

Ana Rita Correia Simões

Otimização das propriedades do Betão recorrendo ao uso de Materiais Poliméricos

Tese de doutoramento em Engenharia Química, orientada por Doutor Jorge Coelho e Doutor João Bordado e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Fevereiro de 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Ana Rita Correia Simões

Otimização das propriedades do betão recorrendo ao uso de materiais poliméricos

Tese de Doutoramento

Supervisor(es) :

Prof. Doutor Jorge Coelho

Prof. Doutor João Bordado

Eng^a Ângela Nunes

Instituições:

DEQ - Departamento de Engenharia Química da Universidade de
Coimbra

CEMUC - Center of Engineering Mechanical of University of
Coimbra

IBB - Biotechnology and Bioengineering, IST - UTL

Secil - Companhia Geral de Cal e Cimento, S.A. - CDAC

Financiamento

FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia

Bolsa de Doutoramento em Empresa: SFRH/BDE/51086/2010

Coimbra

2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar queria agradecer à SECIL a possibilidade de realização deste tema de doutoramento, assim como o acolhimento, formação fornecida e condições disponibilizadas para a realização deste projeto.

Queria também endereçar o meu reconhecimento e agradecimento à Eng.ª Ângela Nunes, diretora do CDAC e minha orientadora empresarial, pelo acolhimento no departamento CDAC e principalmente os conhecimentos que me transmitiu tanto a nível industrial como académico, os incentivos dados sempre que algo não era tão positivo e por me ter ajudado a acreditar que era possível e que eu era capaz de cumprir os objetivos propostos.

De igual modo queria agradecer a toda a equipa CDAC os ensinamentos e ajuda na realização dos ensaios. Ao Eng.º Pedro Gago, Eng.º Vítor Vermelhudo, Eng.º Jorge Galvão, Eng.ª Raquel Pereira, Luís Lopes, Eduardo Paixão, Fábio Martins e também a dois elementos que neste momento já não fazem parte da equipa mas que acompanharam parte do meu percurso e contribuíram para que tudo isto fosse possível, Eng.º Francisco Cortez e Luciano Monteiro, a todos o meu muito obrigada.

Queria agradecer ainda à Universidade de Coimbra e ao Instituto Superior Técnico a aceitação deste tema de doutoramento e todas as condições disponibilizadas para a realização do mesmo.

O meu agradecimento aos meus orientadores académicos, Doutor Jorge Coelho e Doutor João Bordado, pelos conhecimentos adquiridos, as dicas fornecidas para a realização deste projeto e toda a disponibilidade e ajuda que sempre me concederam. Um agradecimento a toda a equipa que os acompanha e que de alguma forma me ajudou neste percurso, em especial à Doutora Ana Duarte (IST) e Doutora Elisabete Silva (IST).

Queria também de agradecer à FCT a aceitação deste projeto e toda a ajuda financeira disponibilizada para a realização do mesmo.

O meu agradecimento especial a todos os meus amigos, aos antigos e aos adquiridos ao longo deste percurso, por sempre me terem ajudado e incentivado, por todas as palavras e sorrisos que me ajudaram sempre a seguir em frente com a certeza de que tudo ia correr bem. Queria destacar o apoio dado pela Verónica Cosme, pois sem ela possivelmente este caminho teria sido muito mais complicado e difícil.

E por último, mas sem dúvida um dos pilares mais importantes, o meu agradecimento à minha família. Queria agradecer aos meus pais, irmãos, cunhados e sobrinhos todo o apoio e carinho, e por acreditarem sempre em mim. Queria ainda pedir desculpa por todos os momentos que não estive presente e pelos momentos em que não vos oferecia a atenção que precisavam e mereciam, obrigada por me compreenderem e ajudarem.

Assim, queria agradecer a todos, os que de uma forma ou de outra, contribuíram para a concretização deste projeto. A todos vocês o meu muito obrigado!

“Não é a saída do porto mas a chegada que determina o sucesso de uma viagem”

Henry Ward Beecher

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal o estudo de novos materiais poliméricos que possibilitem o desenvolvimento de novos cimentos pozolânicos com desempenhos mecânicos e físicos idênticos aos obtidos com os cimentos Portland comercializados. Desta forma é possível reduzir a quantidade de clínquer incorporada e com isso mitigar o impacto económico e ambiental que a produção de cimento envolve para indústria cimenteira. Pretendeu-se desenvolver materiais de alto desempenho e multifuncionais baseados em matrizes que resultem da combinação de clínquer e outros compostos, como pozolanas e/ou aditivos poliméricos. O projeto centrou-se também no estudo da sinergia entre materiais cimentícios e materiais poliméricos.

Com este trabalho perspetivou-se a otimização de ligantes compostos por clínquer e pozolanas artificiais. Para tal, numa primeira fase foi realizado o estudo do comportamento reológico e mecânico destes novos ligantes, avaliando as suas limitações e vantagens, e a compatibilidade destes com os adjuvantes poliméricos normalmente utilizados para os cimentos correntes. Em simultâneo com este estudo realizou-se também a caracterização dos materiais utilizados. Os resultados mostraram que estes ligantes apresentam algumas deficiências quando comparados com os cimentos correntes, como seja a maior absorção de água que se traduz numa fraca consistência e trabalhabilidade das argamassas, e também as baixas resistências iniciais. Importa referir que foram avaliados teores de substituição de clínquer na ordem dos 50%, quando atualmente, e no máximo, só é possível uma substituição de cerca de 35%. Ainda neste estudo foram abordadas várias tentativas de colmatação dos problemas detetados, utilizando os seguintes métodos: a ativação alcalina dos ligantes; a incorporação de superplastificantes e aceleradores de presa/endurecimento, e o pré-tratamento das pozolanas.

Na segunda fase, com base no estudo realizado anteriormente, foram sintetizados novos polímeros e/ou modificados alguns dos polímeros comerciais utilizados, por forma a tentar otimizar-se um só produto que conciliasse, em simultâneo, a redução da absorção de água e o incremento das resistências iniciais. Foram realizadas diferentes sínteses com adição de compostos multifuncionais por forma a obter produtos com características específicas, como sendo grupos aluminato nas pontas de modo a induzir uma presa mais rápida; ou polímeros com grupos silicato com o objetivo de ativar as reações de hidratação dos silicatos

cálcicos dos ligantes e assim favorecer as resistências iniciais. Com estes novos ensaios, associado à otimização do ligante obtida na primeira fase, da qual resultou um ligante com um teor de apenas 40% de clínquer (correspondente a 45% de CEM I 42,5R), obteve-se um índice de atividade ótimo de 34% a dois dias e 83% a 28 dias (NP EN 196-1). A nível de reologia das argamassas conseguiu-se obter uma trabalhabilidade adequada, que para estes materiais se encontra nos 160mm, obtido no ensaio de mesa de espalhamento (segundo EN 1015-3).

Com esta percentagem de substituição de clínquer perspectiva-se não apenas uma redução do consumo de recursos naturais necessários à produção de clínquer, mas também uma redução na emissão de CO₂ de cerca de 50%, uma vez que a principal fonte de emissão de CO₂ se centra no processo de clinquerização.

ABSTRACT

The main objective of this project was the development of new polymeric materials to enable the production of new pozzolanic cements with similar mechanical and physical performances as Portland cements counterparts. The advantage of this strategy involved the reduction of the amount of clinker in cements, and therefore to diminish the economic and environmental impact of cement production. Therefore, it was intended the development of high performance and multifunctional materials based in matrices that resulted from the combination of clinker and other compounds, such as pozzolans and/or polymeric additives. This project aimed also to optimize the synergy between cementitious materials and polymeric materials.

The optimization of binders composed by clinker and artificial pozzolans started with the study of rheological and mechanical behavior of these new binders, assessing their limitations and advantages. It was established the compatibility of binders with polymeric adjuvants commonly used in current cements. Simultaneously with this study it was also carried out a characterization of the materials used. The results showed that these binders have some deficiencies when compared with current cement, such as: the increased absorption of water which results in poor consistency and workability of the mortar; and also the low early strength. Clinker substitution levels in percentages of 50% were evaluated, which 15% higher than the maximum value reported. In this study different approaches were attempted to overcome the identified problems, using the following methods: alkaline activation of binders; the addition of setting accelerators and superplasticizers, and pretreatment of pozzolans.

In a second phase of the project, the synthesis of new polymers and/or modification of some of the commercial polymers was studied in a view to optimize a product that could simultaneously reduce the water absorption and increase the initial strength. Different synthesis were performed with addition of multifunctional compounds in order to obtain products with specific characteristics, as aluminate groups at the chain ends to induce a fast setting, or polymers with silicate groups in order to enable the hydration reactions of calcium silicates of the binders and thus favoring initial strength. These new materials associated to the optimization of the binder obtained in the first phase resulted in a binder with a content of only 40% of clinker (corresponding to 45% of CEM I 42,5R), and an activity index of 34% in

two days and 83% after 28 days (NP EN 196-1). Regarding rheology of the mortar, an appropriated workability was obtained, which for these materials is 160mm in the test of flow table (according to EN 1015-3).

With this percentage of clinker replacement it is expected not only a reduction in the consumption of natural resources required to produce the clinker, but also a reduction of about 50% in CO₂ emissions, since the main source of CO₂ emission is the clinkering process.

ABREVIATURAS

A/C – razão água cimento

A/L – razão água ligante

CH – hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2)

CMC – Carboximetilcelulose

CSH – silicatos de cálcio hidratados

C_2S – silicato bicálcico (2CaO.SiO_2)

C_3S – silicato tricálcico (3CaO.SiO_2)

C_3A – aluminato tricálcico ($3\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$)

C_4AF – aluminoferrato tetracálcico ($4\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$)

EVA – Poli(etileno vinil acetato)

HEC – Hidróxi etil celulose

LS – Lenhosulfonatos

MBR – Borracha Metil metacrilato butadieno

MC – Metil celulose

MV – massa volúmica

NBR – Borracha de Butadieno Acrilonitrilo

PA - Poliacrilatos

PAE – Éster poliacrílico

PC – Policarboxilatos

PMS – Poli(melaminassufonato)

PNS – Poli(naftalenossulfonato)

PP – Polipropileno

PVAC – Poli(acetato de vinilo)

PVDC – Poli(cloreto de vinilo e vinilideno)

PVP – Polivinilo de propionato

P/C – razão polímero cimento (% de incorporação de polímero)

RC – resistência à compressão

SAE – Poli(estireno acrílico éster)

SBR – Borracha de Estireno-Butadieno

VA/Veova – Poli(acetato de vinilo – versatato de vinilo)

ÍNDICE

1.	Introdução	1
1.1.	Motivação e Objetivos	1
1.2.	Âmbito do Projeto.....	3
1.3.	Enquadramento da Empresa	5
1.4.	Estrutura do Trabalho	6
2.	Betão e seus Constituintes	7
2.1.	O Cimento	7
2.1.1.	Processo de Fabrico do Cimento	8
2.1.2.	Formação e Constituintes do Clínquer	15
2.1.2.1.	Constituintes do Clínquer	20
	Silicato tricálcico (C_3S).....	21
	Silicato bicálcico (C_2S)	21
	Aluminato tricálcico (C_3A).....	21
	Ferroaluminato tetracálcico (C_4AF)	22
2.1.3.	Tipos de Cimento	22
2.1.4.	Hidratação do Cimento	25
2.1.4.1.	Hidratação do aluminato tricálcico (C_3A).....	27
2.1.4.2.	Hidratação do aluminoferrato tetracálcico (C_4AF)	27
2.1.4.3.	Hidratação dos silicatos cálcicos (C_2S e C_3S)	28
2.1.5.	Cimento: Ensaios de Caracterização.....	31
2.1.5.1.	Caracterização Química	31
	Resíduo Insolúvel (EN 196-2:2013).....	31
	Perda ao Fogo (EN 196-2:2013).....	32
	Teor de Sulfatos (expresso em SO_3) (EN 196-2:2013)	33

Teor de Cloretos (expresso em Cl ⁻) (EN 196-2:2013).....	34
Análise Química Quantitativa (DNP CEN/TR 196-4:2011 e EN 196-2:2013 e/ou por fluorescência de Raios-x).....	34
Análise Quantitativa de Fases Mineralógicas (Difração de raios-x e método de Rietveld).....	34
2.1.5.2. Caracterização Física	35
Massa Volúmica (LNEC E 64)	35
Finura ou Granulometria (NP EN 196-6:2010)	35
Consistência Normal, Tempo de Presa e Expansibilidade (NP EN 196-3:2005+A1:2009)	36
Consistência – método da mesa de espalhamento (EN 1015-3:1999)	37
2.1.5.3. Caracterização Mecânica	37
2.1.6. Perspetivas Futuras para a Indústria Cimenteira e os Cimentos Futuros	39
2.2. Adições e outros Materiais Cimentícios	40
2.2.1. <i>Filler</i> Calcário	40
2.2.2. Escórias de Alto-Forno	40
2.2.3. Materiais Pozolânicos	41
2.2.3.1. Pozolanas Naturais.....	42
Pozolanas naturais de origem vulcânica.....	42
Pozolanas naturais de origem sedimentar	43
2.2.3.2. Pozolanas Artificiais	43
Argila Cozida	44
Metacaulino	45
Cinzas Volantes	46
Sílica de Fumo	46
Sílica pirogénica	46
2.2.3.3. Reação Pozolânica.....	47

2.2.3.4.	Ativação da Reação Pozolânica.....	50
2.2.4.	Disponibilidade de Adições em Portugal e no Mundo	50
2.3.	Adjuvantes	52
2.4.	Agregados	54
2.4.1.	Classificação dos Agregados	54
2.5.	Água	57
2.6.	Melhoramento das Características e Propriedades do Betão.....	58
3.	Os Polímeros na Indústria Cimenteira.....	59
3.1.	Noções Gerais sobre Polímeros	59
3.1.1.	Classificação dos Polímeros	60
3.1.2.	Síntese de Polímeros.....	61
3.1.2.1.	Polimerização de adição	61
3.1.2.2.	Polimerização de reação gradual	63
3.1.3.	Caracterização de Polímeros.....	66
3.2.	Aditivos de Moagem de Cimento	67
3.3.	Aditivos para Argamassas e Betões	69
3.3.1.	Polímeros Modificadores de Sistemas Cimentícios.....	69
3.3.1.1.	Látex	72
3.3.1.2.	Dispersões em pó.....	81
3.3.1.3.	Polímeros Solúveis em Água	83
3.3.1.4.	Resinas	86
	Resinas epóxido	87
	Resinas de base poliéster	89
	Resinas de base Poliuretana	90
3.3.1.5.	Monómeros.....	90
3.3.1.6.	Outros polímeros modificadores de matrizes cimentícias	91

3.3.2. Plastificantes e Superplastificantes	91
3.3.2.1. Tipos de Superplastificantes	93
Lenhosulfonatos (LS).....	94
Polímeros Sintéticos Sulfonatados (Poli(melaminassulfonatos) – PMS e Poli(naftalenossulfonatos) – PNS)	95
Policarboxilatos (PC)	99
3.3.2.2. Mecanismo de Atuação	102
3.4. Polímeros Modificadores de Superfície / Impermeabilizantes	103
3.5. Ligantes Poliméricos	107
3.6. Geopolímeros.....	110
4. Métodos Experimentais.....	114
4.1. Métodos de caracterização química e física de cimentos e adições minerais e pozolânicas	114
4.1.1. Fluorescência de raios-x.....	114
4.1.2. Teor de sulfatos	114
4.1.3. Perda ao fogo	115
4.1.4. Resíduo insolúvel	116
4.1.5. Granulometria por difração laser	117
4.1.6. Superfície específica de Blaine.....	117
4.1.7. Resíduo 45µm	118
4.2. Métodos de preparação de argamassas e respetiva caracterização mecânica	119
4.3. Preparação de Pozolanas.....	121
4.4. Métodos de caracterização química de adjuvantes poliméricos	122
4.4.1. Espectroscopia de infravermelho	122
4.4.2. Condutividade elétrica	123
4.4.3. pH.....	123

