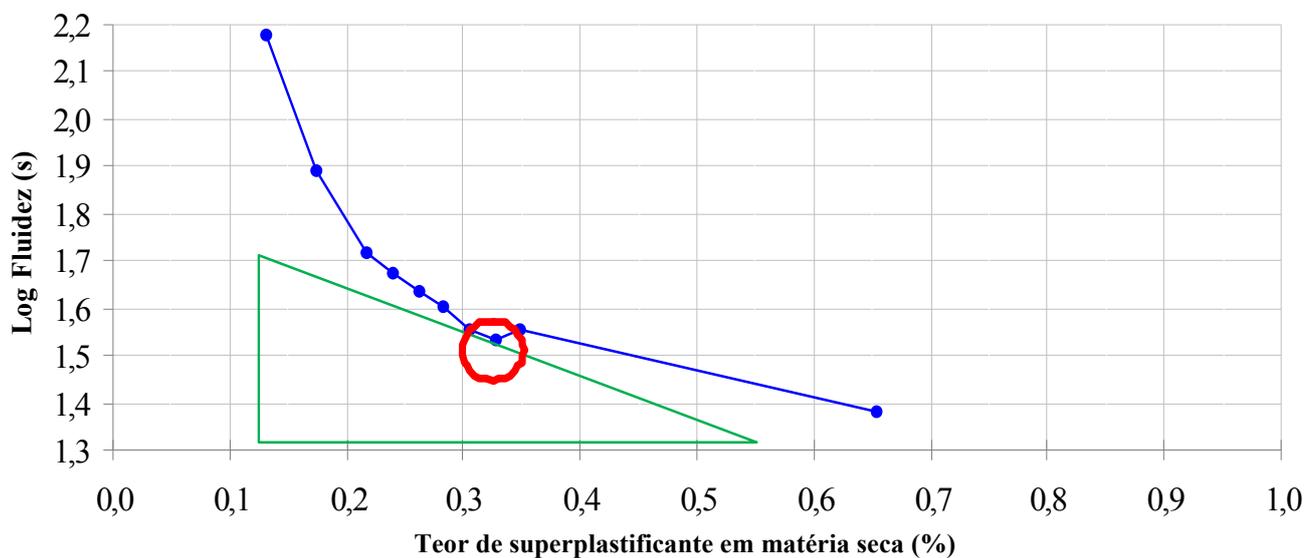
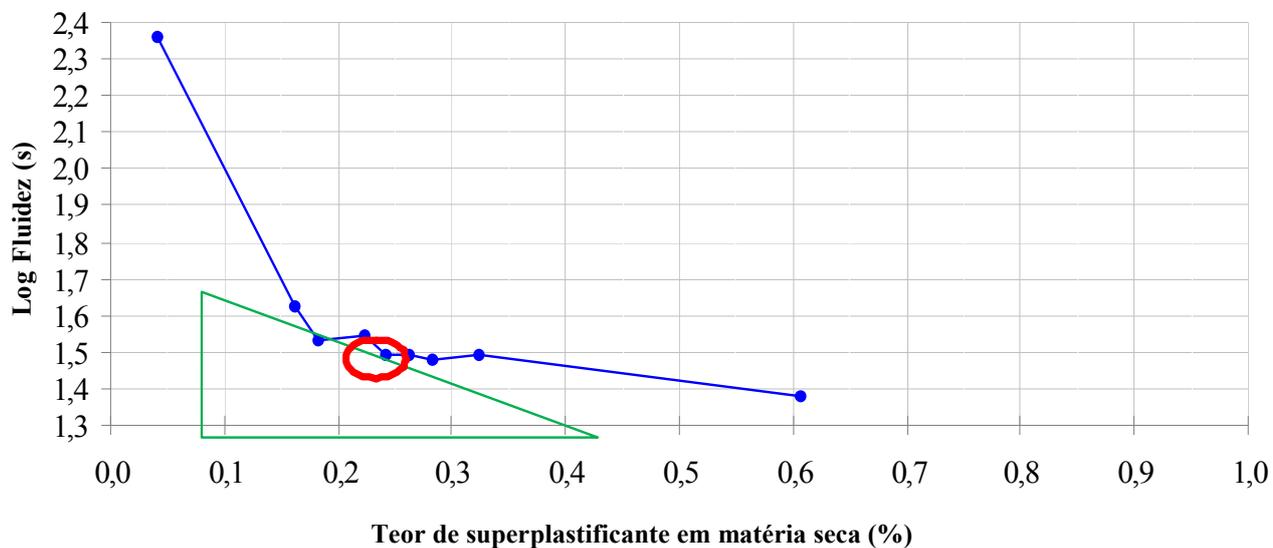


Figura 74 - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CC2 – SP<sub>A</sub>.

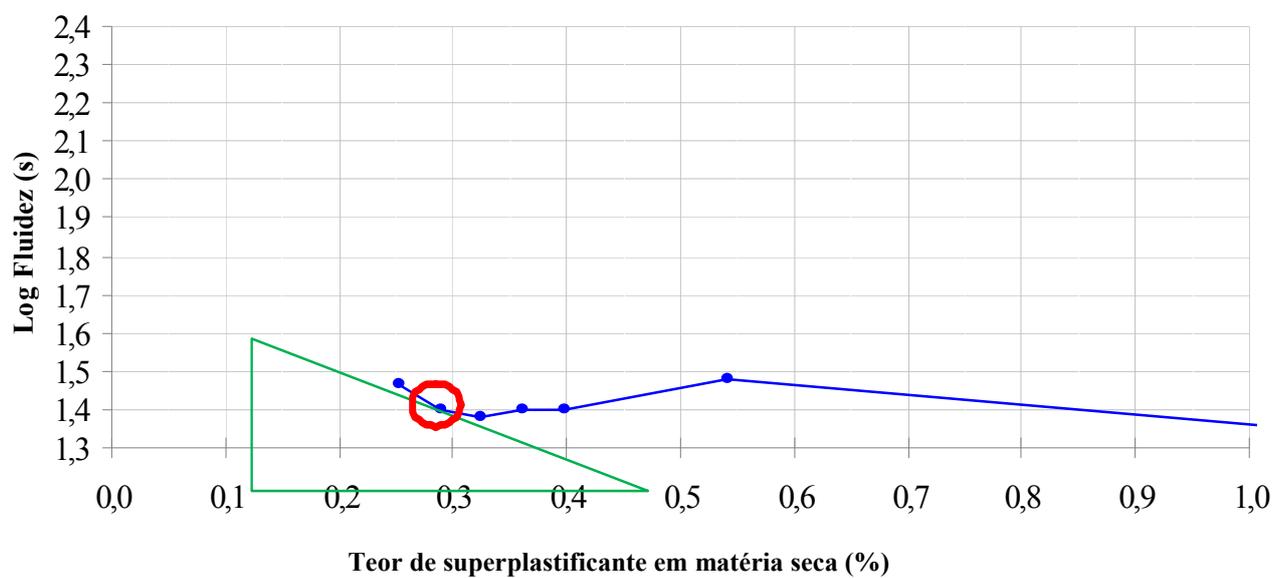
Quadro 35 - Ponto de saturação para a combinação CS1 – SP<sub>G</sub>.

CS1 – SP <sub>G</sub>				
Massa (g)	Teor (%)	Razão <sub>ef</sub> A/C	Teor <sub>ef</sub> (%)	Tempo escoamento (s)
0,8	0,2	0,40	0,04	230
3,2	0,8	0,41	0,16	42
3,6	0,9	0,41	0,18	34
4,4	1,1	0,41	0,22	35
<b>4,8</b>	<b>1,2</b>	<b>0,41</b>	<b>0,243</b>	<b>31</b>
5,2	1,3	0,41	0,26	31
5,6	1,4	0,41	0,28	30
6,4	1,6	0,41	0,32	31
12,0	3,0	0,42	0,61	24

Figura 75 - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CS1 – SP<sub>G</sub>.

**Quadro 36** - Ponto de saturação para a combinação CS1 – SP<sub>R</sub>.

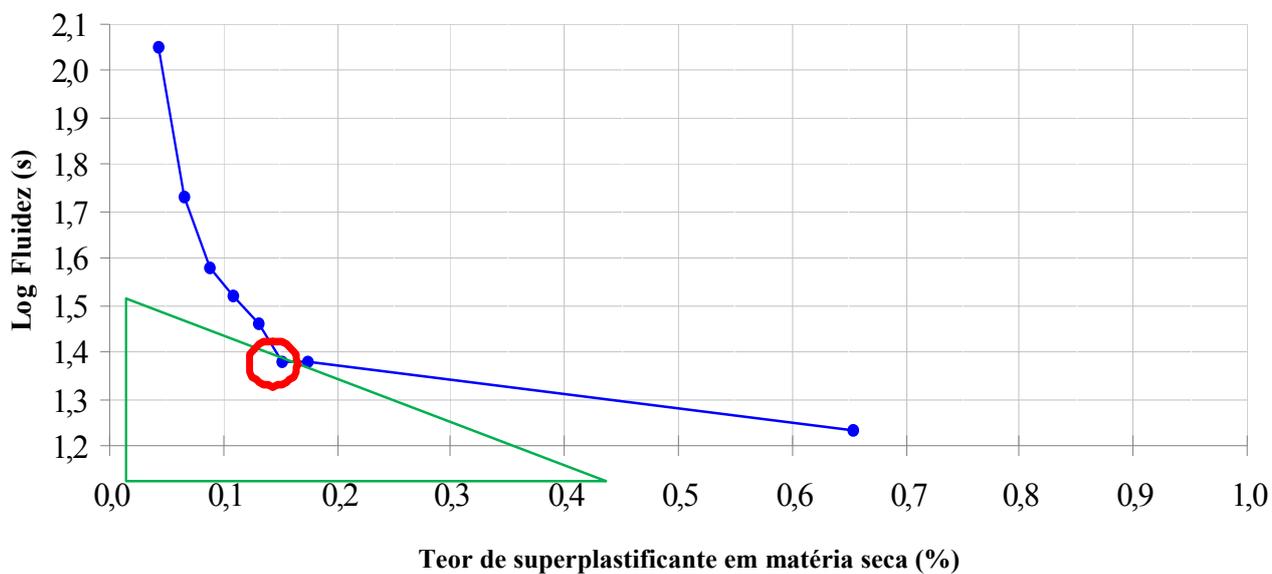
CS1 – SP <sub>R</sub>				
Massa (g)	Teor (%)	Razão <sub>ef</sub> A/C	Teor <sub>ef</sub> (%)	Tempo escoamento (s)
2,8	0,7	0,40	0,25	29
<b>3,2</b>	<b>0,8</b>	<b>0,41</b>	<b>0,288</b>	<b>25</b>
3,6	0,9	0,41	0,32	24
4,0	1,0	0,41	0,36	25
4,4	1,1	0,41	0,40	25
6,0	1,5	0,41	0,54	30
12,0	3,0	0,42	1,08	22



**Figura 76** - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CS1 – SP<sub>R</sub>.

Quadro 37 - Ponto de saturação para a combinação CS1 – SP<sub>A</sub>.

CS1 – SP <sub>A</sub>				
Massa (g)	Teor (%)	Razão <sub>ef</sub> A/C	Teor <sub>ef</sub> (%)	Tempo escoamento (s)
0,8	0,2	0,40	0,04	113
1,2	0,3	0,40	0,07	54
1,6	0,4	0,40	0,09	38
2,0	0,5	0,40	0,11	33
2,4	0,6	0,40	0,13	29
<b>2,8</b>	<b>0,7</b>	<b>0,41</b>	<b>0,153</b>	<b>24</b>
3,2	0,8	0,41	0,17	24
12,0	3,0	0,42	0,65	17

Figura 77 - Gráfico para obtenção do ponto de saturação para a combinação CS1 – SP<sub>A</sub>.



**ANEXO II - Cromatogramas da fase aquosa**



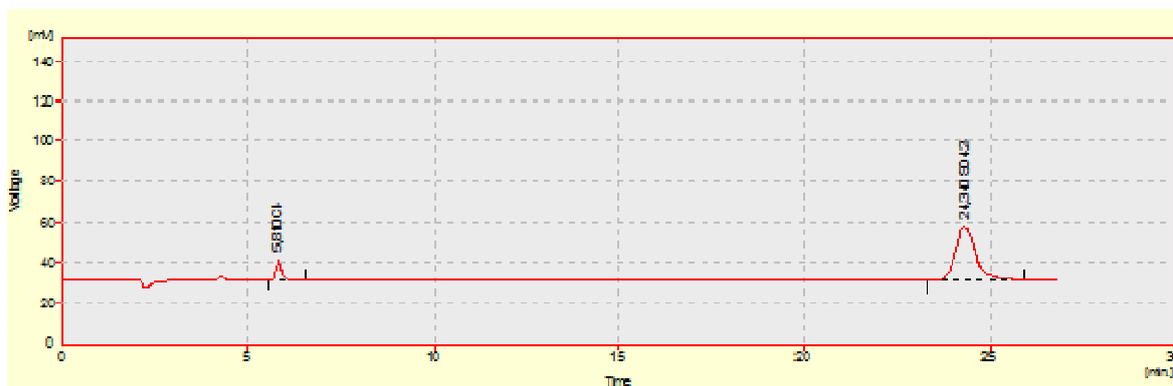


Figura 78 – Cromatograma da fase solúvel da pasta CC1 com SP<sub>G</sub> aos 8,5 minutos.

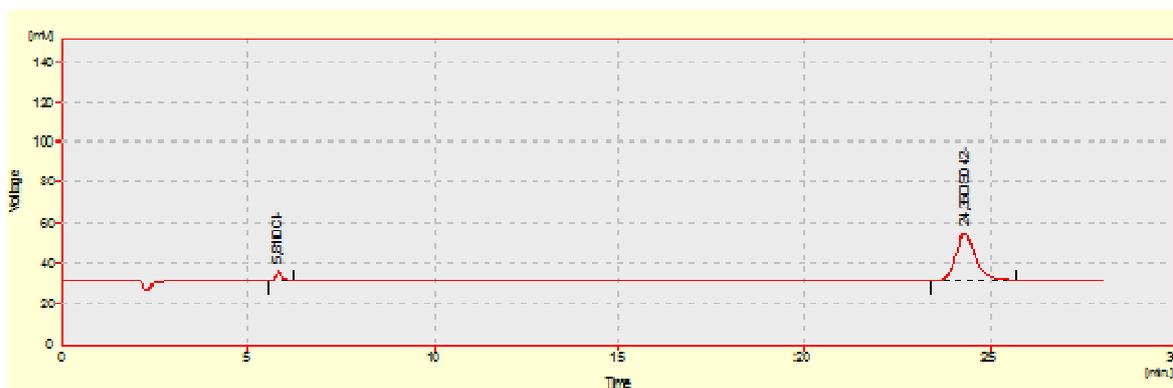


Figura 79 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC1 com SP<sub>G</sub> aos 30 minutos.

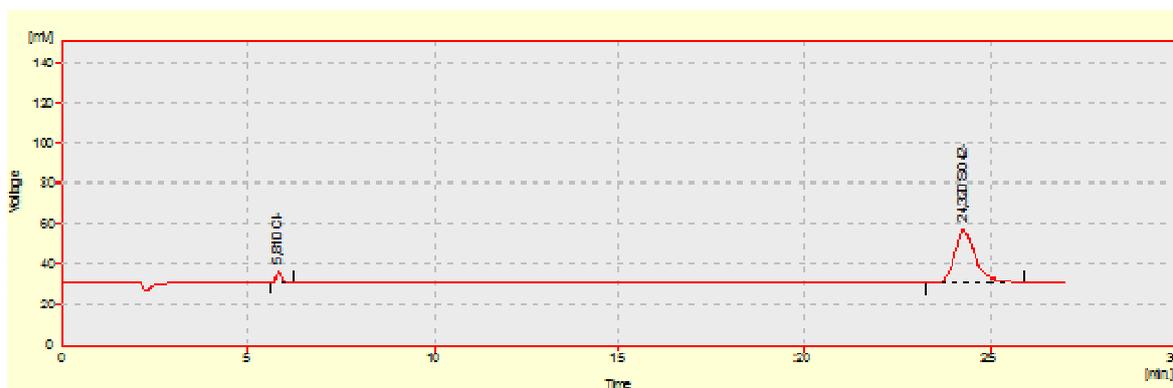


Figura 80 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC1 com SP<sub>A</sub> aos 8,5 minutos.