4.4.4. Resíduo Seco	123
4.5. Métodos de síntese/modificação de adjuvantes poliméricos.....	123
4.5.1. Síntese de PEG-Na-Al	124
4.5.2. Modificação de PG-3 comercial	125
4.5.3. Modificação de superplastificantes comerciais.....	126
5. Apresentação e Discussão dos Resultados.....	127
5.1. Caracterização dos Materiais Utilizados.....	127
5.1.1. Caracterização Materiais Pozolânicos	127
5.1.1.1. Caracterização Física das Pozolanas 1	127
5.1.1.2. Caracterização Física das Pozolanas 2	128
5.1.1.3. Desempenho Mecânico das Pozolanas.....	130
5.1.1.4. Caracterização da Sílica Pirogénica.....	132
5.1.2. Caracterização Aditivos Poliméricos.....	132
5.1.2.1. Caracterização superplastificantes comerciais.....	132
5.1.2.2. Caracterização dos Polióis poliéteres Comerciais.....	137
5.1.2.3. Caracterização dos superplastificantes comerciais modificados ...	138
5.2. Otimização de utilização dos materiais: composições e resultados experimentais.....	142
5.2.1. Ativação alcalina de pozolanas	142
5.2.1.1. Influência do Gesso.....	147
5.2.1.2. Ativação com o agente 1 e agente 2.....	148
5.2.1.3. Ativação com o agente 3.....	149
5.2.1.4. Ativação com agente 4, 5 e 6.....	150
5.2.1.5. Agentes 7 e 8.....	151
5.2.1.6. Ativação com Agente 9 e Agente 10.....	152
5.2.2. Redução da Absorção de Água das Pozolanas: Introdução de Aditivos e Adjuvantes	153

5.2.2.1. Estudo de Superplastificantes aplicados às Pozolanas 1	153
5.2.2.2. Comparação de Poli(naftalenossulfonatos).....	155
5.2.2.3. Aditivos de moagem aplicados à moagem das pozolanas.....	157
MA.G.A. C/150 vs. MA.G.E./W-PCE3004	159
Avaliação do Desempenho do Aditivo MA.G.E./W-PCE3004	160
Comparação de Poli(naftalenossulfonatos) – SP-7 vs. SP-5	161
5.2.2.4. Avaliação do Efeito de Dispersantes nas Pozolanas Modificadas ..	163
PG-1 vs. PG-2.....	164
PG-1 vs. PG-2 vs. PG-3.....	165
5.2.2.5. Adição de Tensioativos e Impermeabilizantes.....	167
5.2.3. Otimização das Composições dos Ligantes Pozolânicos: adição de materiais poliméricos e outros aditivos	169
5.2.3.1. Incrementadores de resistência.....	169
5.2.3.2. Adição de aceleradores de presa	172
5.2.3.3. Otimização das composições com adição de Acelerador 1	177
5.2.3.4. Otimização da Reatividade das Pozolanas 2	183
5.3. Novos aditivos poliméricos	187
5.3.1. Ensaio com PEG-Na-Al	187
5.3.2. Ensaio com PG-3 modificado.....	189
5.3.3. Ensaio com superplastificantes comerciais modificados	190
5.3.3.1. Aplicação dos aditivos poliméricos em CEM I 42,5R	191
5.3.3.2. Aplicação dos aditivos poliméricos em ligantes pozolânicos	194
5.4. Otimização de Composições de Ligantes Pozolânicos: adição dos Novos Aditivos Poliméricos	198
5.4.1. Otimização da dosagem de polímero P1	200
5.4.2. Otimização da dosagem de polímero P5	201
5.4.3. Otimização da dosagem de polímero P11	202

6. Conclusões.....	205
7. Bibliografia.....	209
Anexos.....	223
Anexo I – Caracterização dos materiais utilizados: Cimento e aditivos minerais ..	224
Anexo II – Resultados globais: Desempenho mecânico das pozolanas ..	229
Anexo III – Fichas técnicas da sílica pirogénica.....	231
Anexo IV – FTIR silicato de sódio ..	235
Anexo V – Fichas técnicas aditivos de moagem Mapei.....	237
Anexo VI – Resultados globais: Avaliação do efeito de dispersantes nas pozolanas modificadas.....	242
Anexo VII – Resultados globais: Incrementadores de resistências ..	244
Anexo VIII – Resultados globais: Otimização das composições com adição de acelerador 1.....	246
Anexo IX – Resultados globais: Otimização da reatividade das pozolanas 2 ..	248
Anexo X – Resultados globais: Ensaio com superplastificantes comerciais modificados ..	250

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Fontes de emissão de CO ₂ na indústria cimenteira ^[4]	2
Figura 2 – Produção Mundial de cimento ^[5]	2
Figura 3 – Composição do betão (Adaptado de [12]).....	7
Figura 4 – Diagrama do Processo de Fabrico de Cimento ^[3]	9
Figura 5 – Método de <i>Chévron</i> aplicado a um armazém circular ^[14]	10
Figura 6 – Composição ideal do Cimento Portland no diagrama ternário ^[15]	11
Figura 7 – Etapa de cozedura do crú	12
Figura 8 – Arrefecimento e Queimador.....	14
Figura 9 – Compostos formados no interior do forno em função do tempo de residência e temperatura ^[20]	16
Figura 10 – Sequência de transformações durante a etapa de clinquerização	17
Figura 11 – Reações de clinquerização ^[16]	18
Figura 12 – Clínquer à saída dos arrefecedores ^[22]	18
Figura 13 – Representação mineralógica esquemática de clínquer ^[10]	20
Figura 14 – Libertação de calor durante a hidratação de cimento Portland ^[27]	26
Figura 15 – Desenvolvimento da microestrutura de hidratação sob um grão de cimento (Adaptado de [11])	30
Figura 16 – Escórias granuladas de alto-forno	41
Figura 17 – Variação do teor de hidróxido de cálcio durante a hidratação de um cimento Portland e cimento Portland pozolânico ^[67]	48
Figura 18 – Distribuição das formações calcárias em Portugal Continental ^[72]	51
Figura 19 – Classificação dos Agregados segundo a forma e tamanho de partícula (Adaptado de [11])	56
Figura 20 – Influência das características dos agregados nas propriedades do betão (Adaptado de [12])	56
Figura 21 – Exemplo da representação de um polímero (Poliestireno).....	59
Figura 22 – Classificação de polímeros segundo a constituição.....	60
Figura 23 – Classificação dos polímeros (a – linear; b – ramificado; c – em escada; d – em estrela) ^[82]	60
Figura 24 – Esquema da polimerização radicalar	62

Figura 25 – Esquema da polimerização de reação gradual	63
Figura 26 – Exemplo de uma polimerização de reação gradual (síntese de um éster) 64	
Figura 27 – Polímeros utilizados como modificadores de sistemas cimentícios (Adaptado de [92])	71
Figura 28 – Formação do filme polimérico nos sistemas modificados por látex (Adaptado de [93])	74
Figura 29 – Reação entre grupo carboxílico do polímero com o cimento e agregados (Adaptado de [93])	75
Figura 30 – Formação do filme poliméricos sobre o cimento hidratado (Adaptado de [93])	76
Figura 31 – Influência da cura nas resistências dos sistemas modificados por látex (Adaptado de [93])	79
Figura 32 – Influência da razão P/C e tipo de polímero usado na absorção de água (Adaptado de [93])	80
Figura 33 – Hidrólise parcial do acetato de vinilo ^[90]	81
Figura 34 – Comparação da resistência à tração em sistemas modificados por látex e por pós redispersíveis (Adaptado de [92])	83
Figura 35 – Retração vs. tempo de cura a seco de sistemas modificados com metilcelulose ^[93]	86
Figura 36 – Síntese de uma resina epóxida ^[102]	87
Figura 37 – Endurecimento de uma resina epóxido na presença de hidróxido de cálcio ^[93]	88
Figura 38 – Utilização de superplastificantes (Adaptado [106])	92
Figura 39 – Distribuição da substância tensioativa no sistema ar-água ^[10]	93
Figura 40 – Representação simplificada de um lenhossulfonato ^[113]	95
Figura 41 – a) Estrutura de um PNS b) Estrutura de um PMS ^[113]	96
Figura 42 – Passos iniciais da condensação do ácido β -naftalenossulfônico com formaldeído, originando PNS (Adaptado de [109])	97
Figura 43 – Mecanismo de síntese de um PMS ^[109]	98
Figura 44 – Estrutura molecular de um PC ^[109]	100
Figura 45 – Síntese de um poliacrilato ^[109]	101

Figura 46 – Representação de um PNS e o efeito de repulsão na dispersão dos grãos de cimento ^[107]	102
Figura 47 – Representação de um PC e o seu impedimento estérico na dispersão dos grãos de cimento ^[107]	103
Figura 48 – Ligantes poliméricos usados nos betões e argamassas poliméricos ^[90] ..	107
Figura 49 – Constituição de um cimento geopolimérico (Adaptado de [124])	111
Figura 50 – Estrutura tridimensional dos polissialatos ^[127]	112
Figura 51 – Equipamento manual de determinação da superfície específica de Blaine	118
Figura 52 – Preparação de uma argamassa segundo NP EN 196-1:2006 para razão A/L = 0,5	119
Figura 53 – Procedimento de realização do ensaio de espalhamento.....	120
Figura 54 – a) Procedimento de ensaio à flexão b) Procedimento de ensaio à compressão.....	121
Figura 55 – a) Moinho de Bolas Laboratorial b) Misturador Laboratorial.....	122
Figura 56 – Etapas da síntese do PEG-Na-Al.....	124
Figura 57 – Aspecto físico das pozolanas 1	128
Figura 58 – Aspecto das pozolanas 2 antes e após moagem	128
Figura 59 – Distribuição granulométrica das pozolanas 1 e das várias moagens de pozolanas 2	129
Figura 60 – Desempenho das pozolanas artificiais: Pozolanas 1 vs. Pozolanas 2	131
Figura 61 – Espectro de FTIR obtido para o superplastificante SP-6	135
Figura 62 – Espectro de FTIR obtido para o superplastificante SP-7	136
Figura 63 – Espectro de FTIR obtido para o superplastificante SP-8	137
Figura 64 – Espectro de FTIR obtido para Polímero 1	139
Figura 65 – Espectro de FTIR obtido para Polímero 5.....	140
Figura 66 – Espectro de FTIR obtido para Polímero 11.....	141
Figura 67 – Diagrama exemplificativo das várias etapas do procedimento experimental	142
Figura 68 – Ativação alcalina das pozolanas 1: Influência do gesso.....	147
Figura 69 – Ativação alcalina das pozolanas 1: Ativação agente 1 e agente 2.....	148
Figura 70 – Ativação alcalina das pozolanas 1: Ativação agente 3.....	149

Figura 71 – Ativação alcalina das pozolanas 1: Ativação agente 4, 5 e 6	150
Figura 72 – Incompatibilização dos agentes 7 e 8	152
Figura 73 – Ativação alcalina das pozolanas 1: Ativação com agente 9 e 10	152
Figura 74 – Ligante com pozolanas 1: Comparação de poli(naftalenossulfonatos)...	156
Figura 75 – Ligantes com pozolanas 2: Comparação de aditivos de moagem	159
Figura 76 – Ligantes com pozolanas 2: comparação de poli(naftalenossulfonatos)..	162
Figura 77 – Pré-tratamento das pozolanas modificadas 1: PG-1 vs. PG-2	165
Figura 78 – Pré-tratamento das pozolanas modificadas 1: PG-1 vs. PG-2 vs. PG-3 ...	166
Figura 79 – Pré-tratamento com tensoativo 2: AR 099 após amassadura	169
Figura 80 – Adição de sílica pirogênica a ligantes pozolânicos	171
Figura 81 – Adição de aceleradores de presa: Influência do Gesso Industrial.....	179
Figura 82 – Adição de aceleradores de presa: Influência do <i>filler</i> calcário	180
Figura 83 – Adição de aceleradores de presa: Influência do retardador 1	181
Figura 84 – Adição de aceleradores de presa: Influência do acelerador 1	182
Figura 85 – Reatividade de ligantes com pozolanas 2: Influência adição de <i>filler</i> e/ou CaO	185
Figura 86 – Reatividade de ligantes com pozolanas 2: Espalhamento vs. % SP-6	186
Figura 87 – Desempenho dos superplastificantes modificados em CEM I.....	192
Figura 88 – CEM I: Polímero 1 vs. elementos constituintes	193
Figura 89 – CEM I: Polímero 5 vs. elementos constituintes	194
Figura 90 – Desempenho dos superplastificantes modificados em ligantes com pozolanas 2	195
Figura 91 – Ligante com pozolanas 2: Polímero 1 vs. elementos constituintes.....	196
Figura 92 – Ligante com pozolanas 2: Polímero 5 vs. elementos constituintes.....	197
Figura 93 – Ligantes pozolânicos - Otimização utilização superplastificantes modificados: P1 vs. P11 vs. P12.....	200
Figura 94 – Ligantes pozolânicos: Otimização dosagem polímero P1.....	201
Figura 95 – Ligantes pozolânicos: Otimização dosagem polímero P5.....	202
Figura 96 – Ligantes pozolânicos: Otimização dosagem polímero P11.....	203
Figura 97 – Ligantes pozolânicos: Caracterização mecânica	204
Figura 98 – Distribuição granulométrica do <i>Filler</i> Calcário.....	227
Figura 99 – Espectro FTIR do silicato de sódio	236

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do clínquer ^[14]	13
Tabela 2 – Composição química do clínquer segundo a literatura	19
Tabela 3 – Composição mineralógica do clínquer segundo literatura (Adaptado de [24])	19
Tabela 4 – Tipos de Cimento ^[17]	23
Tabela 5 – Classes de resistência e requisitos mecânicos e físicos dos cimentos ^[17] ..	24
Tabela 6 – Resumo das reações de hidratação do cimento (Adaptado de [11])	29
Tabela 7 – Requisitos normativos para o Resíduo Insolúvel ^[17]	32
Tabela 8 – Requisitos normativos para a Perda ao Fogo ^[17]	32
Tabela 9 – Requisitos normativos para o Teor de Sulfatos (expresso em SO ₃) ^[17]	33
Tabela 10 – Requisitos normativos para o Tempo de presa e Expansibilidade ^[17]	37
Tabela 11 – Requisitos normativos para Resistência à Compressão ^[17]	38
Tabela 12 – Tipos de Pozolanas Artificiais (Adaptado de [46])	44
Tabela 13 – Caracterização petrográfica dos agregados naturais ^[10, 11]	55
Tabela 14 – Comparação entre Polimerização de Adição e Polimerização de Reação Gradual ^[82]	65
Tabela 15 – Estrutura química dos principais látex modificadores de sistemas cimentícios (Adaptado de [93])	73
Tabela 16 – Propriedades típicas dos pós redispersíveis ^[93]	82
Tabela 17 – Propriedades das argamassas e pastas modificadas por metilcelulose ^[93]	84
Tabela 18 – Resistências à flexão e compressão de sistemas modificados com polímeros solúveis em água ^[92]	85
Tabela 19 – Comparação das propriedades de betão modificado por resinas epóxido vs. não modificado ^[91]	89
Tabela 20 – Comparação das propriedades de betão modificado por resinas base poliuretana vs. não modificado ^[92]	90
Tabela 21 – Fibras Poliméricas ^[103]	91
Tabela 22 – Características dos impregnantes poliméricos ^[90]	104
Tabela 23 – Execução de cada um dos tipos de impregnação	105