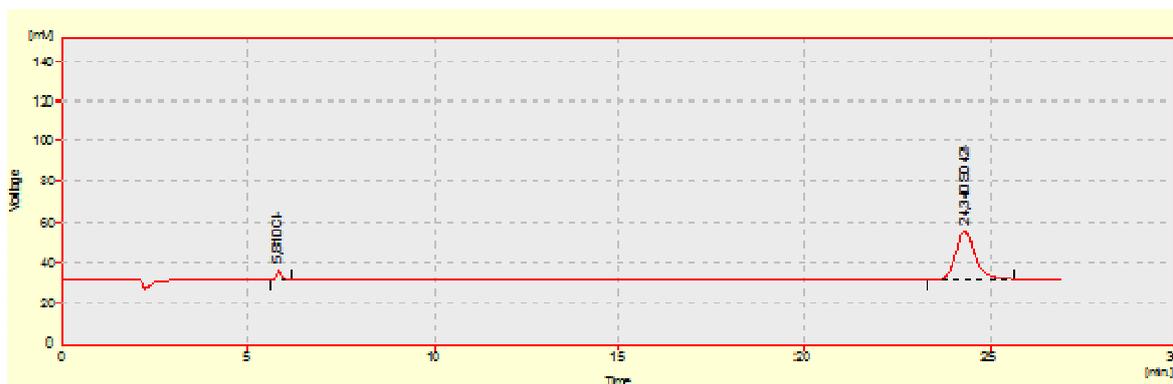


Figura 81 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC1 com SP<sub>A</sub> aos 30 minutos.

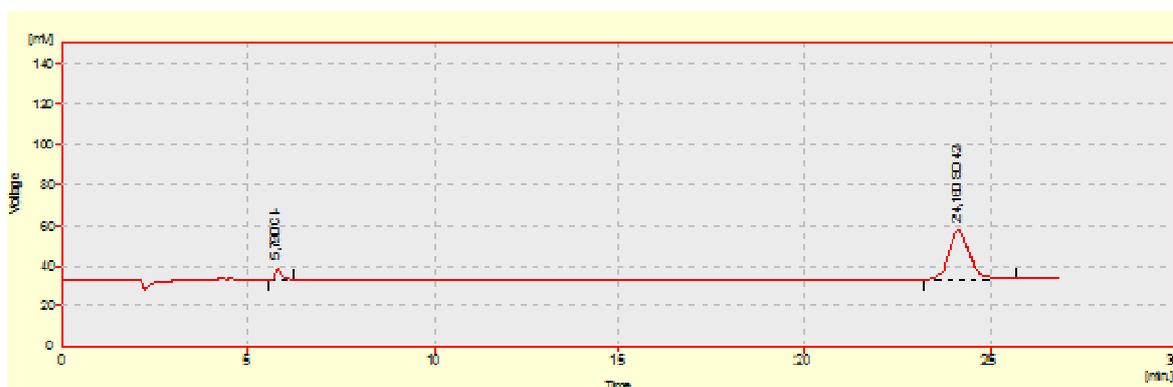


Figura 82 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC1 com SP<sub>R</sub> aos 8,5 minutos.

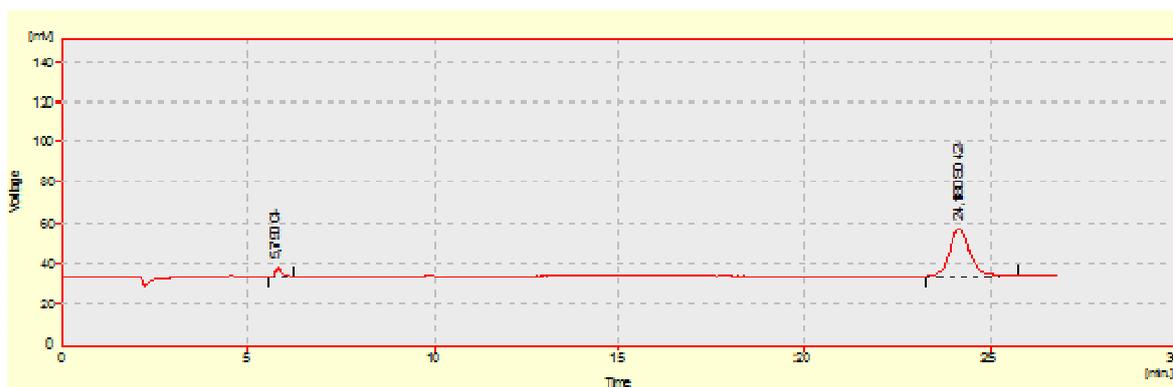


Figura 83 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC1 com SP<sub>R</sub> aos 30 minutos.

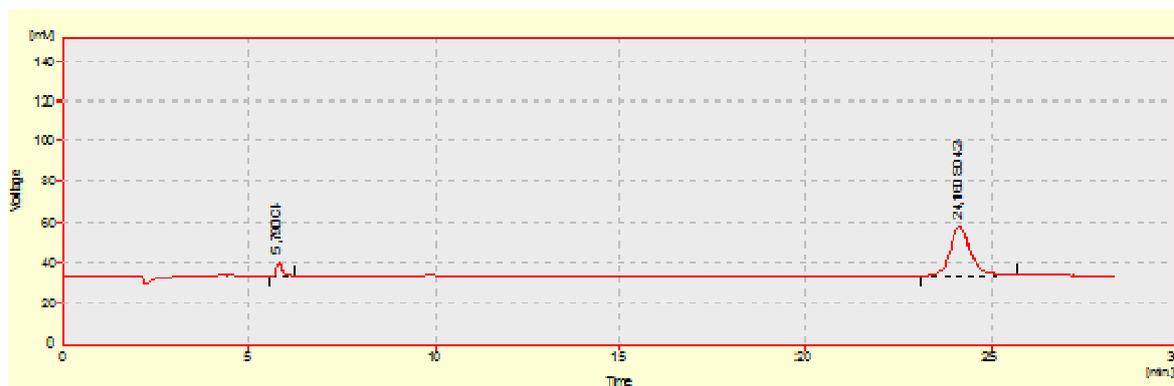


Figura 84 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC2 com SP<sub>R</sub> aos 8,5 minutos.

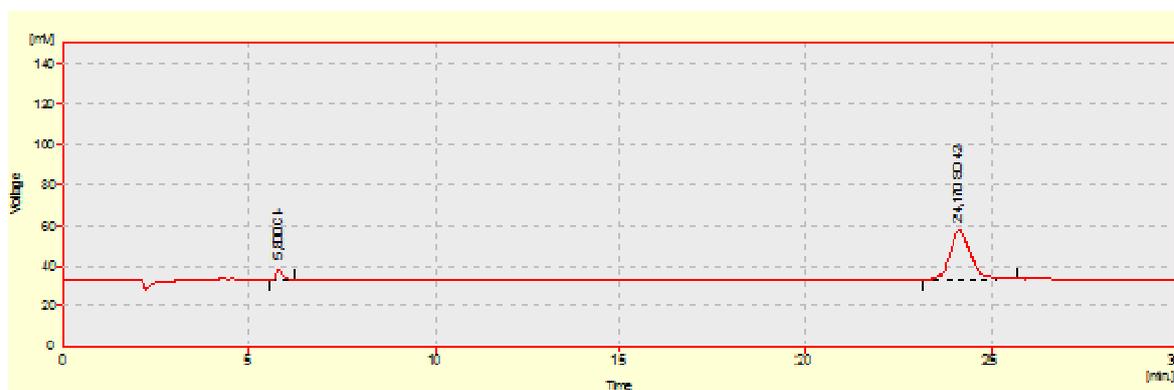


Figura 85 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC2 com SP<sub>R</sub> aos 30 minutos.

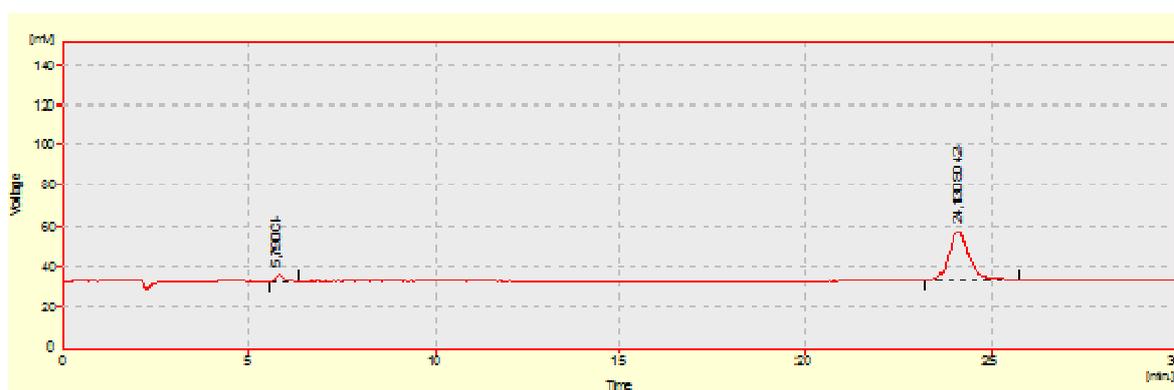


Figura 86 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC2 com SP<sub>A</sub> aos 8,5 minutos.



Figura 87 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC2 com SP<sub>A</sub> aos 30 minutos.

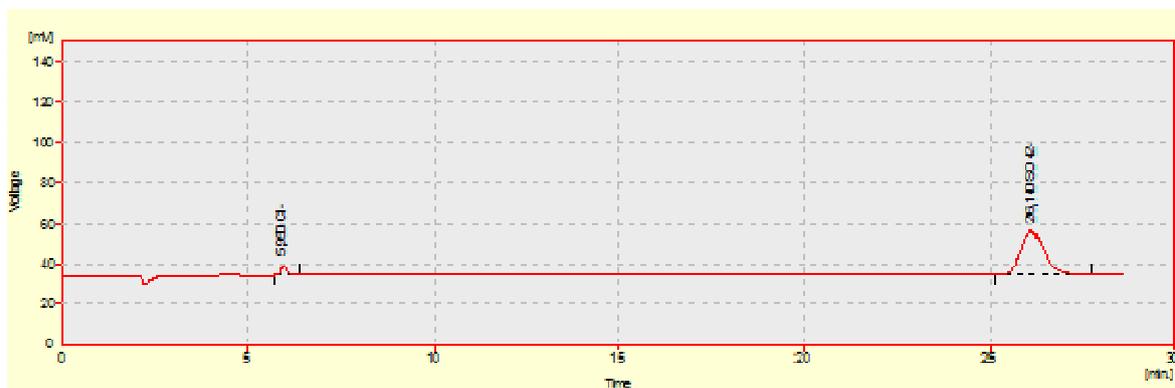


Figura 88 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC2 com SP<sub>G</sub> aos 8,5 minutos.

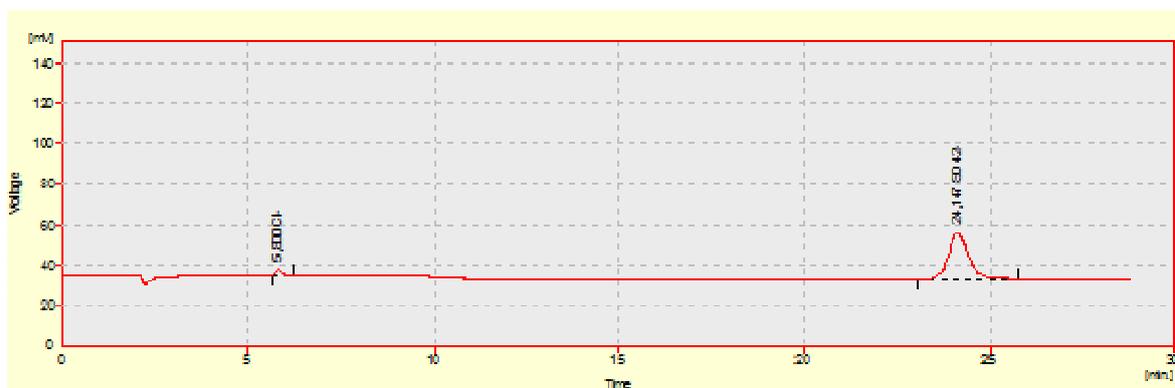
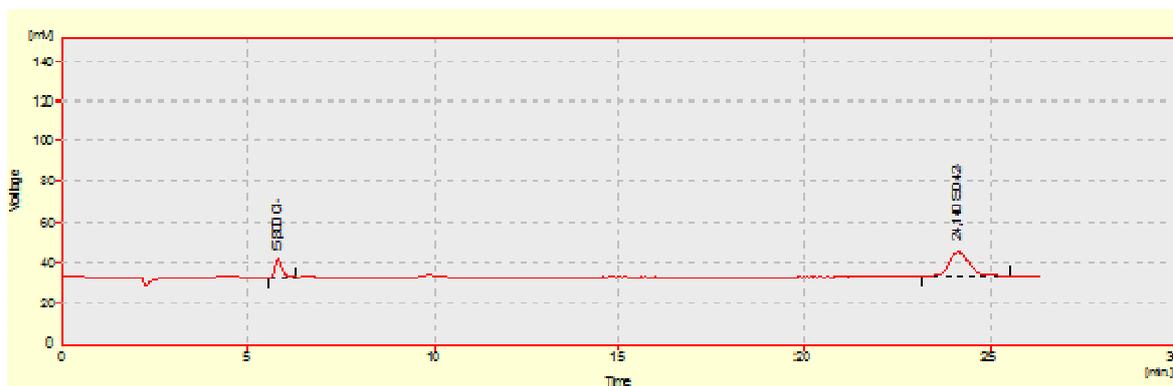
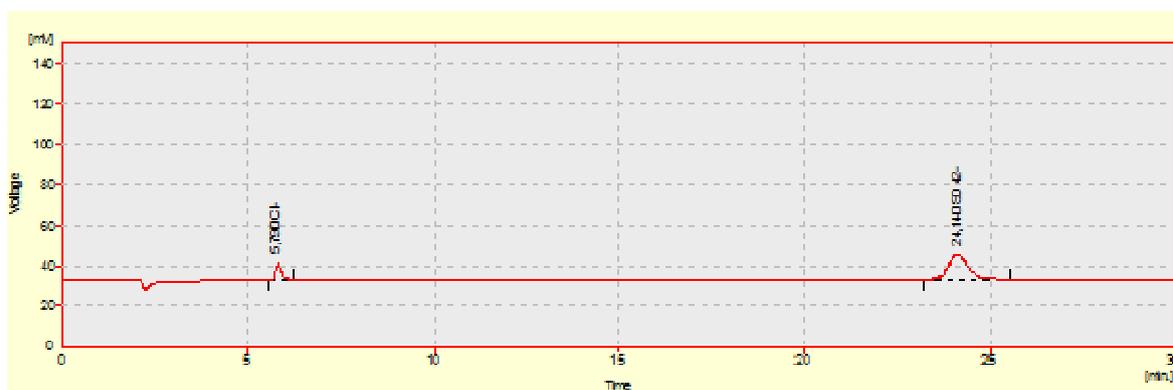