Tabela 24 – Propriedades dos betões impregnados por polímeros ^[90]	106
Tabela 25 – Caracterização de betões poliméricos vs. betão convencional ^[90]	108
Tabela 26 – Vantagens de utilização do betão poliméricos ^[94, 121]	109
Tabela 27 – Dosagens de síntese do PEG-Na-Al	124
Tabela 28 – Novos polímeros de PG-3 modificado: Composição mássica	126
Tabela 29 – Caracterização física das pozolanas 1	128
Tabela 30 – Caracterização física das pozolanas 2	129
Tabela 31 – Desempenho das pozolanas artificiais: Composição dos ensaios	130
Tabela 32 – Caracterização sílica pirogénica	132
Tabela 33 – Caracterização dos superplastificantes comerciais utilizados	133
Tabela 34 – Resíduo seco dos superplastificantes	134
Tabela 35 – Condutividade elétrica e pH dos superplastificantes comerciais	134
Tabela 36 – Caracterização dos polióis poliéteres comerciais	138
Tabela 37 – Caracterização dos polímeros resultantes da modificação de superplastificantes comerciais	138
Tabela 38 – Ativação alcalina das pozolanas 1: Composição dos ensaios	144
Tabela 39 – Ativação alcalina das pozolanas 1: Designação, composição e modo de adição dos agentes ativadores	146
Tabela 40 – Estudo de superplastificantes em ligantes com pozolanas 1: Composição dos ensaios	154
Tabela 41 – Ligante com pozolanas 1: Estudo de superplastificantes	154
Tabela 42 – Designação dos Poli(naftalenossulfonatos) utilizados	155
Tabela 43 – Ligante com pozolanas 1: Comparação de poli(naftalenossulfonatos) ..	155
Tabela 44 – Aditivos de moagem MAPEI: Caracterização física das pozolanas 2	158
Tabela 45 – Aditivos de moagem MAPEI: Composição dos ensaios	158
Tabela 46 – Desempenho do aditivo MA.G.E./W PCE3004: Resultados obtidos	160
Tabela 47 – Pré-tratamento das pozolanas modificadas 1 com polióis poliéteres: Composição dos ensaios	164
Tabela 48 – Pré-tratamento das pozolanas 2 com tensioativos e impermeabilizantes: Composição dos ensaios	168
Tabela 49 – Pré-tratamento das pozolanas 2 com tensioativos e impermeabilizantes: Resultados obtidos	168

Tabela 50 – Adição de sílica pirogénica em ligantes pozolânicos: Composição dos ensaios.....	170
Tabela 51 – Adição de aceleradores de presa: Composição dos ensaios	174
Tabela 52 – Adição de aceleradores de presa: Resultados obtidos	176
Tabela 53 – Otimização adição acelerador 1: Composição dos ensaios	178
Tabela 54 – Otimização adição acelerador 1: Composição ótima.....	183
Tabela 55 – Reatividade dos ligantes com pozolanas 2: Composição dos ensaios....	184
Tabela 56 – Adição de PEG-Na-Al em ligantes com pozolanas 2: Composição dos ensaios.....	188
Tabela 57 – Adição de PEG-Na-Al em ligantes com pozolanas 2: Resultados obtidos	188
Tabela 58 – Pré-tratamento da pozolana modificada 2 com PG-3 modificado: Composição dos ensaios.....	189
Tabela 59 – Pré-tratamento da pozolana modificada 2 com PG-3 modificado: Resultados obtidos	190
Tabela 60 – Ligantes pozolânicos - Otimização utilização superplastificantes modificados: Composição dos ensaios.....	199
Tabela 61 – Otimização ligante com pozolanas 2: Composição e caracterização	207
Tabela 62 – Caracterização dos cimentos	225
Tabela 63 – Caracterização <i>Filler</i> Calcário	226
Tabela 64 – Caracterização Química do Gesso Industrial e CAC.....	228
Tabela 65 – Desempenho pozolanas artificiais: Resultados globais	230
Tabela 66 – Pré-tratamento das pozolanas modificadas 1 com polióis poliéteres: Resultados globais	243
Tabela 67 – Adição sílica pirogénica: Resultados globais.....	245
Tabela 68 – Otimização adição acelerador 1: Resultados globais.....	247
Tabela 69 – Reatividade dos ligantes com pozolanas 2: Resultados globais	249
Tabela 70 – Utilização superplastificantes modificados em CEM I: Resultados globais	251
Tabela 71 – Utilização superplastificantes modificados em ligantes com pozolanas 2: Resultados globais.....	251

Tabela 72 – Utilização superplastificantes modificados em ligantes pozolânicos:	
Resultados globais.....	252

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Nestes últimos anos, e devido às inovações técnicas da indústria Cimenteira, foi impulsionada a pesquisa e desenvolvimento de materiais de construção de alta performance e multifuncionais. De entre o vasto leque de inúmeras soluções, os cimentos com substituição parcial de clínquer por materiais pozolânicos e também os compósitos de base cimento-polímero são dos mais investigados. Estes novos materiais consistem numa substituição parcial e/ou total da matriz cimentícia, com o objetivo de apresentarem melhores propriedades quando comparados com os atuais baseados em cimento Portland. ^[1, 2]

O cimento Portland tem a sua origem em recursos naturais, como calcário e marga. O seu processo de produção é simples sendo a maioria das transformações de natureza física (redução de finura). Existe ainda uma etapa de cozedura que envolve reações químicas um pouco mais complexas e da qual resulta um maior consumo energético e também poluição atmosférica. ^[3]

De modo a tornar o produto mais sustentável, observaram-se nos últimos anos diversas alterações no processo de fabrico de cimento, nomeadamente a mudança do processo para via seca e também a utilização de combustíveis alternativos. No entanto, o impacto ambiental gerado continua a ter alguma relevância, principalmente no que diz respeito à extração das matérias-primas (consumo de recursos naturais) e às emissões de CO₂ (Figura 1).

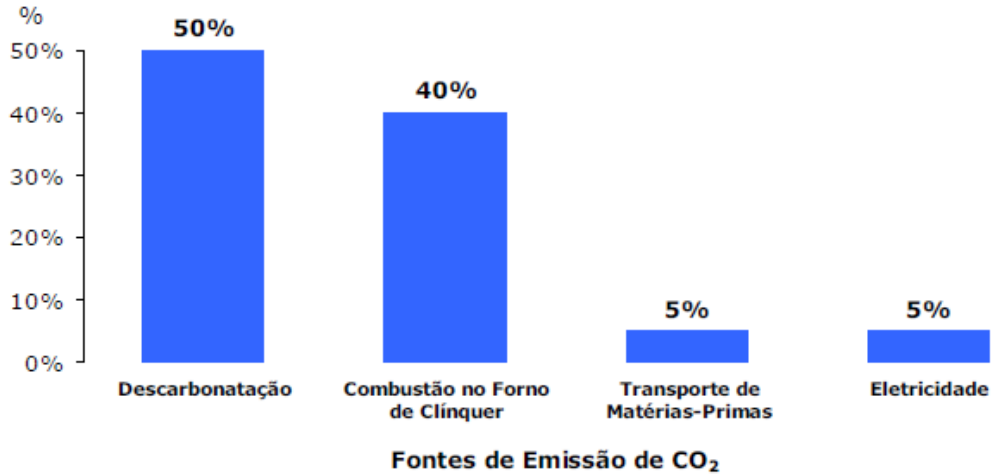


Figura 1 – Fontes de emissão de CO₂ na indústria cimenteira [4]

A produção mundial de cimento em 2012 situou-se na ordem dos 3600 Mt, com a distribuição apresentada na Figura 2 [5], tendo-se registado a nível nacional um consumo de cimento entre 3,4 e 3,5 Mt (dados cimento cinza e cimento branco) [6].

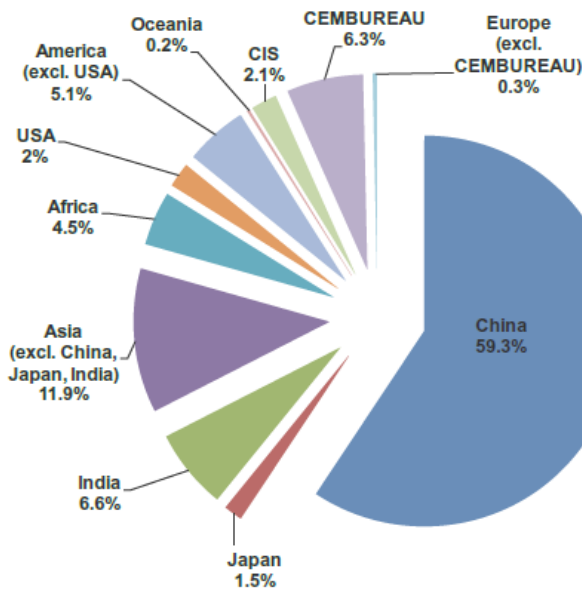


Figura 2 – Produção Mundial de cimento [5]

Os polímeros são compostos muito versáteis que exibem um grande número de características que os torna aptos a ser utilizados num vasto leque de aplicações.

A junção de polímeros a cimentos teve início na década de 20 com algumas patentes publicadas sobre o tema. Esta incorporação tornou-se uma mais-valia pois conseguiu melhorar algumas características e propriedades do cimento, como por exemplo as propriedades reológicas, a resistência ou a impermeabilidade. Estes estudos permitiram gerar produtos mais duráveis e também mais sustentáveis [7]. A utilização dos polímeros em cimentos tem demonstrado ser uma mais-valia inquestionável, no entanto, o potencial desta sinergia ainda está longe do desejável, dado que o conhecimento existente nesta área é muito limitado.

Nesse sentido, este projeto visou desenvolver novas formulações polímero/cimento composto para o desenvolvimento de materiais de especialidade na área dos cimentos. Além da importância técnica demonstrada pelo tema em questão, convém ainda referir a grande importância académica, pois permitirá adquirir e consolidar conhecimentos ao nível da interação entre os materiais poliméricos e cimentícios.

1.2. ÂMBITO DO PROJETO

Este projeto teve como principal força motriz o desenvolvimento de novos cimentos mais sustentáveis a nível ambiental e também económico. Desta forma, este estudo consistiu na substituição de clínquer por pozolanas artificiais, formando um novo tipo de cimento composto que apresente desempenhos mecânicos e reológicos semelhantes aos obtidos pelos cimentos correntes atuais. Contudo, esta adaptabilidade do novo cimento composto à sua utilização final só foi possível através da incorporação de materiais poliméricos, resultando este projeto no desenvolvimento de novas formulações polímeros/cimentos compostos.

Numa primeira abordagem pretendeu-se estudar as interações entre adjuvantes poliméricos comerciais e as características mecânicas e de consistência exibidas por cimentos com substituição parcial de clínquer por materiais pozolânicos. Com base nestes ensaios e nas combinações de materiais utilizadas foram realizadas sínteses de novos adjuvantes poliméricos, que envolveu em alguns casos a simples mistura e combinação dos polímeros que evidenciaram bons desempenhos e noutros a síntese de novos produtos. A segunda fase consistiu na avaliação da interação entre os novos adjuvantes poliméricos e os cimentos

pozolânicos dando especial ênfase à consistência e resistências mecânicas dos ligantes preparados.

Esta abordagem de investigação foi delineada uma vez que a utilização deste tipo de ligantes compostos é recente e o conhecimento sobre a interação entre estes ligantes e os adjuvantes comerciais comumente utilizados nos cimentos correntes é muito pouco conhecida.

Os materiais pozolânicos utilizados neste projeto foram pozolanas artificiais resultantes da calcinação de caulino, tratando-se de um produto desenvolvido e produzido na SECIL.

Neste projeto utilizaram-se polímeros orgânicos, solúveis ou dispersáveis em água com efeito plastificante e/ou incrementadores de resistências. Foram utilizados principalmente plastificantes/superplastificantes comercializados por Chryso, BASF e MC-Bauchemie, de base naftaleno sulfonato, melamina sulfonato e policarboxilato. Para além destes, utilizou-se também outros compostos responsáveis pela modificação do comportamento reológico de base polioxilquilenoglicol. Avaliou-se ainda o efeito da introdução de aceleradores/retardadores de presa nestes cimentos compostos.

Após o estudo das sinergias dos adjuvantes químicos e/ou poliméricos nos cimentos pozolânicos avaliou-se a modificação dos mesmos por forma a melhorar o desempenho dos cimentos e betões pozolânicos.

Assim, o principal objetivo deste projeto centrou-se no desenvolvimento de novos produtos (na área dos cimentos) que utilizem polímeros de modo a melhorar o seu desempenho, ou possibilitando aplicações que não seriam possíveis para os produtos convencionais.

As principais diretrizes e resultados esperados para o projeto:

1. Aquisição e validação de conhecimentos nas áreas dos cimentos e dos polímeros, nomeadamente na síntese e caracterização de polímeros que alterassem e melhorassem as propriedades das argamassas/betões.
2. Desenvolvimento de polímeros para serem adicionados ao cimento. Polímeros solúveis em água ou dispersáveis em água.
3. Caracterização dos materiais poliméricos usados e preparados neste projeto.

4. Estudo da relação existente entre composição química da formulação polímero/cimento composto e as propriedades mecânicas exibidas pelas argamassas/betões.

1.3. ENQUADRAMENTO DA EMPRESA

Em 1904 inicia-se a produção de cimento, com a fábrica de cimentos do Outão, designada por Companhia de Cimentos de Portugal, mas a SECIL, como é conhecida hoje, surge mais tarde, em 1930, com a participação de várias empresas, incluindo duas de capital estrangeiro. ^[8]

Atualmente, a SECIL - Companhia Geral de Cal e Cimento, SA, é composta por um único acionista: a SEMAPA - Sociedade de Investimentos e Gestão, SGPS, SA. A SEMAPA é uma *holding* cotada na *Euro Next Lisboa*, tendo como acionista maioritário a família Queiroz Pereira, com fortes tradições nas atividades industrial e financeira do país. ^[3]

A SECIL opera atualmente em Portugal, Espanha, França, Tunísia, Angola, Líbano, Cabo Verde e Brasil. Na Tunísia, a SECIL detém a maioria do capital da fábrica de cimento “Société des Ciments de Gabes”, no Líbano detém a maioria da “Ciment de Sibline”, localizada a sul de Beirute, e em Angola através da detenção da “Secil-Angola” que detém uma participação maioritária na “Secil Lobito”. Em 2012 foi adquirida pela Secil uma participação na empresa brasileira “Cimentos Supremo” e encontra-se a construir uma fábrica no Estado do Paraná. ^[8]

Em Portugal, a SECIL é produtora de cerca de 35-40 % do cimento consumido no país, assegurada por três fábricas: Secil-Outão, Maceira-Liz e Cibra-Pataias. No entanto, a empresa apresenta outras atividades de negócio, como sendo a produção de betão, pré-fabricados de betão, cal hidráulica, rebocos, revestimentos, agregados, entre outros. A distribuição é assegurada por uma rede que abastece o consumidor final, ou através dos entrepostos distribuídos pelo país, ou diretamente. ^[3]

A SECIL acredita que o comportamento presente das indústrias, baseado cada vez mais na consciência e na responsabilidade ambiental, ditará uma melhor qualidade de vida para as gerações presentes e para as futuras. Além disso, a empresa apoia atualmente algumas dezenas de associações das regiões onde está localizada.

1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho é composto por seis capítulos. O primeiro capítulo apresenta uma breve introdução onde se abordou o enquadramento do tema, referindo as suas vantagens, objetivos e campo de investigação. Foi também neste capítulo referenciada a empresa SECIL, fazendo o seu enquadramento nacional e mundial.

Segue-se o capítulo de revisão bibliográfica, aqui denominado de betão e seus constituintes onde foram abordadas definições, constituição e caracterização do betão e dos elementos que entram na sua constituição, nomeadamente cimento, adições, agregados, adjuvantes, agregados e água.

O capítulo três, designado por Polímeros na indústria cimenteira, abordou o estado-da-arte de aplicação de materiais poliméricos na produção de cimento e betão, sendo inicialmente elaborada uma pequena e breve introdução sobre polímeros de forma a familiarizar a indústria civil com alguns termos mais específicos da indústria dos polímeros.

O capítulo quatro, Parte Experimental, refere-se ao procedimento experimental com principal enfoque nos métodos de caracterização e síntese utilizados.

Segue-se o capítulo cinco que consiste na apresentação dos resultados obtidos e sua discussão. Neste capítulo foi também efetuada uma breve explicação dos objetivos de investigação abordados.

Por fim, no capítulo seis foram retiradas algumas conclusões e notas importantes deste projeto assim como referidas algumas sugestões de trabalhos futuros nesta área de estudo, com interesse tanto a nível académico como para o setor da construção civil.

2. BETÃO E SEUS CONSTITUINTES

O betão é um material que resulta da mistura devidamente proporcionada de cimento, agregados grossos e finos e água, com ou sem a incorporação de adições e adjuvantes. [9, 10] O ligante¹ reage com a água, endurecendo e ganhando, assim, a mistura coesão e resistência, facto que lhe permite servir como material de construção. [11]

Na Figura 3 é apresentado um diagrama com a percentagem média em volume dos constituintes do betão.

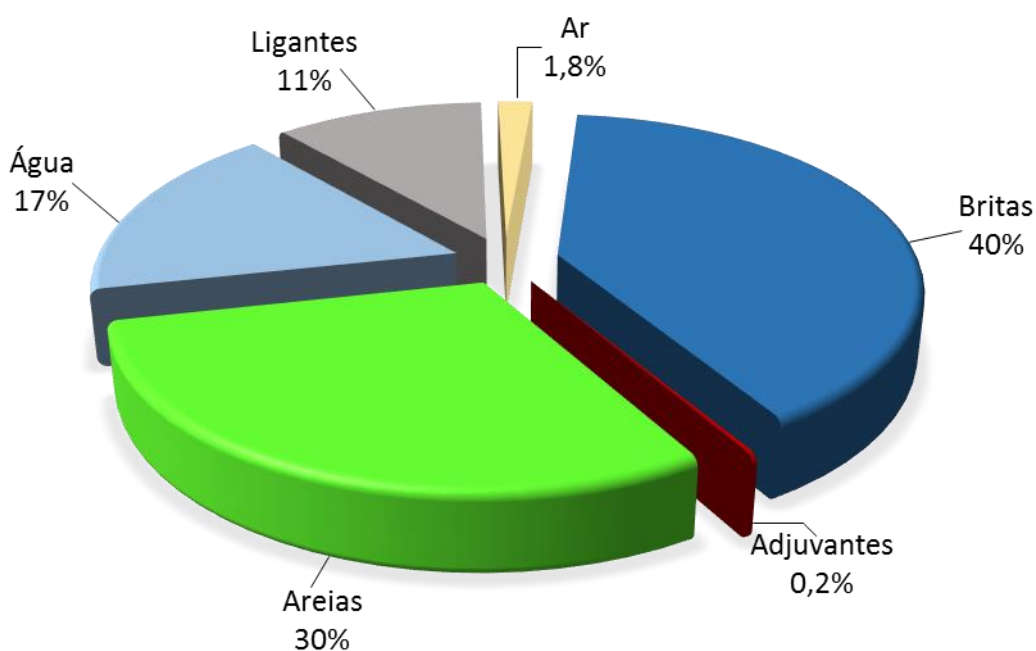


Figura 3 – Composição do betão (Adaptado de [12])

2.1. O CIMENTO

A palavra Cimento vem do latim “*Caementum*”, termo que identifica um material com propriedades hidráulicas, isto é, um “ligante” que misturado com água endurece, tanto no ar como na água [10]

¹ Ligante – pode ser composto apenas por cimento ou pela mistura cimento e adições.

Encontra-se definido como sendo uma mistura em pó de calcário e de argila cuja argamassa² adquire muita dureza e resistência, sendo também uma massa que serve para ligar partes sólidas entre si. ^[13]

Assim, cimento é uma matéria mineral ligante com propriedades hidráulicas. ^[3] Por este facto o que se chama normalmente de cimento é na verdade um ligante hidráulico.

Os ligantes hidráulicos são constituídos por pós muito finos que amassados com água formam uma pasta cujo endurecimento se dá apenas pela reação química entre o pó e a água. A designação de ligante deve-se à propriedade de poder aglomerar uma proporção elevada de materiais inertes, como areias, godos, pedra britada, etc., conferindo ao conjunto grande coesão e resistência, tornando-o apto a ser utilizado na construção como argamassas e betões. Consideram-se hidráulicos porque além de endurecerem ao ar, são capazes de adquirir elevadas resistências debaixo de água, suportando perfeitamente a sua ação. ^[10]

2.1.1. PROCESSO DE FABRICO DO CIMENTO

O processo de fabrico de cimento não envolve etapas muito complexas, é um processo simples, sendo a etapa de clinquerização a mais complexa e a que envolve mais custos e controlo associado.

Na Figura 4 está representado o diagrama de processo de produção de cimento. Este pode dividir-se em 5 etapas principais que são a extração e britagem das matérias-primas, moagem de crú, clinquerização, moagem de cimento, embalagem e expedição.

² Argamassa – mistura composta por cimento, agregado fino e água, com ou sem adição de adjuvantes. Difere do betão por não apresentar na sua composição agregado grosso.

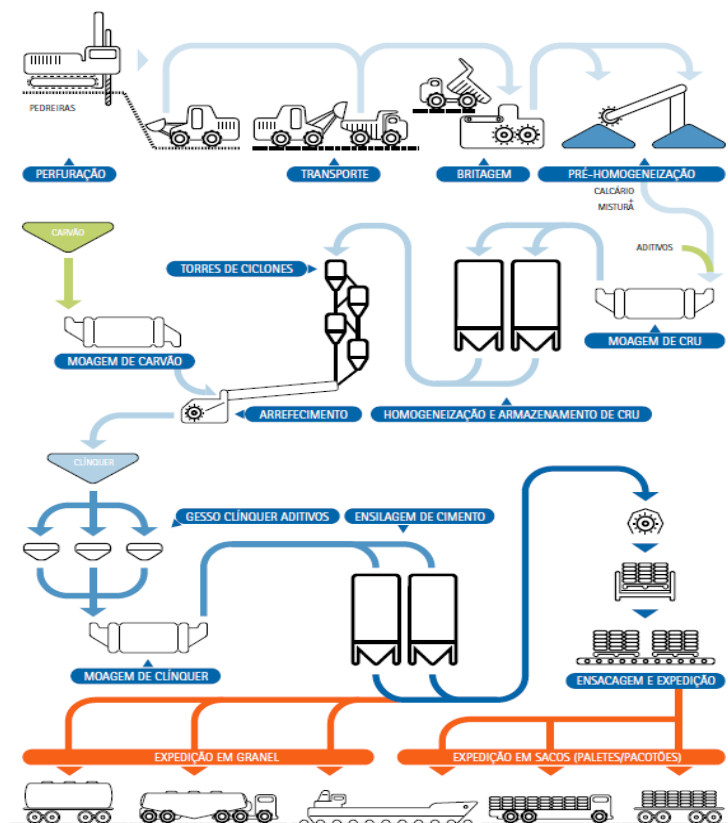


Figura 4 – Diagrama do Processo de Fabrico de Cimento ^[3]

Extração e Britagem das Matérias-Primas

As matérias-primas são maioritariamente calcário (70-80 %), por isso a localização de uma fábrica de cimento é preferencialmente perto de uma formação de calcário ou calcário margoso. ^[10] A exploração das pedreiras é feita a céu aberto, seja em patamares ou em secções verticais a toda a altura da jazida. O seu desmorte faz-se principalmente com recurso a explosivos, no entanto, em alguns casos recorre-se a um desmorte mecânico. ^[3]

As rochas extraídas devem conter determinadas proporções de cálcio, sílica, alumina e ferro (principais componentes do cimento). Quando tal não acontece, é necessário corrigir a proporção de alguns destes elementos recorrendo-se, para isso, a outras pedreiras ou ao mercado. As rochas extraídas apresentam dimensões até 1 m³, daí que sejam transportadas até um britador que as reduz a pequenos blocos de apenas alguns centímetros. ^[10]

Seguidamente são transportadas até silos, onde são armazenadas separadamente. À fase de armazenagem está normalmente associada uma função de homogeneização, a fim de garantir o menor número possível de flutuações na composição da matéria-prima. Para isso existem vários tipos de sistemas, desde silos verticais a hangares que seguem o método

*chévron*³ (Figura 5). Este último é usado no caso de a matéria-prima apresentar diferenças significativas dependendo do local de desmonte.

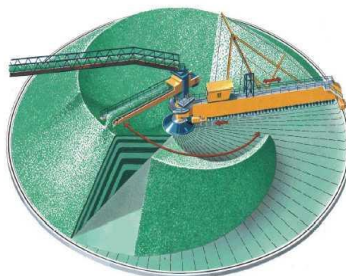


Figura 5 – Método de *Chévron* aplicado a um armazém circular ^[14]

Moagem de crú

As matérias-primas são então doseadas, tendo em consideração a qualidade pretendida para o produto (cimento), existindo diagramas ternários específicos para este caso (Figura 6), e depois transportadas para moinhos onde se produz uma mistura finamente moída e em proporções bem definidas de matérias-primas ^[3, 14] a que se dá o nome de “crú” ou farinha. Para a moagem são normalmente usados moinhos tubulares com duas câmaras e corpos moentes (bolas metálicas com vários diâmetros), ou moinhos verticais de mós. Em ambos os casos, é necessário secar as matérias-primas e para isso aproveita-se o calor contido nos gases de escape dos fornos, que fazem simultaneamente a secagem e o transporte do crú para o silo de armazenagem.

³ Método de Chévron - O “empilhamento” do material é feito em camadas longitudinais formando uma estrutura semelhante a um telhado, a remoção do material é feita através de um corte transversal no monte o que provoca a queda e a mistura dos materiais das várias camadas, homogeneizando-as. ^[14]

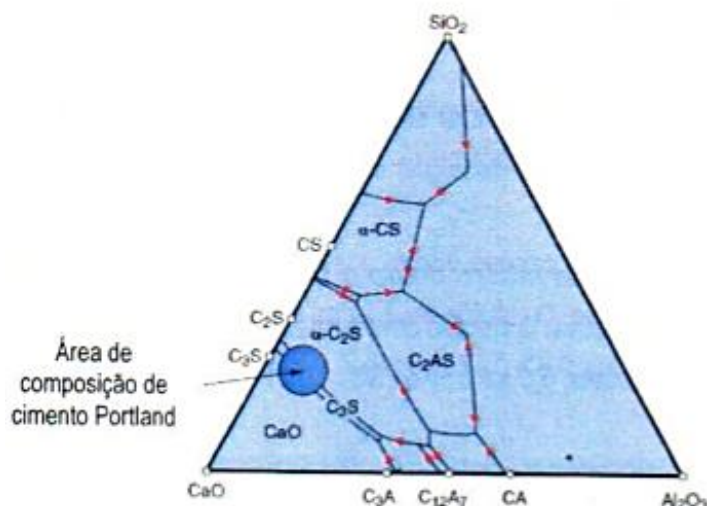


Figura 6 – Composição ideal do Cimento Portland no diagrama ternário ^[15]

Clinquerização

Segue-se a clinquerização que não é mais que a cozedura da farinha (crú) e formação de clínquer. A produção de clínquer pode ser feita por várias vias, via húmida, via seca, via semi-húmida e via semi-seca. No processo por via húmida as matérias-primas são moídas e homogeneizadas dentro de água enquanto no processo por via seca a homogeneização ocorre a seco. ^[10] A via húmida é a tecnologia mais antiga e também a mais eficiente na homogeneização dos materiais, o que contribuía para uma melhor qualidade do produto. No entanto, esta tecnologia requer um elevado consumo energético pois é necessário eliminar a água presente no crú. Este facto, associado à crise do petróleo dos anos 70, conduziu a que o processo por via húmida tenha sido substituído progressivamente pelo processo de via seca. O processo por via seca foi, assim, desenvolvido para melhorar a eficácia dos fornos, através do aproveitamento do calor dos gases de escape. ^[14]

No processo por via seca a alimentação do forno é feita através do topo de uma torre de ciclones. Na torre de ciclones (Figura 7a) a farinha passa em contra-corrente com os gases de combustão, ocorre a descarbonatação do material e inicia-se a pré-calcinação do mesmo. No topo da torre a temperatura é de cerca de 400 °C sendo no fundo cerca de 900 °C. De seguida o material vai para o forno (Figura 7b), onde é cozido e ocorrem algumas reações químicas e transformações de materiais, sendo que estas reações ocorrem essencialmente no estado sólido. ^[16] Para promover as reações entre fases sólidas, devido à lenta difusão dos átomos e moléculas nos sólidos, é necessário elevar a temperatura e a área superficial dos

Betão e seus constituintes

reagentes. Em contrapartida as reações da fase líquida são mais rápidas e os produtos de reação dependem da temperatura e da composição das fases líquidas. Deste modo, a finura, a homogeneidade das matérias-primas e também a proporção da fase líquida à temperatura de cozedura ($\approx 20\%$) tem uma enorme importância no processo de produção de cimento. ^[11]

O forno é um tubo cilíndrico de ferro, forrado com material refratário (Figura 7c), tem uma ligeira inclinação e um movimento de rotação para proporcionar o deslocamento da mistura. A cerca de 2/3 do comprimento do forno são atingidas temperaturas na ordem dos $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura necessária para que ocorram todas as reações de formação de clínquer, ocorrendo na parte final do forno um ligeiro arrefecimento do clínquer ^[14]. Devido à instabilidade de alguns constituintes do clínquer o seu arrefecimento terá que ser brusco.



a – Torre de ciclones b – Forno horizontal rotativo c – Interior do forno ^[14]

Figura 7 – Etapa de cozedura do crú

O clínquer é formado por quatro constituintes principais (Tabela 1): $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (silicato bicálcico), $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (silicato tricálcico), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (aluminato tricálcico), $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (aluminoferrato tetracálcico).

Para a indústria cimenteira, existe uma nomenclatura específica onde C = CaO; S = SiO_2 ; A = Al_2O_3 ; F = Fe_2O_3 .

Tabela 1 – Composição do clínquer ^[14]

Principais fases	Composição (%)	Contribuição ao nível do comportamento do clínquer
C₃S (Alite)	50 -70	Elevada resistência mecânica a idades jovens; Moderada resistência química; Desenvolvimento de calor de hidratação.
C₂S (Belite)	15 – 25	Resistência mecânica a longo prazo; Superior resistência química; Baixo calor de hidratação
C₃A (Aluminato)	0 – 17	Fracas resistências mecânicas; Alto calor de hidratação; Muito fraca resistência química
C₄AF (Ferrite)	5 – 15	Baixa resistência mecânica; Elevada resistência química; Baixo calor de hidratação
CaO (Cal Livre)	0,5 – 1,5	Baixa resistência mecânica; Alta expansibilidade

Após a formação das várias fases constituintes do clínquer, que estará completa a partir dos 1450 °C, começa o processo de arrefecimento. Para que na parte final do forno se possa obter esta temperatura é necessário que a chama atinja os 2000 °C (Figura 8a). O queimador é alimentado por combustíveis, que podem ser carvão, coque de petróleo, fuel-óleo e até mesmo combustíveis alternativos, como RDF (*Refused Derived Fuel* – papéis, plástico, cartão, madeiras, pedaços de tecido, entre outros que não podem ser reciclados), *fluff* (têxteis não recicláveis dos pneus), chips de pneus (pneus triturados), farinhas animais ou estilha de madeira ^[14, 16].