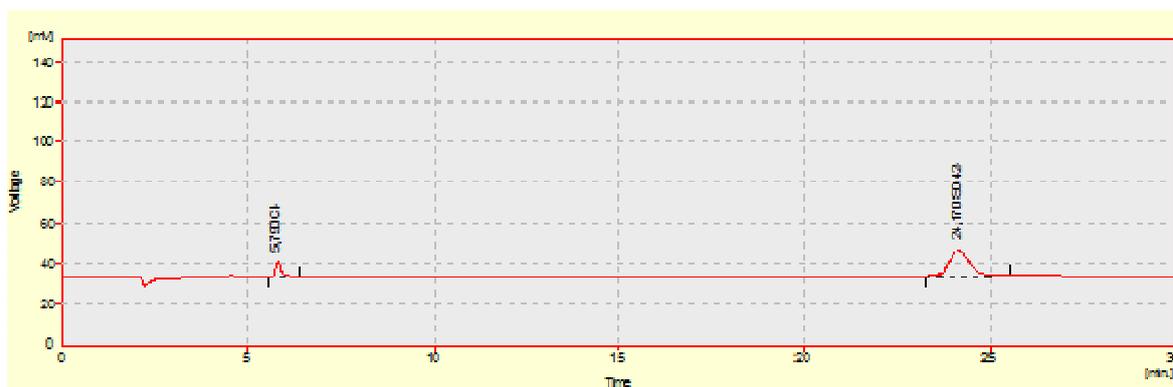
Figura 89 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC2 com SP<sub>G</sub> aos 30 minutos.



**Figura 90** - Cromatograma da fase solúvel da pasta CS1 com SP<sub>G</sub> aos 8,5 minutos.



**Figura 91** - Cromatograma da fase solúvel da pasta CS1 com SP<sub>G</sub> aos 30 minutos.



**Figura 92** - Cromatograma da fase solúvel da pasta CS1 com SP<sub>R</sub> aos 8,5 minutos.

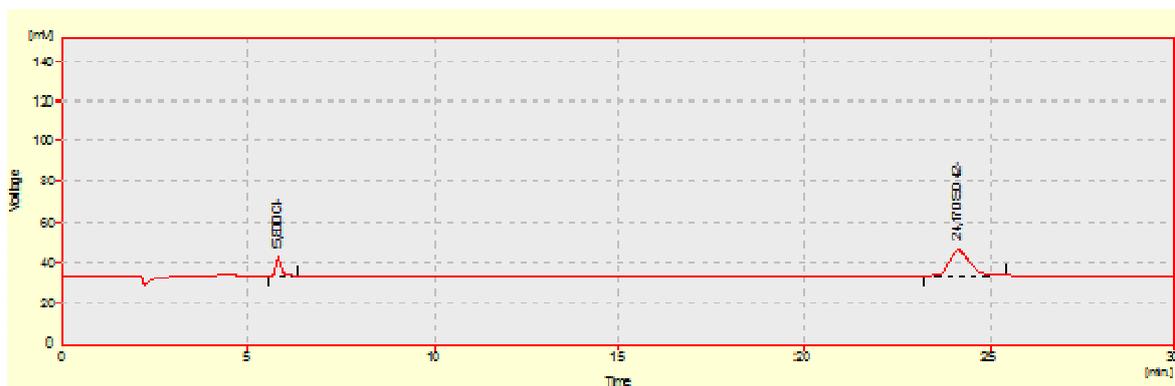


Figura 93 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CS1 com  $SP_R$  aos 30 minutos.

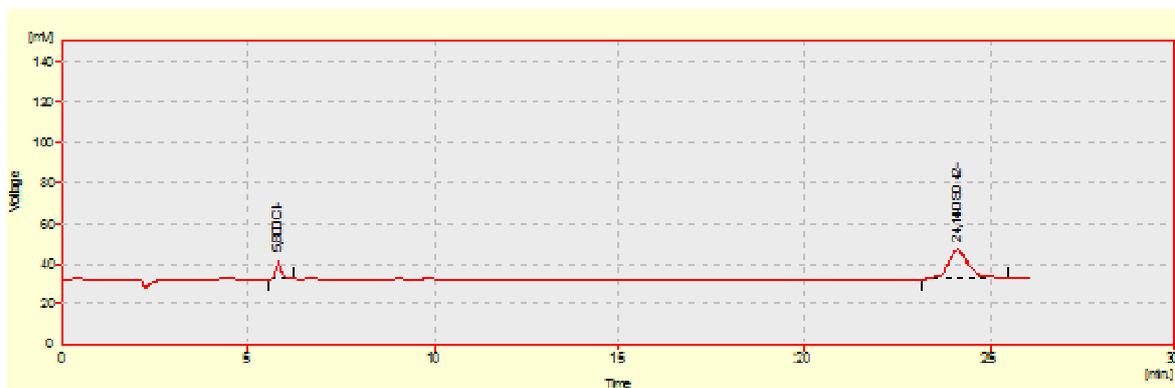


Figura 94 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CS1 com  $SP_A$  aos 8,5 minutos.



Figura 95 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CS1 com  $SP_A$  aos 30 minutos.

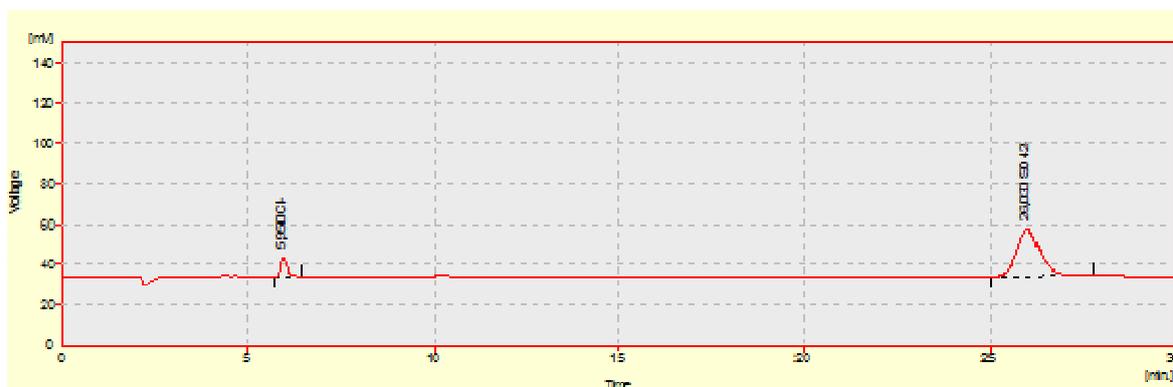


Figura 96 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC1 aos 8,5 minutos.

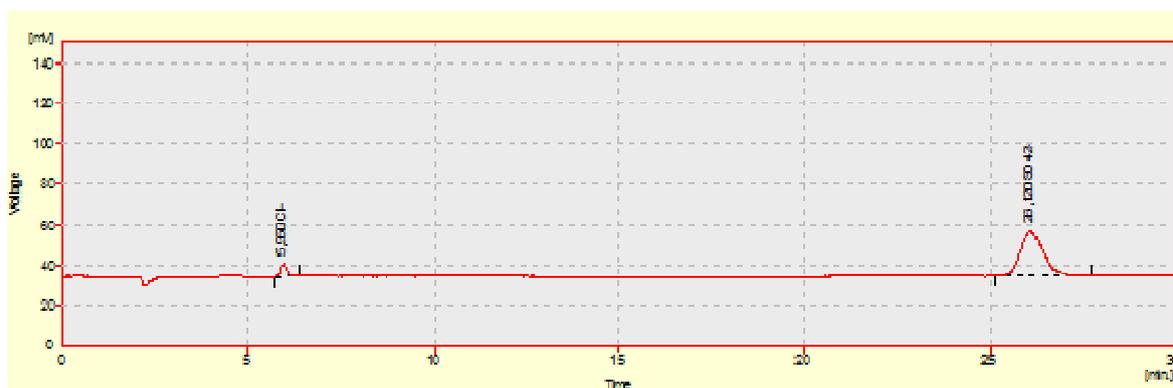


Figura 97 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC1 aos 30 minutos.