O processo de arrefecimento ocorre nos arrefecedores que se encontram na parte final do forno. Este processo terá que ser rápido, pois o C₃S é instável a temperaturas inferiores a 1250 °C e portanto é necessário conservar a sua estrutura, arrefecendo-o desde temperaturas superiores àquela até à ambiente ^[3]. Existem vários tipos de arrefecedores, como os planetários de satélite (Figura 8b), os de grelha e os de tambor rotativo. Sendo os primeiros

os mais usados na indústria cimenteira. Nos arrefecedores o clínquer é arrefecido até aos 125-180 °C, através da entrada de ar (e/ou água) que em contra-corrente atravessa os arrefecedores chegando quente à zona de combustão. Após isto o clínquer é armazenado em silos onde termina o seu arrefecimento [3, 16].



a – Chama do queimador [14] b – Arrefecedores Planetários

Figura 8 – Arrefecimento e Queimador

Moagem de cimento

Após arrefecido o clínquer pode ser vendido a granel (expedição rodoviária ou marítima) ou então transformado em cimento através da moagem.

Na moagem podem utilizar-se moinhos verticais ou, mais usualmente, moinhos tubulares, com uma, duas ou três câmaras, funcionando em circuito aberto ou circuito fechado. Quando em circuito fechado, utilizam-se "separadores" para rejeitar as partículas mais grossas, que retornam ao circuito de moagem. Mais recentemente, com o objetivo de conseguir poupanças energéticas, têm-se utilizado sistemas de pré-moagem prévia do clínquer ("*roller-press*") [3].

O cimento resulta da moagem fina de vários componentes, clínquer (componente maioritário), gesso (atua como regulador da presa⁴), adjuvantes de moagem, adições e outros compostos. Os adjuvantes facilitam a moagem promovendo a dispersão das partículas de cimento, são adicionados em pequena quantidade ao clínquer, evitam o revestimento das bolas e paredes do moinho e também a formação de aglomerados, diminuem o consumo de energia e não têm nenhuma influência na qualidade do cimento. [10] As adições adicionadas

⁴ Regulador de presa – composto usado para regular o início de presa, isto é o momento em que o betão ou argamassa começam a perder trabalhabilidade e a endurecer.

ao cimento alteram as suas propriedades, como exemplos desses compostos temos as pozolanas, escórias de alto-forno e calcário. ^[10] Os materiais são moídos em proporções bem definidas, de acordo com o plano de qualidade e de modo a satisfazer as normas e especificações em vigor (NP EN 197-1 ^[17]).

O cimento produzido é normalmente transportado por via pneumática ou mecânica e armazenado em silos ou armazéns horizontais.

Embalagem e Expedição

O cimento produzido pode ser comercializado quer a granel, quer empacotado. O cimento expedido a granel é transferido diretamente do silo onde se encontra armazenado para camiões-cisterna, cisternas para transporte ferroviário ou para navios de transporte de cimento. O que é comercializado na forma empacotada ainda sofre mais uma operação que é a ensacagem, aí o cimento é embalado em sacos de 50 kg (exportação), 40 kg (mercado interno), 25 kg (bricolage) e “*big-bags*” de 1500 kg. O ensacado pode ser paletizado (envolvido em filme plástico) e empacotado (envolvido em manga de plástico retráctil). A expedição do cimento embalado é feita por via rodoviária, ferroviária ou marítima. ^[3, 18]

2.1.2. FORMAÇÃO E CONSTITUINTES DO CLÍNQUER

O clínquer é um produto artificial resultante de uma série de reações químicas promovidas pelas altas temperaturas no forno, seguidas de um arrefecimento que permite obter uma composição mineralógica adequada (Figura 9). ^[11, 19]

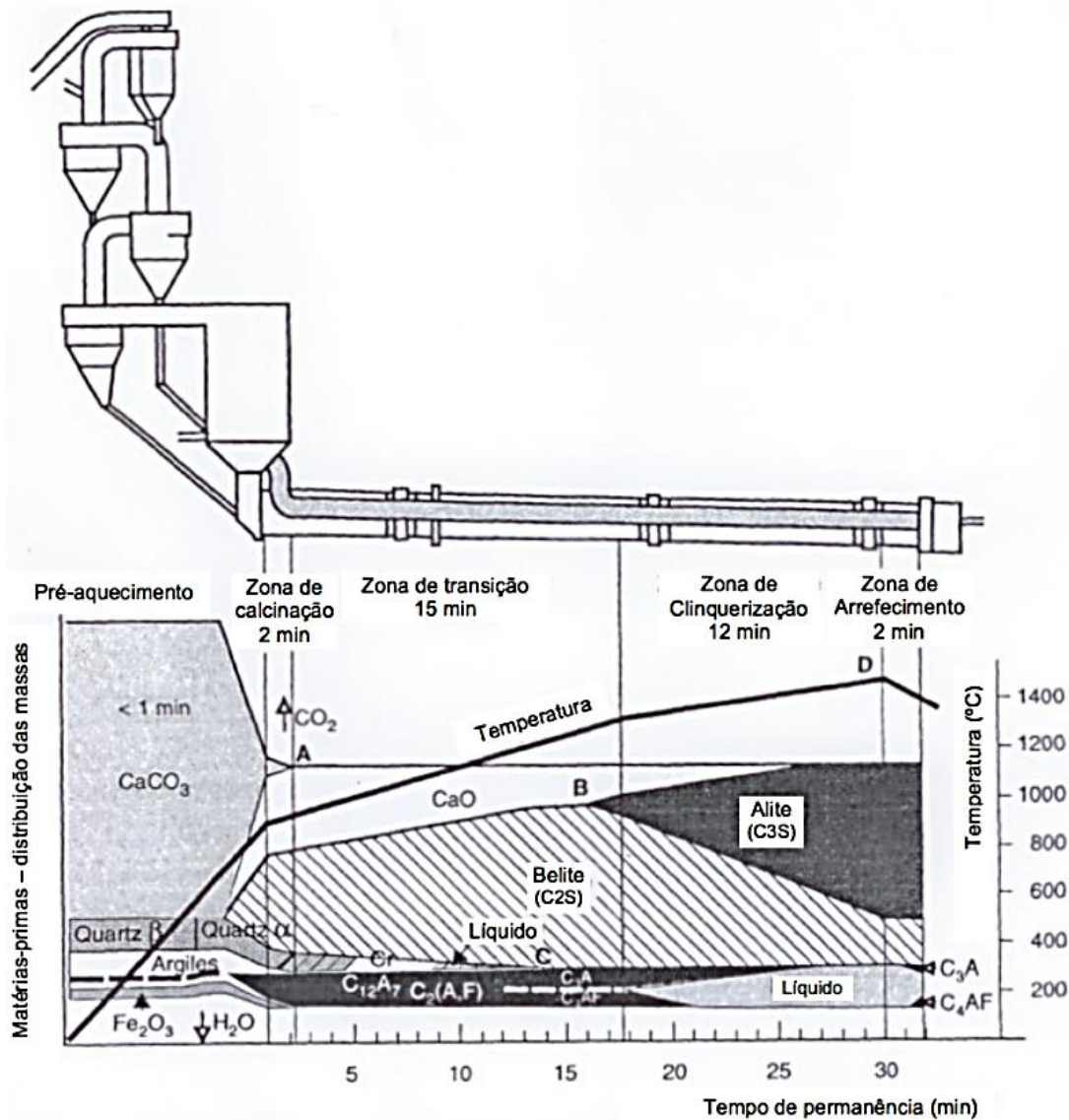


Figura 9 – Compostos formados no interior do forno em função do tempo de residência e temperatura [20]

A ação da temperatura sobre as matérias-primas promove reações químicas que levam à formação dos componentes principais do cimento Portland, os quais cristalizam em elementos mais ou menos individualizados. Podem resumir-se as transformações sofridas pelas matérias-primas pela ação da temperatura até a obtenção do clínquer de acordo com o esquematizado na Figura 10: [11, 14]

Betão e seus constituintes

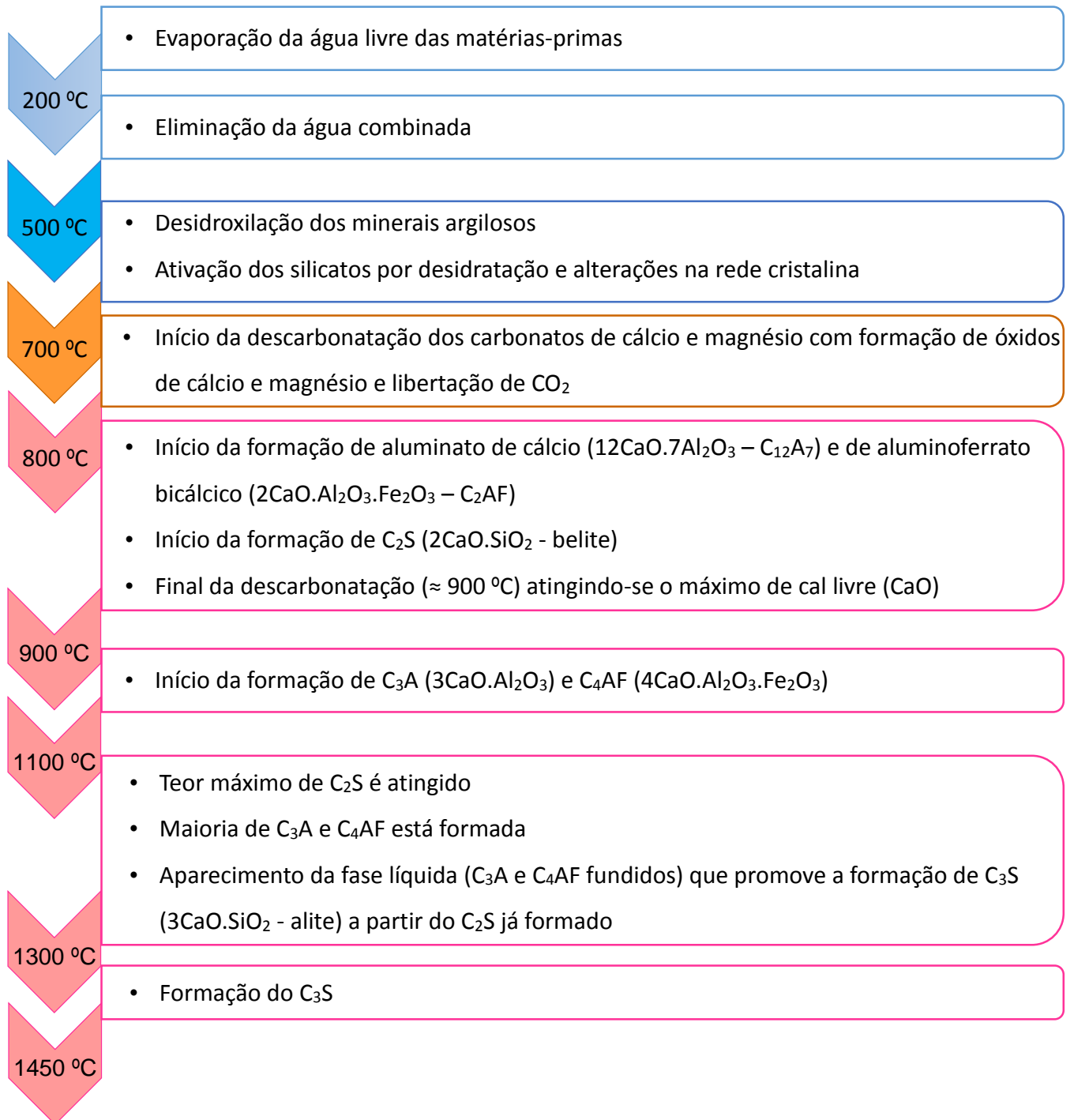


Figura 10 – Sequência de transformações durante a etapa de clínquerização

Betão e seus constituintes

De uma forma genérica pode resumir-se a síntese de clínquer através das seguintes reações químicas:

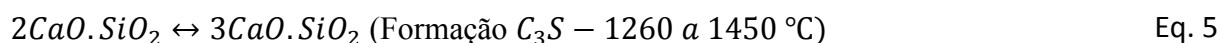
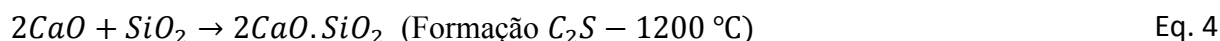
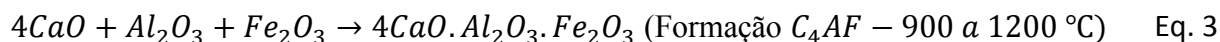
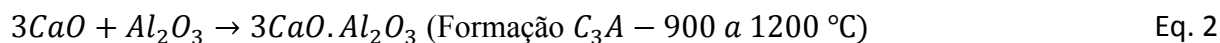
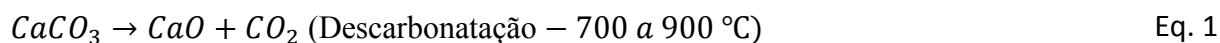


Figura 11 – Reações de clínquerização ^[16]

Na realidade, as fases do clínquer produzido industrialmente não apresentam uma fórmula tão simples como o apresentado, dado normalmente não se encontrarem no estado puro. A sua rede cristalina costuma conter outros metais, como os alcalinos, o ferro, o magnésio, entre outros. ^[10, 11]

Em virtude desses fenómenos químicos, os produtos das reações ao arrefecerem aglomeram-se e formam nódulos, cujas dimensões podem variar entre 2 e 20 mm, como o apresentado na Figura 12. ^[19, 21]

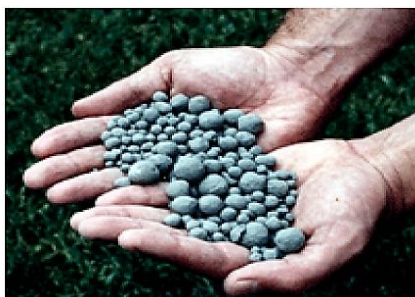


Figura 12 – Clínquer à saída dos arrefecedores ^[22]

Um bom clínquer apresenta normalmente elevado teor em óxido de cálcio (CaO), sendo também a composição de óxido de silício (SiO₂) e de alumínio (Al₂O₃) relevantes na

Betão e seus constituintes

formulação química do clínquer. Na Tabela 2 são apresentadas algumas composições químicas de clínquer presentes na literatura.

Tabela 2 – Composição química do clínquer segundo a literatura (em percentagem)

	Taylor ^[21]	Ballim ^[23]
CaO	67	65,06 – 68,40
SiO₂	22	21,20 – 23,03
Al₂O₃	5	3,80 – 5,00
Fe₂O₃	3	1,90 – 4,26
Mn₂O₃		0,05 – 0,99
P₂O₅		0,00 – 0,16
TiO₂		0,18 – 0,45
MgO		0,50 – 3,70
SO₃		0,20 – 0,82
K₂O		0,13 – 0,62
Na₂O		0,00 – 0,37
Outros	3	

O clínquer pode ainda ser caracterizado relativamente à sua composição mineralógica, e segundo a literatura esta encontra-se entre os valores apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição mineralógica do clínquer segundo literatura, em percentagem (Adaptado de [24])

	Taylor	Stephan <i>et al</i>	BBG	Kakali
C₃S	50 – 70	52 – 85	40 – 75	71,1
C₂S	15 – 30	0 – 27	10 – 35	7,7
C₃A	5 – 10	7 – 16	7 – 16	6,9
C₄AF	5 – 15	4 – 18	4 – 18	11,6

NOTA: Atualmente os teores de C₃A podem ir a valores inferiores a 5 %, podendo mesmo ser inferiores a 3 % no caso de clínqueres resistentes a sulfatos. Os valores de C₄AF nos cimentos atuais também pode rondar os 20 %.