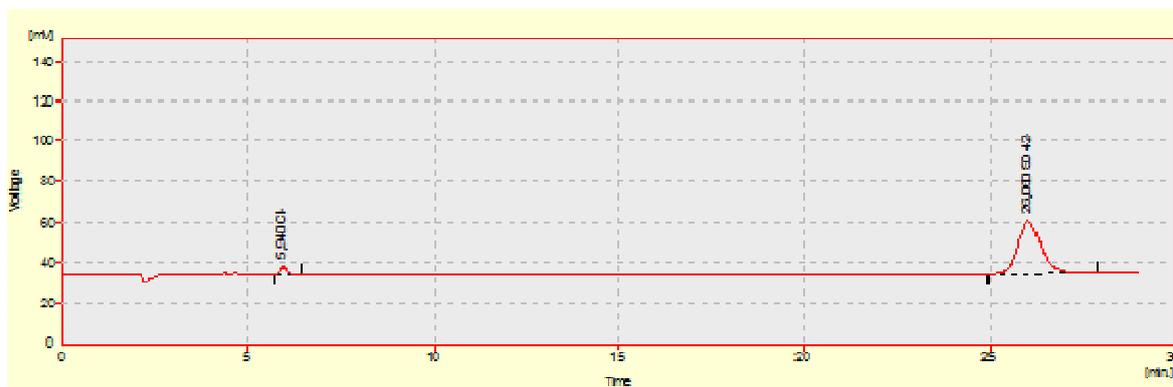


Figura 98 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC2 aos 8,5 minutos.

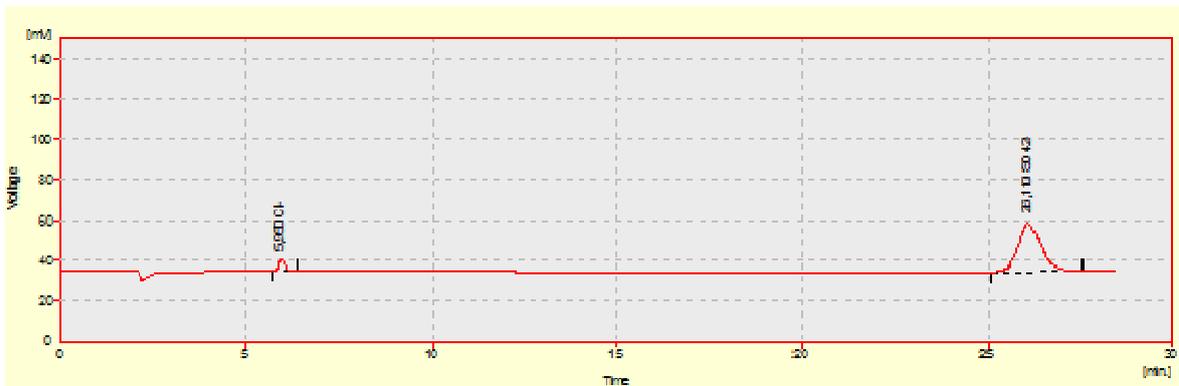


Figura 99 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CC2 aos 30 minutos.

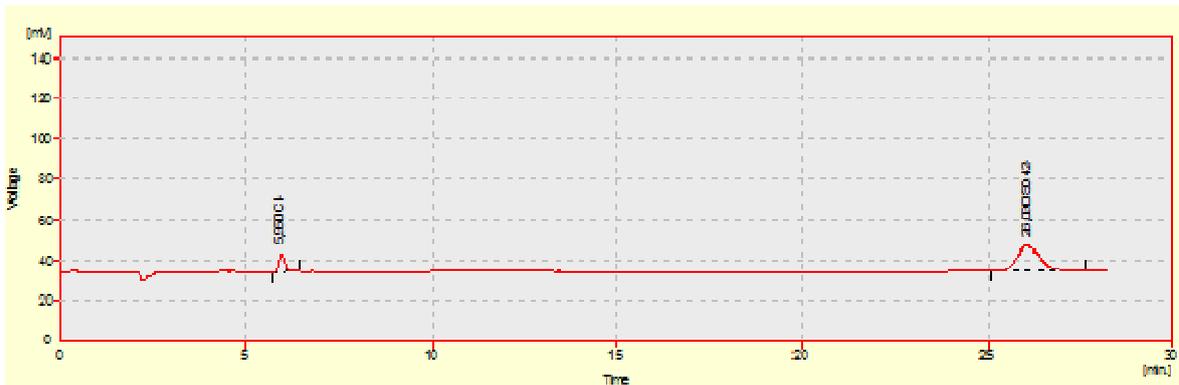


Figura 100 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CS1 aos 8,5 minutos.

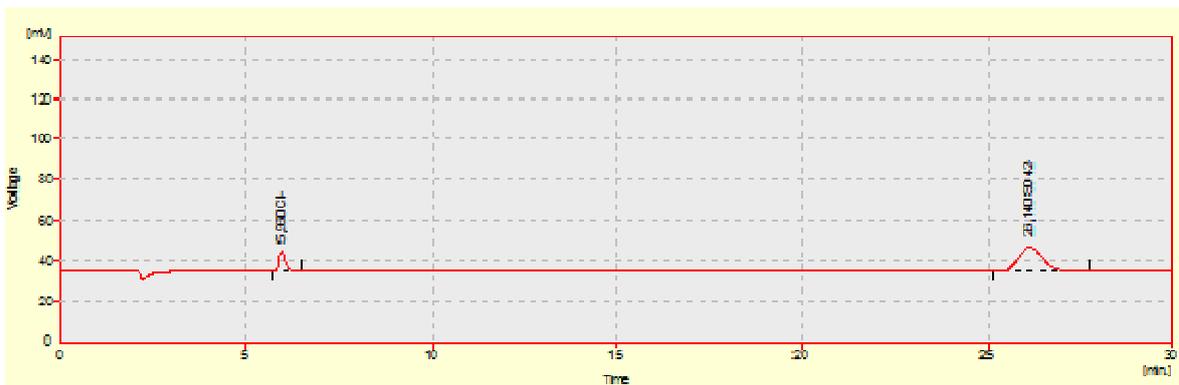


Figura 101 - Cromatograma da fase solúvel da pasta CS1 aos 30 minutos.

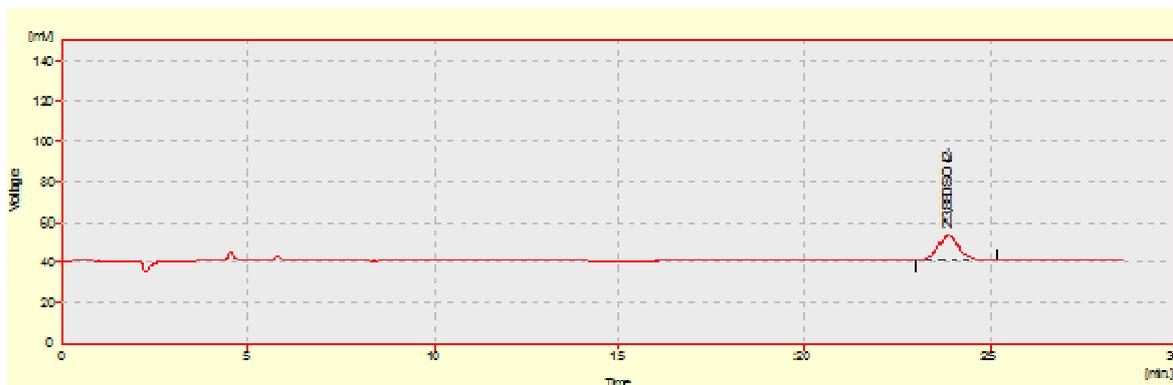


Figura 102 - Cromatograma do superplastificante SP<sub>G</sub>.