2.1.2.1. CONSTITUINTES DO CLÍNQUER

Le Châtelier, em 1882, observou ao microscópio ótico, lâminas delgadas de clínquer, descrevendo os principais cristais que o constituem bem como a fase vítrea que os rodeia, facto corroborado anos mais tarde por Törnebohm. Assim, atualmente dividem-se os principais constituintes do clínquer em três grupos distintos os silicatos cálcicos, a fase intersticial e as fases menores. ^[10, 25]

Os **silicatos cálcicos** são os compostos mais abundantes, sendo normalmente cristais bem formados, gerados nas últimas etapas do processo de clinquerização e que não sofrem fusão durante a sua formação, encontrando-se na forma de alite e belite maioritariamente.

A **fase intersticial** representa a fase fundida na temperatura de clinquerização (1450 °C), sendo constituída por aluminatos e ferro-aluminatos cálcicos.

O terceiro grupo representa as **fases menores** como o periclase (MgO), cal livre (CaO), *langbeinite* ($K_2Mg_2(SO_4)_3$), *afitalite* ($K_3Na(SO_4)_2$), *arcanite* (K_2SO_4), entre outras.

A Figura 13 representa esquematicamente o clínquer, por analogia ao que pode ser verificado por microscopia.

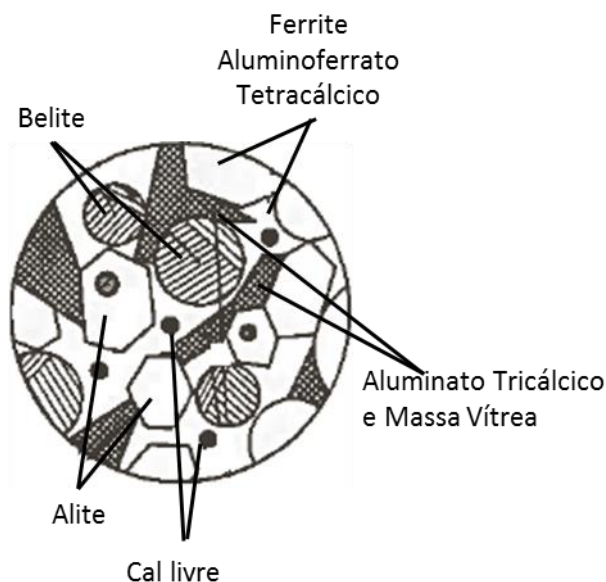


Figura 13 – Representação mineralógica esquemática de clínquer ^[10]

Silicato tricálcico (C₃S)

O C₃S apresenta um grande número de polimorfos, no entanto, estes apresentam uma pequena variação da estrutura cristalina. Está presente no clínquer numa proporção entre os 50 e 70 %, tendo um papel preponderante no endurecimento e resistências mecânicas a curto prazo. A estes polimorfos do C₃S é atribuído o nome genérico de alite, que é um nesossilicato artificial de estrutura cristalina definida pela presença de tetraedros independentes de SiO₄ unidos por catiões intersticiais de cálcio. A alite pode apresentar cerca de 4 % de impurezas sendo que o silicato tricálcico puro contém 73,7 % de CaO e 26,3 % de SiO₂. De uma forma geral, os seus cristais são poligonais, de estrutura romboédrica, retangulares ou hexagonais compactos e idiomórficos, podendo o seu tamanho médio variar entre os 25 e 90 µm. [10, 21, 25]

Silicato bicálcico (C₂S)

O C₂S apresenta cinco polimorfos bem definidos que, contrariamente ao que sucedia para o C₃S, apresentam estruturas cristalinas muito diferentes. A sua designação mais comum é belite, e refere-se à solução sólida que envolve o silicato bicálcico nas suas diferentes fases que estabilizam dependendo das condições de arrefecimento e da presença de óxidos menores na sua estrutura cristalina. [21] Embora apareça em proporções menos expressivas que a alite, apresenta um papel muito significativo no desenvolvimento das resistências mecânicas a longo prazo. Os seus cristais apresentam maclas lisas ou estriadas, têm um tamanho médio entre 30 e 60 µm. Os seus grãos não têm forma cristalina definida, são arredondados, amarelados, mais ou menos escuros. [10, 11]

Aluminato tricálcico (C₃A)

O C₃A é formado a partir da cristalização do material fundente durante a clinquerização. Pode apresentar-se sob a forma cúbica ou ortorrômbica, sendo a primeira a mais usual. As suas propriedades no cimento são maioritariamente indesejáveis visto que este composto reage muito rapidamente com a água podendo originar o fenómeno de presa instantânea. Para evitar este acontecimento utiliza-se gesso que reage com o C₃A, no entanto, quando o gesso for adicionado na forma hemi-hidratada pode ocorrer o fenómeno de falsa

presa, proporcionado pela reação de desidratação do gesso. Não possui qualquer propriedade hidráulica significativa. [10, 21, 25]

Ferroaluminato tetracálcico (C₄AF)

O C₄AF constitui, juntamente com o C₃A a fase intersticial do clínquer. Este composto possui baixa reatividade hidráulica, tendo por isso uma participação desprezável no desenvolvimento das resistências mecânicas. Ele é o componente mais escuro da massa intersticial e o responsável pela tonalidade cinzenta do cimento, devido à presença de ferro. Por isso, na fabricação de cimento branco a sua presença é indesejável. [10,15, 21]

2.1.3. TIPOS DE CIMENTO

O cimento resulta então da moagem de clínquer arrefecido com uma pequena percentagem de gesso e em alguns casos outras adições (no capítulo 2.2 serão apresentadas algumas dessas adições), que em contacto com a água origina um sistema de compostos hidratados estáveis, que cristalizam com hábito acicular enquanto existe espaço na malha, emaranhando-se depois e formando uma estrutura mais ou menos compacta. [11]

A Norma NP EN 197-1 elaborada pelo Comité Europeu de Normalização e aprovada em Novembro de 2012 tem como objetivo definir e apresentar as especificações dos cimentos correntes, os seus constituintes, a sua composição e os critérios de conformidade.

Os cimentos correntes passaram a estar organizados em cinco tipos principais, estando definidos 27 tipos de cimento distintos e seis classes de resistência (Tabela 4).

Além dos cimentos correntes esta norma define ainda os requisitos adicionais para cimentos correntes de baixo calor de hidratação e cimentos correntes resistentes a sulfatos. Na nomenclatura dos cimentos resistentes a sulfatos aparece a seguir ao tipo de cimento a designação SR.

Betão e seus constituintes

Tabela 4 – Tipos de Cimento ^[17]

Tipos principais	Notação dos 27 produtos (tipos de cimento corrente)		Composição (percentagem em massa ^(a))										Constituintes adicionais minoritários	
			Constituintes principais											
			Clínquer	Escória de alto forno	Sílica de fumo	Pozolana		Cinza Volante		Xisto Cozido	Calcário			
						Natural	Natural calcinada	Siliciosa	Calcária		L	LL		
K	S	D ^(b)	P	Q	V	W	T	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 ^(c)	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										0-5
		CEM III/B	20-34	66-80										0-5
		CEM III/C	5-19	81-95										0-5
CEM IV	Cimento pozolânico ^(c)	CEM IV/A	65-89		11-35								0-5	
		CEM IV/B	45-64		36-55								0-5	
CEM V	Cimento composto ^(c)	CEM V/A	40-64	18-30		18-30							0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50		31-50							0-5	

(a) - Os valores da tabela referem-se à soma dos constituintes principais e dos adicionais minoritários.

(b) - A incorporação de sílica de fumo é limitada a 10 %.

(c) - Nos cimentos Portland compostos CEM II/A-M e CEM II/B-M, nos cimentos pozolânicos CEM IV/A e CEM IV/B e nos cimentos compostos CEM V/A e CEM V/B os constituintes principais, além do clínquer, devem ser declarados na designação do cimento.

Betão e seus constituintes

A Tabela 4 indica os tipos de cimento que podem existir, referindo a nomenclatura usada, o tipo de adições e a percentagem de incorporação permitida. Assim, quando se tem um cimento tipo CEM II/A-L sabe-se que é um cimento Portland calcário, com 80-94 % de clínquer, 6-20 % de calcário e 0-5 % de constituintes adicionais minoritários.

As classes de resistência previstas na norma NP EN 197-1:2012 e os respectivos requisitos mecânicos e físicos são dados na Tabela 5.

Tabela 5 – Classes de resistência e requisitos mecânicos e físicos dos cimentos ^[17]

Classe de resistência	Resistência à compressão (MPa)			Tempo início de presa (min)	Expansibilidade (mm)
	Resistência aos primeiros dias		Resistência de referência		
	2 dias	7 dias	28 dias		
32,5L ^{a)}		≥ 12,0			
32,5N		≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75
32,5R	≥ 10,0				
42,5L ^{a)}		≥ 16,0			
42,5N	≥ 10,0		≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60
42,5R	≥ 20,0				≤ 10
52,5L ^{a)}	≥ 10,0				
52,5N	≥ 20,0		≥ 52,5	-	≥ 45
52,5R	≥ 30,0				

a) Classe de resistência definida para os cimentos CEM III

A classe de resistência encontra-se sempre associada ao nome do cimento e indica o valor mínimo de resistência à compressão do cimento a 28 dias. Isto é, um cimento com classe de resistência 42,5 R significa que no mínimo tem uma resistência à compressão aos 28 dias de 42,5 MPa. A Tabela 5 indica ainda outras resistências à compressão, a 2 e a 7 dias, que devem ser requisitos essenciais a cumprir pelo cimento, assim como tempos de início de presa e expansibilidade.

Assim, os cimentos CEM devem ser identificados pelo menos pela notação do tipo de cimento (Tabela 4), e os números 32,5, 42,5 ou 52,5, indicando a classe de resistência. Para

indicar a classe de resistência aos primeiros dias, utiliza-se a letra L, N ou R, em que L significa baixa resistência inicial, N resistência inicial normal e R resistência inicial elevada. [17]

2.1.4. HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

Na química do cimento, o termo hidratação indica todas as alterações ocorridas aquando da mistura do cimento anidro com água; no entanto, as reações químicas que envolvem o processo são bem mais complexas que a simples conversão dos compostos anidros nos hidratos correspondentes. [21] As reações de hidratação do cimento não envolvem uma completa dissolução dos grãos de cimento, pelo contrário, estas têm lugar entre a água e as superfícies expostas das partículas de cimento, pelo que a finura do cimento terá um papel preponderante na taxa de hidratação. [26]

Após a amassadura do cimento, a fluidez do cimento mantém-se relativamente constante e embora se verifique uma perda muito ligeira na consistência é possível recuperá-la reamassando a pasta (período dormente). Passado 2 a 4 horas, à temperatura ambiente, a pasta começa a ganhar rigidez muito mais rapidamente e considera-se que atingiu o início de presa. No entanto, o endurecimento só começa após o final de presa (que ocorre algumas horas depois), sendo muito rápido nos primeiros um ou dois dias e, posteriormente, aumenta a uma taxa cada vez menor durante semanas, meses e anos. [10, 11]

Durante a presa e o início do endurecimento, e devido às reações de hidratação serem exotérmicas, é possível medir o calor libertado, a temperatura constante, ao longo dessas fases. A Figura 14 apresenta uma curva típica do desenvolvimento do calor de hidratação do cimento Portland. [27]

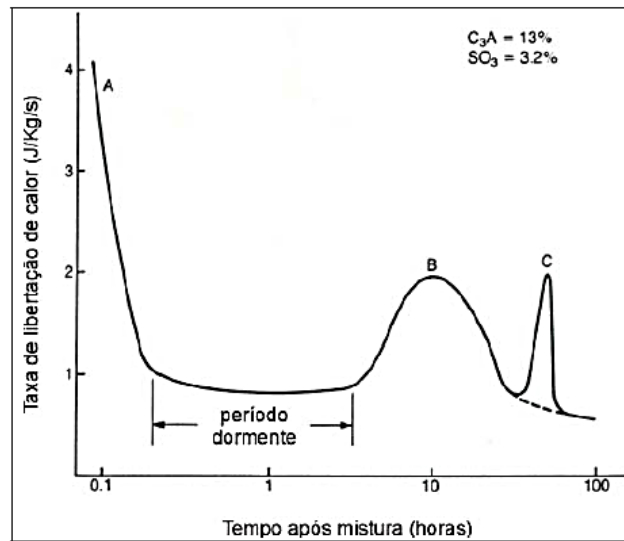


Figura 14 – Liberação de calor durante a hidratação de cimento Portland ^[27]

Segundo Neville ^[28], o pico A resulta da hidratação inicial à superfície dos grãos de cimento, principalmente do C₃A. Este pico dura apenas alguns minutos e, de seguida, a taxa de calor libertado decresce rapidamente, mantendo-se a um valor baixo durante o período dormente. Com o início de presa, e correspondente término do período dormente, a liberação de calor aumenta rapidamente e os produtos de hidratação começam a desenvolver-se e a entrelaçar-se. ^[27, 28] A taxa de liberação de calor continua a aumentar com a densificação da estrutura dos produtos de hidratação, atingindo-se o máximo de reatividade de hidratação no ponto B. Posteriormente a curva de liberação de calor decresce gradualmente, podendo eventualmente existir um novo pico (C) que está relacionado com uma nova reação do C₃A após esgotamento do gesso; esta situação é característica de cimentos com elevados teores de C₃A (> 12 %). ^[27, 28]

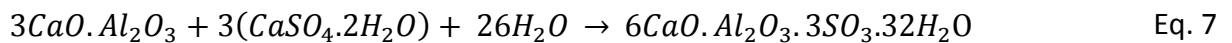
Seguidamente, será realizada uma breve explicação das reações e processo de hidratação do cimento, relacionando-os com a liberação de calor associada aos primeiros dias.

2.1.4.1. HIDRATAÇÃO DO ALUMINATO TRICÁLCICO (C₃A)

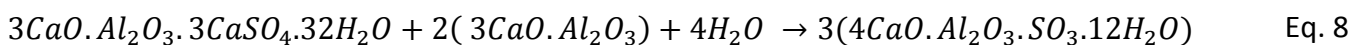
O C₃A no estado puro reage muito rapidamente com a água (em apenas alguns minutos), conduzindo a uma presa instantânea, com liberação de calor (Equação 6).