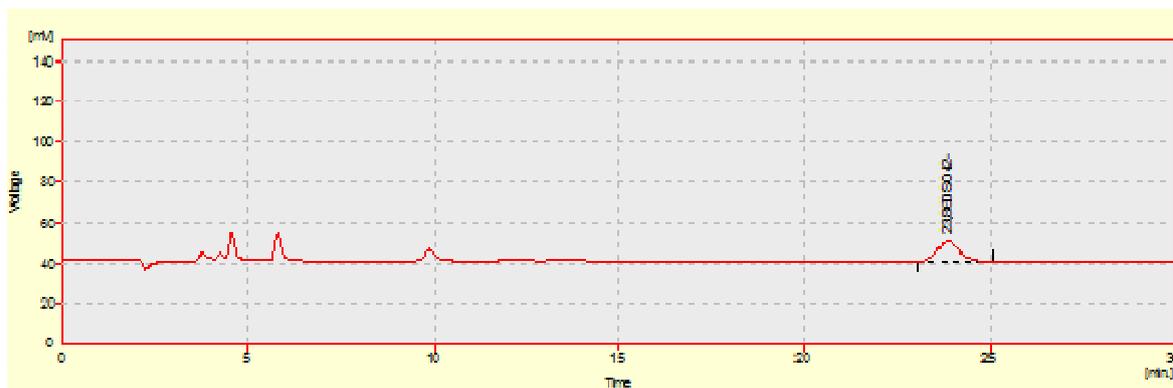


Figura 103 - Cromatograma do superplastificante SP<sub>R</sub>.

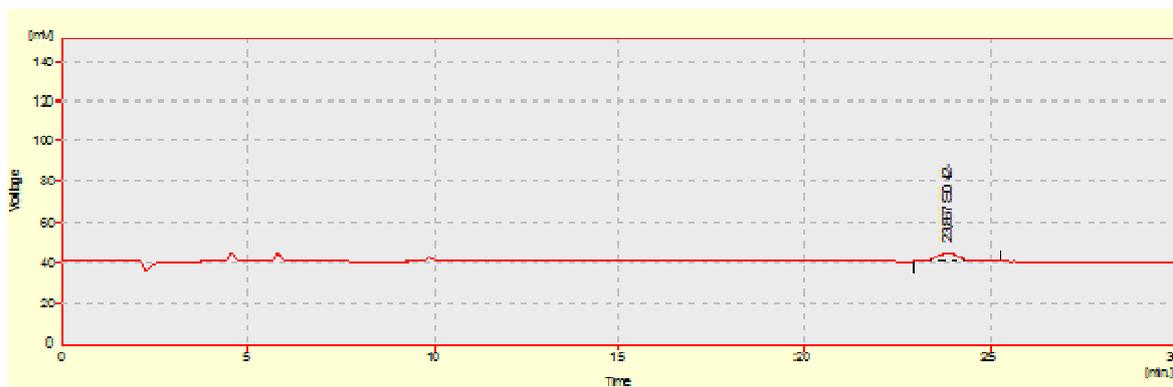


Figura 104 - Cromatograma do superplastificante SP<sub>A</sub>.



## **ANEXO III - Dopagens**



**Quadro 38** – Resultados das combinações com o cimento CC1 para K e K<sub>2</sub>O resultante das dopagens com KOH.

CC1					
KOH (mmol/L)	V (ml)	K (mg/L)	K (mmol/L)	K (%)	K <sub>2</sub> O (%)
0,00	190	16685	0,427	0,211	0,255
0,85	150	49973	1,278	0,500	0,602
1,71	110	54132	1,385	0,397	0,478
CC1+SP <sub>G</sub>					
KOH (mmol/L)	V (ml)	K (mg/L)	K (mmol/L)	K (%)	K <sub>2</sub> O (%)
0,00	196	17000	0,435	0,221	0,266
0,85	120	44509	1,138	0,354	0,427
1,71	157	61440	1,571	0,640	0,771
CC1 + SP <sub>R</sub>					
KOH (mmol/L)	V (ml)	K (mg/L)	K (mmol/L)	K (%)	K <sub>2</sub> O (%)
0,00	190	17500	0,448	0,221	0,266
0,85	175	50485	1,291	0,587	0,707
1,71	140	59448	1,520	0,553	0,666
CC1 + SP <sub>A</sub>					
KOH (mmol/L)	V (ml)	K (mg/L)	K (mmol/L)	K (%)	K <sub>2</sub> O (%)
0,00	206	17000	0,435	0,233	0,281
0,85	160	52000	1,330	0,553	0,667
1,71	130	55105	1,409	0,477	0,574

**Quadro 39** – Resultados das combinações com o cimento CC2 para K e K<sub>2</sub>O resultante das dopagens com KOH.

CC2					
KOH (mmol/L)	V (ml)	K (mg/L)	K (mmol/L)	K (%)	K <sub>2</sub> O (%)
0,00	168	17682	0,452	0,198	0,239
0,85	130	46005	1,177	0,399	0,480
1,71	90	64842	1,658	0,389	0,469
CC2 + SP <sub>A</sub>					
KOH (mmol/L)	V (ml)	K (mg/L)	K (mmol/L)	K (%)	K <sub>2</sub> O (%)
0,00	170	16685	0,427	0,188	0,227
0,85	130	50965	1,304	0,440	0,531
1,71	80	59000	1,509	0,314	0,378

**Quadro 40** – Resultados das combinações com o cimento CS1 para K e K<sub>2</sub>O resultante das dopagens com KOH.

CS1					
KOH (mmol/L)	V (ml)	K (mg/L)	K (mmol/L)	K (%)	K <sub>2</sub> O (%)
0,00	175	10836	0,277	0,126	0,152
0,85	150	32118	0,821	0,321	0,387
1,71	110	55105	1,409	0,404	0,487
CS1 + SP <sub>G</sub>					
KOH (mmol/L)	V (ml)	K (mg/L)	K (mmol/L)	K (%)	K <sub>2</sub> O (%)
0,00	228	10586	0,271	0,161	0,193
0,85	152	30565	0,782	0,309	0,372
1,71	120	55464	1,419	0,443	0,533
CS1 + SP <sub>R</sub>					
KOH (mmol/L)	V (ml)	K (mg/L)	K (mmol/L)	K (%)	K <sub>2</sub> O (%)
0,00	220	10836	0,277	0,158	0,191
0,85	149	31561	0,807	0,313	0,377
1,71	100	57456	1,470	0,382	0,460
CS1 + SP <sub>A</sub>					
KOH (mmol/L)	V (ml)	K (mg/L)	K (mmol/L)	K (%)	K <sub>2</sub> O (%)
0,00	216	10586	0,271	0,152	0,183
0,85	150	28150	0,720	0,281	0,339
1,71	130	58026	1,484	0,471	0,568

**Quadro 41** - Resultados das combinações com o cimento CC1 para Na e Na<sub>2</sub>O resultante das dopagens com NaOH..

CC1					
NaOH (mmol/L)	V (ml)	Na (mg/L)	Na(mmol/L)	Na(%)	Na <sub>2</sub> O (%)
0,00	190	1556	0,068	0,020	0,027
1,62	126	50102	1,281	0,421	0,507
CC1 + SP <sub>G</sub>					
NaOH (mmol/L)	V (ml)	Na (mg/L)	Na(mmol/L)	Na(%)	Na <sub>2</sub> O (%)
0,00	196	1741	0,076	0,023	0,031
1,62	132	50612	1,294	0,443	0,534
CC1 + SP <sub>R</sub>					
NaOH (mmol/L)	V (ml)	Na (mg/L)	Na(mmol/L)	Na(%)	Na <sub>2</sub> O (%)
0,00	190	1741	0,076	0,022	0,030
1,62	134	53314	1,364	0,475	0,572
CC1 + SP <sub>A</sub>					
NaOH (mmol/L)	V (ml)	Na (mg/L)	Na(mmol/L)	Na(%)	Na <sub>2</sub> O (%)
0,00	206	1691	0,074	0,023	0,031
1,62	117	49082	1,255	0,382	0,460

**Quadro 42** – Resultados das combinações com o cimento CC2 para Na e Na<sub>2</sub>O resultante das dopagens com NaOH..

CC2					
NaOH (mmol/L)	V (ml)	Na (mg/L)	Na(mmol/L)	Na(%)	Na <sub>2</sub> O (%)
0,00	0,00	168	1505	0,065	0,017
1,62	0,42	92	53163	1,360	0,326
CC2 + SP <sub>A</sub>					
NaOH (mmol/L)	V (ml)	Na (mg/L)	Na(mmol/L)	Na(%)	Na <sub>2</sub> O (%)
0,00	170	1556	0,068	0,018	0,024
1,62	83	54694	1,399	0,302	0,363

**Quadro 43** – Resultados das combinações com o cimento CS1 para Na e Na<sub>2</sub>O resultante das dopagens com NaOH..

CS1					
NaOH (mmol/L)	V (ml)	Na (mg/L)	Na(mmol/L)	Na(%)	Na <sub>2</sub> O (%)
0,00	0,00	175	930	0,040	0,011
1,62	0,43	122	52143	1,334	0,424
CS1 + SP <sub>G</sub>					
NaOH (mmol/L)	V (ml)	Na (mg/L)	Na(mmol/L)	Na(%)	Na <sub>2</sub> O (%)
0,00	228	905	0,039	0,014	0,018
1,62	98	53673	1,373	0,350	0,422
CS1 + SP <sub>R</sub>					
NaOH (mmol/L)	V (ml)	Na (mg/L)	Na(mmol/L)	Na(%)	Na <sub>2</sub> O (%)
0,00	220	930	0,040	0,014	0,018
1,62	130	50390	1,289	0,435	0,525
CS1 + SP <sub>A</sub>					
NaOH (mmol/L)	V (ml)	Na (mg/L)	Na(mmol/L)	Na(%)	Na <sub>2</sub> O (%)
0,00	216	930	0,040	0,013	0,018
1,62	116	57212	1,463	0,442	0,532

**Quadro 44** – Resultados das dopagens com KOH e NaOH dos cimentos com o superplastificante SP<sub>G</sub>.

SP <sub>G</sub>									
	Tempo	KOH (%)	Cimentos			NaOH (%)	Cimentos		
			CC1	CC2	CS1		CC1	CC2	CS1
Escoamento (s)	10 min	0,00	40	116	35	0,00	40	116	35
		0,18	70	250	34	0,22	121	400	34
		0,36	352	250	32	0,43	400	400	105
	60 min	0,00	45	86	46	0,00	45	86	46
		0,18	45	250	47	0,22	61	400	50
		0,36	110	250	44	0,43	400	400	281
Espalhamento (mm)	10 min	0,00	110	98	130	0,00	110	98	130
		0,18	101	81	119	0,22	98	70	119
		0,36	86	83	129	0,43	83	59	91
	60 min	0,00	115	107	139	0,00	115	107	139
		0,18	107	92	117	0,22	101	73	105
		0,36	97	81	118	0,43	82	60	87

**Nota:** Valores assinalados a vermelho são indicativos de que não houve escoamento (valor apenas auxiliar para construção dos gráficos).

**Quadro 45** – Resultados das dopagens com KOH e NaOH dos cimentos com o superplastificante SP<sub>R</sub>.

SP <sub>R</sub>									
	Tempo	KOH (%)	Cimentos			NaOH (%)	Cimentos		
			CC1	CC2	CS1		CC1	CC2	CS1
Escoamento (s)		0,00	26	42	32	0,00	26	42	32
	10 min	0,18	19	40	18	0,22	26	63	31
		0,36	24	60	22	0,43	28	392	42
			0,00	27	51	41	0,00	27	51
	60 min	0,18	22	52	35	0,22	30	144	43
		0,36	27	240	37	0,43	32	400	77
		0,00	160	132	186	0,00	160	132	186
Espalhamento (mm)	10 min	0,18	137	106	147	0,22	129	97	158
		0,36	126	101	161	0,43	126	91	137
			0,00	168	126	149	0,00	168	126
	60 min	0,18	131	101	115	0,22	119	91	114
		0,36	121	92	120	0,43	113	76	101
			0,00	160	132	186	0,00	160	132

**Nota:** Valores assinalados a vermelho são indicativos de que não houve escoamento (valor apenas auxiliar para construção dos gráficos).

**Quadro 46** – Resultados das dopagens com KOH e NaOH dos cimentos com o superplastificante SP<sub>A</sub>.

SP <sub>A</sub>									
	Tempo	KOH (%)	Cimentos			NaOH (%)	Cimentos		
			CC1	CC2	CS1		CC1	CC2	CS1
Escoamento (s)	10 min	0,00	33	36	22	0,00	33	36	22
		0,18	36	39	21	0,22	23	31	28
		0,36	72	58	20	0,43	33	44	34
	60 min	0,00	35	42	25	0,00	35	42	25
		0,18	34	42	29	0,22	25	37	36
		0,36	53	59	26	0,43	35	54	38
Espalhamento (mm)	10 min	0,00	137	144	146	0,00	137	144	146
		0,18	116	121	139	0,22	123	135	129
		0,36	101	108	139	0,43	123	116	127
	60 min	0,00	135	152	154	0,00	135	152	154
		0,18	126	123	127	0,22	127	128	120
		0,36	113	114	130	0,43	122	102	122

Quadro 47 - Resultados da dopagem com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dos cimentos com o superplastificante SP<sub>G</sub>.

SP <sub>G</sub>					
	Tempo	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Cimentos		
			CC1	CC2	CS1
Escoamento (s)	10 min	0,00	40	116	35
		0,18	50	400	25
		0,37	115	400	31
		0,92	400	400	170
		1,85	400	400	400
		3,70	400		
	60 min	0,00	45	86	46
		0,18	40	400	30
		0,37	59	400	43
		0,92	400	400	322
		1,85	400	400	400
		3,70	400		
Espalhamento (mm)	10 min	0,00	110	98	130
		0,18	104	81	123
		0,37	94	77	113
		0,92	80	75	91
		1,85	69	70	84
		3,70	64		
	60 min	0,00	115	107	139
		0,18	106	83	117
		0,37	100	80	111
		0,92	80	78	85
		1,85	65	74	78
		3,70	58		

**Nota:** Valores assinalados a vermelho são indicativos de que não houve escoamento (valor apenas auxiliar para construção dos gráficos).

**Quadro 48** - Resultados da dopagem com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dos cimentos com o superplastificante SP<sub>R</sub>.

SP <sub>R</sub>					
	Tempo	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Cimentos		
			CC1	CC2	CS1
Escoamento (s)	10 min	0,00	26	42	32
		0,18	16	40	13
		0,37	16	67	14
		0,92	22	400	22
		1,85	62	400	36
	60 min	0,00	27	51	41
		0,18	15	63	23
		0,37	17	200	32
		0,92	32	400	34
		1,85	202	400	40
Espalhamento (mm)	10 min	0,00	160	132	186
		0,18	134	109	143
		0,37	128	101	136
		0,92	104	85	118
		1,85	96	74	95
	60 min	0,00	168	126	149
		0,18	126	100	114
		0,37	124	92	105
		0,92	101	77	90
		1,85	90	66	80

**Nota:** Valores assinalados a vermelho são indicativos de que não houve escoamento (valor apenas auxiliar para construção dos gráficos).

**Quadro 49** - Resultados da dopagem com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dos cimentos com o superplastificante  $\text{SP}_A$ .

<b><math>\text{SP}_A</math></b>					
	Tempo	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (%)	<b>Cimentos</b>		
			CC1	CC2	CS1
Escoamento (s)	10 min	0,00	33	36	22
		0,18	16	18	15
		0,37	16	23	14
		0,92	23	38	23
		1,85	50	400	41
	60 min	0,00	35	42	25
		0,18	18	19	19
		0,37	17	26	18
		0,92	23	44	33
		1,85	46	400	81
Espalhamento (mm)	10 min	0,00	137	144	146
		0,18	129	127	135
		0,37	123	115	135
		0,92	113	100	117
		1,85	95	84	102
	60 min	0,00	135	152	154
		0,18	130	121	128
		0,37	126	114	124
		0,92	116	98	113
		1,85	100	84	95

**Nota:** Valores assinalados a vermelho são indicativos de que não houve escoamento (valor apenas auxiliar para construção dos gráficos).