Para retardar este efeito e “proteger” o C₃A da água é comum juntar-se ao cimento um sulfato de cálcio (atualmente qualquer cimento tipo Portland possui na sua composição cerca de 5 % de gesso), que pode ser adicionado na forma anidra (CaSO₄), de hemihidrato (CaSO₄. $\frac{1}{2}$ H₂O) ou dihidrato (CaSO₄.2H₂O). A reação do gesso com o C₃A é lenta e resulta na formação de um sulfoaluminato de cálcio insolúvel denominado etringite (Equação 7). [10, 28]



Segundo Odler [29], o período dormente caracterizado por uma baixa reatividade, é devido à formação e precipitação da etringite sobre a superfície do C₃A. Quando esta camada protetora do C₃A começa a desaparecer, cessa o período dormente e inicia-se a formação dos produtos de hidratação do cimento. O pico C apresentado na Figura 14 é explicado devido à transformação da etringite em monosulfoaluminato à custa de C₃A (Equação 8), assim como, a hidratação do C₃A não consumido (Equação 6). [29]

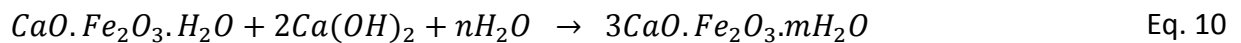
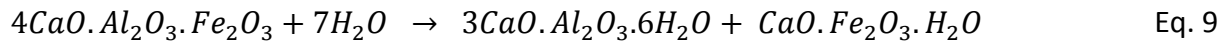


Em paralelo a esta transformação, é comum também a formação de aluminato hidratado de cálcio hexagonal (4CaO.Al₂O₃.19H₂O) que pode formar uma solução sólida com o monosulfoaluminato ou individualizar-se em cristais. [29]

2.1.4.2. HIDRATAÇÃO DO ALUMINOFERRATO TETRACÁLCICO (C₄AF)

A hidratação do C₄AF ocorre em simultâneo com a hidratação do C₃A e envolve também um composto intermédio com gesso, [27] sendo os produtos finais aluminatos tricálcicos hidratados e uma fase ferrítica. [10, 28] Assim, e de uma forma simplificada, pode

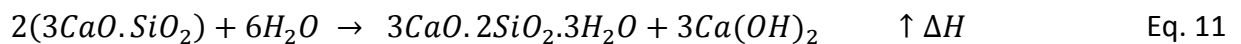
dizer-se que numa primeira fase ocorre a reação do C_4AF com água (Equação 9) com formação de C_3A e ferrato monocálcico ($CaO.Fe_2O_3.H_2O$). Este último reage depois com o hidróxido de cálcio presente em solução (resultante da hidratação dos silicatos cálcicos) produzindo ferrato tricálcico (Equação 10), que forma substâncias sólidas com o aluminato tricálcico hidratado. [10]



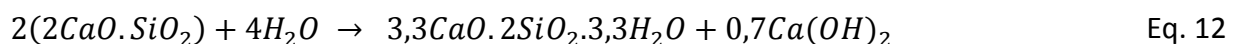
2.1.4.3. HIDRATAÇÃO DOS SILICATOS CÁLCICOS (C_2S E C_3S)

A hidratação dos silicatos bicálcicos e tricálcicos é a principal responsável pelo endurecimento das pastas de cimento, e são estes os principais produtos da hidratação. Estes compostos, apesar de diferentes, reagem de forma semelhante conduzindo a compostos hidratados também eles semelhantes. [27]

A hidratação do C_3S é a mais rápida a acontecer, sendo a principal responsável pelo aparecimento do pico B na Figura 14. O silicato tricálcico, ao reagir com a água liberta hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), ficando uma parte deste em solução e a restante cristaliza e forma bissilicato tricálcico hidratado ($3CaO.2SiO_2.3H_2O$), muitas vezes referido como CSH (Equação 11). [10, 27]



O silicato bicálcico ao reagir com a água também liberta hidróxido de cálcio, embora neste caso em menor quantidade (cerca de 1/3 do libertado pelo C_3S) e transforma-se num silicato de cálcio hidratado muito semelhante ao obtido anteriormente (Equação 12). A contribuição desta reação para a libertação de calor é muito reduzida. [10, 27]



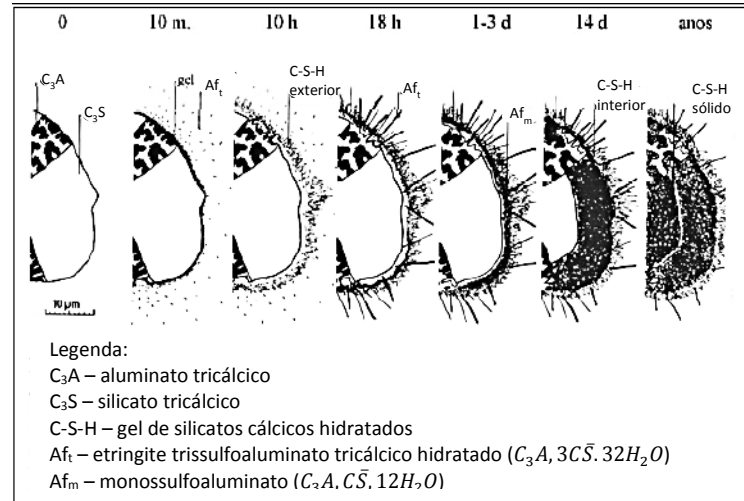
Na Tabela 6 encontram-se resumidas as reações de hidratação e os principais componentes formados.

Tabela 6 – Resumo das reações de hidratação do cimento (Adaptado de [11])

REAÇÕES		PRINCIPAIS PRODUTOS
$2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH$ $2(3CaO.SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + 3Ca(OH)_2$		Silicatos cálcicos hidratados (CSH)
$2C_2S + 4H \rightarrow C_{3,3}S_2H_{3,3} + 0,7CH$ $2(2CaO.SiO_2) + 4H_2O \rightarrow 3,3CaO.2SiO_2.3,3H_2O + 0,7Ca(OH)_2$		
$C_3A + 6H \rightarrow C_3AH_6$ $3CaO.Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O$	Sem gesso (ou já sem etringite); elevado calor de hidratação	Aluminatos tricálcicos hidratados
$C_4AF + 7H \rightarrow C_3AH_6 + CFH$ $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3 + 7H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + CaO.Fe_2O_3.H_2O$	<p>Formam soluções sólidas</p>	Alumino-ferratos cálcicos hidratados
$CFH + 2CH + nH \rightarrow C_3FH_m$ $CaO.Fe_2O_3.H_2O + 2Ca(OH)_2 + nH_2O \rightarrow 3CaO.Fe_2O_3.mH_2O$		
$C_3A + 3\bar{C}SH_2 + 26H \rightarrow C_6\bar{A}SH_{32}$ $3CaO.Al_2O_3 + 3(CaSO_4.2H_2O) + 26H_2O \rightarrow 6CaO.Al_2O_3.3SO_3.32H_2O$ <p style="text-align: center;">Etringite</p>		Evita presa instantânea
$C_6\bar{A}SH_{32} + 2C_3A + 4H \rightarrow 3C_4\bar{A}SH_{12}$ $6CaO.Al_2O_3.3SO_3.32H_2O + 2(3CaO.Al_2O_3) + 4H_2O \rightarrow 3(4CaO.Al_2O_3.SO_3.12H_2O)$ <p style="text-align: center;">Etringite Monosulfoaluminato de cálcio</p>		

NOTA: A negrito encontra-se a nomenclatura abreviada usada na indústria cimenteira

Como já foi referido anteriormente o processo de hidratação do cimento ocorre na interface sólido/líquido tendo como resultado produtos de estrutura complexa e com elevada superfície específica. [27] Na Figura 15 apresenta-se esquematicamente o desenvolvimento da microestrutura de hidratação sob um grão de cimento.



0 min	Grão não hidratado (fase intersticial exagerada)
10 min	Algum C_3A reage com o gesso em solução. À superfície do grão forma-se um gel amorfo rico em aluminatos; desenvolvimento a partir do gel e na solução de agulhas curtas de etringite (Af_I)
10 h	Reação do C_3S com formação de capa exterior de gel C-S-H a partir da rede de agulhas de etringite, deixando espaço de 1 μm entre a superfície do grão e a capa hidratada
18 h	Hidratação secundária do C_3A formando longas agulhas de etringite. Início da formação do gel C-S-H no interior da capa devido à continuação da hidratação do C_3S
1 – 3 dias	Reação do C_3A com a etringite existente no interior da capa, formando placas hexagonais de monossulfoaluminato (Af_m). A formação continuada de produtos no interior reduz a separação entre o grão anidro e a capa hidratada
14 dias	Quantidade de C-S-H formada no interior suficiente para preencher o espaço entre o grão e a capa. Gel C-S-H exterior torna-se mais fibroso
Anos	O material não hidratado reage através de um mecanismo lento, no estado sólido, formando gel C-S-H adicional no interior. A fase ferrítica parece parecer inalterada desde o início (zona branca junto do C_3A)

Figura 15 – Desenvolvimento da microestrutura de hidratação sob um grão de cimento (Adaptado de [11])

De uma forma geral, pode dizer-se que a pasta de cimento endurecida consiste em: Cimento não hidratado no núcleo dos grãos de cimento; Produtos hidratados, principalmente CSH mas também aluminatos de cálcio e sulfoaluminatos hidratados e ferrite; Cristais de hidróxido de cálcio; Poros capilares. ^[11, 27]

2.1.5. CIMENTO: ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Para um cimento poder ser comercializado e aplicado em segurança tem de possuir algumas características determinadas por ensaios normalizados e que permitem aferir a qualidade do cimento. As normas EN 196 (ensaios) e EN 197 (conformidade de produto) que são aplicadas ao cimento, especificam os ensaios que são necessários e quais os limites a que esses parâmetros necessitam de obedecer.

Neste ponto encontram-se descritos os ensaios de caracterização química, física e mecânica dos cimentos.

2.1.5.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Resíduo Insolúvel (EN 196-2:2013)

Define-se como a parte do cimento não solúvel numa solução fervente de ácido clorídrico, permitindo assim avaliar o grau de combinação entre os diferentes componentes das matérias-primas que entram na composição do cimento. Destes componentes apenas o calcário se dissolve no ácido, sendo a sílica, a alumina e os óxidos de ferro insolúveis. No entanto, estes compostos combinados entre si dão origem a compostos solúveis em ácido clorídrico. Este parâmetro é utilizado como indicador do teor de cinza presente no cimento, e também para detetar adições de substâncias inertes ao cimento, que, de outro modo, seriam difíceis de detetar. Utiliza-se esta característica como forma de avaliar a qualidade do cimento no que respeita ao teor de compostos não hidráulicos presentes no mesmo. ^[10]

O cimento enquanto produto final terá que respeitar as especificações apresentadas na Tabela 7. ^[17, 30]

Tabela 7 – Requisitos normativos para o Resíduo Insolúvel ^[17]

PROPRIEDADE	TIPO DE CIMENTO	CLASSE DE RESISTÊNCIA	REQUISITOS
Resíduo Insolúvel ^{a)}	CEM I	Todas	≤ 5 %
	CEM III		

a) Resíduo insolúvel determinado em ácido clorídrico e carbonato de sódio

Perda ao Fogo (EN 196-2:2013)

A perda ao fogo é determinada em atmosfera oxidante. Por calcinação ao ar a 975 ± 5 °C, o dióxido de carbono e a água do cimento são libertados e os elementos oxidáveis eventualmente presentes são oxidados. ^[30] Esta característica demonstra o grau de carbonatação e hidratação do óxido de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) livres devido a exposição atmosférica. ^[28]

Os requisitos em termos de perda ao fogo (Tabela 8) estão associados à deterioração durante a moagem e armazenamento do cimento ou também a utilização de clínquer alterado por exposição prolongada no exterior. Esta é uma característica importante, uma vez que o efeito da hidratação pode repercutir-se nas resistências, na medida em que se dá o envelhecimento do cimento ao ar livre. Normalmente, uma elevada perda ao fogo resulta em baixas resistências. ^[31]

Um cimento sujeito a uma boa cozedura e a um acondicionamento adequado deve apresentar uma perda ao fogo de 3 - 4 %. No entanto, a norma limita o valor em 5 %, devido a questões de carácter económico. Esta limitação permite garantir que não se utiliza cimento envelhecido, cuja hidratação ultrapasse os valores estipulados. ^[10]

Tabela 8 – Requisitos normativos para a Perda ao Fogo ^[17]

PROPRIEDADE	TIPO DE CIMENTO	CLASSE DE RESISTÊNCIA	REQUISITOS
Perda ao Fogo	CEM I	Todas	≤ 5 %
	CEM III		

Teor de Sulfatos (expresso em SO₃) (EN 196-2:2013)

Como já referido, para evitar uma presa instantânea por hidratação do C₃A adiciona-se ao cimento uma determinada quantidade de gesso. Todavia a quantidade de gesso adicionada não pode ser excessiva. ^[11] O efeito prejudicial do teor em sulfatos deve-se, essencialmente, ao sulfato de magnésio e ao sulfato de sódio. Estes sais reagem com o aluminato de cálcio hidratado, formando cristais de sulfoaluminato de cálcio, o que resulta numa expansão considerável que pode originar uma eventual desagregação, depositando-se os cristais formados nos poros à superfície. Durante as alturas do ano em que as temperaturas são mais elevadas, a água dos álcalis evapora, no entanto, os cristais permanecem. O crescimento dos cristais ocorre em períodos de chuva ou humidade, em que a água está presente. Estes crescem até preencherem os poros por completo, desenvolvendo uma pressão elevada o suficiente, para causar corrosão. O aumento do teor de sulfatos em águas subterrâneas e o aumento da temperatura podem conduzir ao aumento da severidade da reação. ^[10, 32]

O ensaio consiste num ataque com ácido clorídrico ao cimento e precipitação dos iões sulfato a pH 1,0 – 1,5 com cloreto de bário. Por gravimetria é determinada a dosagem de sulfatos. ^[30]

A Tabela 9 apresenta os requisitos normativos para este parâmetro.

Tabela 9 – Requisitos normativos para o Teor de Sulfatos (expresso em SO₃) ^[17]

PROPRIEDADE	TIPO DE CIMENTO	CLASSE DE RESISTÊNCIA	REQUISITOS
Teor de Sulfatos		32,5N	≤ 3,5 %
	CEM I	32,5R	
	CEM II ^(a)	42,5N	
	CEM IV	42,5R	≤ 4 %
	CEM V	52,5N	
		52,5N	
	CEM III ^(b)	Todas	

(a) – CEM II/B-T e CEM II/B-M com percentagem de xisto cozido > 20 % poderá conter até 4,5 % de sulfatos (SO₃) para todas as classes de resistência;

(b) – CEM III/C poderá conter até 4,5 % de sulfatos

Teor de Cloretos (expresso em Cl⁻) (EN 196-2:2013)

Os cloretos alteram o tempo de presa do cimento, bem como a velocidade de endurecimento, o que não constitui perigo para o betão em si, mesmo que presente em quantidades muito elevadas. Contudo, é perigoso para as armaduras de aço no betão armado, uma vez que o cloro promove a oxidação do aço, diminuindo a secção da estrutura e aumentando a secção em tamanho absoluto, visto a ferrugem induzir um aumento de volume. Este fenómeno conduz à rotura do recobrimento de betão acelerando o processo de corrosão. ^[10] Em termos de teor de cloretos no cimento, segundo a EN 197-1, deverá ser inferior a 0,1 % da massa do cimento. ^[17] O ensaio é realizado segundo o normativo descrito na EN 196-2 e indica o teor total de cloretos e brometos. ^[32]

Análise Química Quantitativa (DNP CEN/TR 196-4:2011 e EN 196-2:2013 e/ou por fluorescência de Raios-x)

Permite determinar e identificar os constituintes maioritários e minoritários do cimento. Esta análise pode ser realizada pelo método clássico, segundo os normativos DNP CEN/TR 196-4 e EN 196-2, ou então recorrendo a técnicas de fluorescência raios-x. No método de análise por fluorescência de raios-x irradia-se a amostra com um feixe de raios-x de forma a promover a excitação dos elementos da amostra pela absorção do feixe primário incutindo a emissão de linhas características de fluorescência de raios-x. Permite uma análise quantitativa de elementos complexos, com uma elevada precisão que pode ser equiparada ou superior, à dos métodos químicos clássicos. Para que a deteção seja precisa são necessários padrões muito precisos, de composição física e química das amostras ou, em alternativa, métodos adequados para compensar os efeitos da matriz. ^[34]

Análise Quantitativa de Fases Mineralógicas (Difração de raios-x e método de Rietveld)

A quantificação de fases a partir da difração de raios-x apoia-se nas intensidades dos picos do difratograma, as quais, além de revelarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem a proporção das fases na amostra. O inconveniente da técnica, para materiais cristalinos multifásicos, deve-se à sobreposição de

reflexões dos componentes, misturando as informações contidas na intensidade e dificultando interpretação dos resultados da análise. Sendo o clínquer Portland constituído por vários componentes com composição química similar, o seu difratograma apresenta sobreposição de picos difratados. [25]

Devido a esta sobreposição de picos é comum utilizar-se o método de Rietveld associado à DRX para resolver estas situações. Este método é baseado na comparação do padrão de difração de raios-x observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes.

2.1.5.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Massa Volúmica (LNEC E 64)

É uma propriedade que se torna importante conhecer para medir a superfície específica do cimento, calcular a composição de um betão e também para verificar se o cimento já se encontra parcialmente hidratado. É determinada pela maneira usual de medir a massa volúmica de qualquer sólido, conhecendo a massa e medindo o seu volume a partir do deslocamento de um líquido num volumínmetro apropriado, designado incorretamente por densímetro, de Le Châtelier. O líquido que se emprega é gasolina ou petróleo, pois estes não se misturam com o cimento. [11]

Finura ou Granulometria (NP EN 196-6:2010)

A finura do cimento é uma característica muito importante, pois, como já foi referido, as reações de hidratação iniciam-se à superfície dos grãos de cimento. Se é certo que a área total das partículas do cimento representa o material utilizável para a hidratação do cimento, não se deve esquecer que a velocidade de hidratação depende da dimensão das partículas. Há, efetivamente, partículas que se hidratam mais depressa, uma vez que contribuem mais do que outras para determinadas propriedades. [11]

Existem diversos métodos para determinação da granulometria do cimento, encontrando-se nomeados na norma NP EN 196-6:2010. [36]

Usualmente e por serem práticos e rápidos de obter, utilizam-se os seguintes métodos:

[10]

Resíduo de peneiração – A maneira mais fácil e cômoda de obter a finura do material será a utilização de peneiros calibrados determinando-se a percentagem de grãos de cimento que ficam acima desses peneiros (usualmente utilizam-se os peneiros de 45 μm e de 90 μm).

Superfície Específica – partindo do princípio que a área total das partículas do cimento representa o material utilizável para a hidratação, facilmente se depreende que interessará conhecer a área total das partículas por unidade de massa do cimento: é a chamada superfície específica ou *Blaine*. A determinação da superfície específica pode ser realizada a partir da curva granulométrica, da permeabilidade de um fluido que atravessa uma camada de partículas, ou da quantidade de um gás inerte adsorvido à superfície.

Consistência Normal, Tempo de Presa e Expansibilidade (NP EN 196-3:2005+A1:2009)

A consistência normal de uma pasta é caracterizada por uma resistência específica à penetração de uma sonda normalizada (distância entre a sonda e a base de 6 ± 2 mm). A água necessária adicionar para a obtenção de uma pasta com tais características é determinada por ensaios sucessivos de penetração em pastas com diferentes quantidades de água. ^[37]

De uma forma simples e sucinta, a presa é a passagem da pasta de cimento, de um estado fluído para um estado rígido, processo durante o qual a pasta de cimento adquire alguma resistência, sendo por isso caracterizado por início e fim de presa. O tempo de presa é determinado pela resistência de uma pasta de cimento de consistência normal à penetração de uma agulha com 1mm^2 de secção, sob ação de um peso de 300 g. O início de presa é o tempo decorrido entre a amassadura e a perda de plasticidade e é determinado por uma distância entre a agulha e a base de 6 ± 3 mm. O fim de presa corresponde ao instante em que a pasta de cimento se transforma numa massa rígida capaz de resistir a uma certa pressão. No decorrer do ensaio este tempo é determinado pelo tempo em que a agulha penetra pela primeira vez apenas 0,5 mm do provete. ^[37]

A expansibilidade de uma pasta de cimento encontra-se diretamente ligada à presença do óxido de magnésio e de cal livre e, se não for controlado conduz à degradação do betão. ^[11] A expansibilidade é determinada pela expansão volúmica de uma pasta de cimento com consistência normal, indicada pelo deslocamento relativo de duas agulhas de Le Châtelier. ^[37]

Na Tabela 10 encontram-se os requisitos normativos para início de presa e expansibilidade dos cimentos correntes.

Tabela 10 – Requisitos normativos para o Tempo de presa e Expansibilidade ^[17]

PROPRIEDADE	TIPO DE CIMENTO	CLASSE DE RESISTÊNCIA	REQUISITOS
		32,5L	
		32,5N	≥ 75 min
		32,5R	
		42,5L	
Tempo de Presa	Todos	42,5N	≥ 60 min
		42,5R	
		52,5L	
		52,5N	≥ 45 min
		52,5R	
Expansibilidade	Todos	Todas	≤ 10 mm

Consistência – método da mesa de espalhamento (EN 1015-3:1999)

O valor da consistência por espalhamento permite quantificar a fluidez e o grau de molhabilidade da argamassa. ^[38] Este ensaio faculta a obtenção de informação, relativamente, à deformabilidade da argamassa, quando submetida a determinado tipo de tensão. A consistência das argamassas é classificada em seca, plástica ou fluida. O principal fator que gere esta propriedade é a quantidade de água adicionada e, para a mesma dosagem de água, a consistência é fortemente influenciada pela adição de adjuvantes. ^[10]

2.1.5.3. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

As características mecânicas (flexão e compressão) são determinadas em provetes de argamassa normalizada segundo a NP EN 196-1:2006 ^[39] e são dos requisitos mais importantes para materiais cimentícios. A resistência, quer em argamassa quer em betões, é dependente

Betão e seus constituintes

de uma série de variáveis, como a coesão da pasta de cimento, a adesão da pasta às partículas de agregado e a resistência dos próprios agregados.

Para a determinação das resistências são utilizadas, de um modo geral, argamassas normalizadas que consistem na mistura na proporção de 1:3 de cimento e areia normalizada CEN. Esta areia é uma areia natural, siliciosa com grãos arredondados, com teor em sílica maior ou igual a 98 % e com composição granulométrica definida no Quadro 3 da NP EN 196-1:2006. ^[39] A amassadura mecânica destes componentes é realizada obedecendo a uma razão A/C de 0,5, sendo a mistura resultante (argamassa) depois compactada num molde utilizando um compactador normalizado. Após isto o molde é conservado num ambiente húmido durante 24 horas, sendo depois desmoldados e colocados imersos em água até à idade de ensaio.

No ensaio de resistência à flexão os provetes são partidos em duas metades e cada uma delas é submetida ao ensaio de compressão.

A resistência à compressão encontra-se especificada para os cimentos correntes e tem que cumprir os requisitos apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Requisitos normativos para Resistência à Compressão ^[17]

CLASSE DE RESISTÊNCIA	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)			
	RESISTÊNCIA AOS PRIMEIROS DIAS		RESISTÊNCIA DE REFERÊNCIA	
	2 dias	7 dias	28 dias	
32,5L ^{a)}		≥ 12,0		
32,5N		≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5
32,5R	≥ 10,0			
42,5L ^{a)}		≥ 16,0		
42,5N	≥ 10,0		≥ 42,5	≤ 62,5
42,5R	≥ 20,0			
52,5L ^{a)}	≥ 10,0			
52,5N	≥ 20,0		≥ 52,5	
52,5R	≥ 30,0			

a) Classe de resistência definida apenas para CEM III

2.1.6. PERSPETIVAS FUTURAS PARA A INDÚSTRIA CIMENTEIRA E OS CIMENTOS FUTUROS

Investigações realizadas nos últimos anos, baseadas numa maior sustentabilidade para a indústria cimenteira e na economia do carbono, sugerem um grande interesse na modificação de clínqueres ou na produção de cimento com menor teor em clínquer. Desta forma surgem os clínqueres belíticos, cimentos ternários e cimentos quaternários.

Os clínqueres belíticos diferem do clínquer usado no cimento Portland no facto em que apresentam como componente maioritário o C_2S (belite) ao invés do C_3S (alite). Com esta alteração, a temperatura necessária para produzir belite é de cerca de 1100 °C (em comparação com os 1450 °C necessários à formação da alite), conduzindo a um menor consumo energético mas também a menores emissões de CO_2 .^[40, 41] A hidratação do β - C_2S é mais lenta e resulta num desenvolvimento de resistências mais lento, contudo existem estudos que indicam que conseguindo as fases polimórficas α e α' do C_2S , estas conseguem substituir em parte o papel do C_3S no processo de hidratação.^[41, 42]

Para além das vantagens ambientais referidas anteriormente, os cimentos com baixo teor em C_3S , cimentos belíticos, apresentam ainda a vantagem técnica de reduzir a fissuração e retração nos primeiros dias e também aumentarem a sua durabilidade.^[40, 41]

Os cimentos ternários e quaternários tiveram como principais forças-motrices uma maior adequabilidade e flexibilidade de ajuste das características do cimento às necessidades do cliente, a redução da incorporação de clínquer com efeito nas emissões de CO_2 e consumo energético e também um maior consumo de subprodutos de outras indústrias. Atualmente, ao abrigo da NP EN 197-1:2012 é possível a incorporação de adições de forma a serem produzidos cimentos binários, isto é até duas adições, no entanto num futuro próximo prevê-se uma maior abrangência de forma a possibilitar o aparecimento de cimentos ternários e quaternários. Por cimentos ternários entende-se a incorporação de até três adições e por cimentos quaternários a incorporação de quatro adições. Atualmente, em Portugal, os cimentos correntes são cimentos compostos por apenas uma adição, mas a tendência é o desenvolvimento de cimentos com mais adições.

2.2. ADIÇÕES E OUTROS MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Existem diversos tipos de materiais que são adicionados ao cimento em quantidades relativamente grandes de peso de cimento com o objetivo de melhorar as propriedades físicas e durabilidade do comportamento do betão.

As adições definem-se como um material finamente dividido utilizado no betão com a finalidade de melhorar certas propriedades ou alcançar propriedades especiais. Estas adições dividem-se em dois tipos, o tipo I para adições quase inertes e as adições tipo II para as pozolânicas ou hidráulicas latentes. ^[9]

Será apresentado seguidamente uma breve revisão sobre os tipos de adições possíveis.

2.2.1. FILLER CALCÁRIO

O *filler* calcário resulta da moagem fina de calcário (CaCO_3). Na sua adição ao cimento atua como inerte e não deve ser prejudicial para a qualidade deste, isto é, a sua adição não deve exigir maiores adições de água, uma vez que pode afetar a resistência do cimento. Também não deve prejudicar a resistência à corrosão de forma a não deteriorar a armadura das estruturas de betão armado.

Dado que a sua influência é maioritariamente física, nomeadamente no auxílio da nucleação dos compostos hidratados, este deve ser fisicamente compatível com o cimento ao qual é adicionado, ou seja, ter uma finura semelhante. Para elevadas adições de *filler*, a finura do cimento deve ser superior ao normal tentando-se desta forma minorar o efeito do teor de *filler* na resistência mecânica do cimento. ^[43]

2.2.2. ESCÓRIAS DE ALTO-FORNO

As escórias de alto-forno são subprodutos resultantes da indústria siderúrgica, constituída principalmente por alumino-silicatos cálcicos, resultado da combinação da ganga⁵ dos minérios dos metais fundentes com as cinzas do carvão utilizado. ^[10, 44] Estima-se que por cada tonelada de ferro fundido se produza entre 0,75 a 1,25 toneladas de escórias. Na Figura 16 podem ver-se escórias de alto-forno.

⁵ Ganga – minério de ferro constituído pela mistura de óxidos de ferro com outras substâncias ricas em cálcio, silício, alumínio e utilizado na produção do ferro fundido. ^[10]



Figura 16 – Escórias granuladas de alto-forno

Quimicamente as escórias de alto-forno são constituídas por cerca de 25 – 34 % de SiO_2 , 12 – 20 % de Al_2O_3 e 42 – 50 % de CaO , composição em tudo semelhante à do cimento Portland e que confere hidráulidade a esta adição. Esta característica advém do facto do rápido arrefecimento, resultando numa estrutura amorfa. ^[10]

No entanto, nem todas as escórias são indicadas para a mistura com cimento, segundo Le Châtelier para elas serem adições ótimas precisam apresentar uma proporção de uma parte de alumina para duas de sílica e três de cal (proporções em percentagem). ^[10]

O teor em cal das escórias permite-lhes formarem silicatos e aluminatos cálcicos sem ser necessário recorrer à adição de outros compostos, no entanto, quando comparadas com o cimento Portland reagem de forma muito mais lenta. A sua incorporação no cimento pode atingir os 90 %. ^[10]

2.2.3. MATERIAIS POZOLÂNICOS

As pozolanas são materiais siliciosos ou silico-aluminosos que possuem poucas ou nenhuma propriedade cimentícia, mas que, finamente moídas e na presença de água, reagem, à temperatura ambiente, com o hidróxido de cálcio dissolvido para formarem compostos de silicato e aluminato de cálcio (compostos estáveis de poder aglomerante). ^[17, 45] São materiais constituídos essencialmente por dióxido de silício (SiO_2) reativo e por óxido de alumínio (Al_2O_3), apresentando ainda óxido de ferro (Fe_2O_3) e outros óxidos como

constituintes minoritários. A quantidade de óxido de cálcio (CaO) presente é muito baixa, em algumas situações quase nula, sendo desprezável o seu contributo para o endurecimento. [17]

As pozolanas podem ser divididas em naturais e artificiais. As pozolanas naturais são de origem vulcânica ou sedimentar, enquanto as pozolanas artificiais resultam do tratamento térmico a temperaturas específicas seguido de arrefecimento brusco de materiais de base siliciosa (a calcinação a temperaturas elevadas seguida de arrefecimento brusco, à semelhança do que ocorre nas pozolanas naturais, promove a formação de matéria amorfa, ou com baixo grau de cristalinidade, tornando-a reativa). [11, 17, 46]

Em termos de utilização, as pozolanas naturais são preteridas às artificiais, devido principalmente aos custos inerentes à sua extração e transporte, mas também devido à abundância de subprodutos industriais com propriedades pozolânicas. [47]

As pozolanas são habitualmente utilizadas como substituição parcial do cimento ou como adição em teores variáveis em relação à massa ou volume do cimento. [48] Independentemente da forma de utilização, a reação pozolânica e os benefícios associados são os mesmos, contudo é preciso ressaltar que cada material possui as suas características próprias. [49]

2.2.3.1. POZOLANAS NATURAIS

Com base no teor de sílica amorfa é possível dividir os materiais pozolânicos naturais em materiais de origem vulcânica ou sedimentar. [16]

Pozolanas naturais de origem vulcânica

Os materiais de origem vulcânica resultam normalmente da rápida solidificação de magmas ácidos ricos em sílica formando produtos porosos, de baixa densidade, claros e potencialmente mais reativos devido à viscosidade do magma e à saída explosiva dos gases. São provenientes de riólitos e andesitos ou de cinzas vulcânicas soltas ou consolidadas em tufos. No entanto, também podem ser originados por magmas básicos sendo os produtos formados mais escuros e compactos. [10, 50] A existência destes materiais dissemina-se portanto por locais onde existe ou existiu atividade vulcânica, sendo por isso materiais abundantes a nível mundial.

Pozolanas naturais de origem sedimentar

Como pozolanas naturais de origem sedimentar tem-se as diatomites ou terras diatomáceas, que resultam da fossilização das conchas siliciosas de organismos unicelulares, os diatomas, que são oriundos de águas doces ou salgadas, extraíndo dela a sílica com a qual formam as suas conchas. As diatomites podem ser encontradas no estado puro ou incorporando argila, sendo designadas neste último caso por moler. Outra pozolana natural sedimentar é o gaize que contém um elevado teor em sílica, porém esta só é utilizada após cozedura a 900 °C, passando assim a ser uma pozolana artificial. ^[46]

2.2.3.2. POZOLANAS ARTIFICIAIS

Como já referido, as pozolanas artificiais resultam da calcinação de materiais naturais a temperaturas específicas ou então são provenientes de subprodutos industriais. Na Tabela 12 estão representados alguns dos tipos de pozolanas artificiais.

Betão e seus constituintes

Tabela 12 – Tipos de Pozolanas Artificiais (Adaptado de [46])

DESIGNAÇÃO	OBSERVAÇÕES
Argila Cozida	Caulinite, illite, esmectite, argilas cozidas a uma temperatura próxima de 900 °C e finura inferior a 34 µm
Metacaulino	Calcinação de argila caulínica entre 650 – 850 °C e moagem a uma finura entre 700 – 900 m ² /kg
Tijolos, telhas moídas (argila cozida)	Cozedura a baixa temperatura (menor que 950 °C) e finura entre 38 – 600 µm
Gaize cozido	Rocha siliciosa contendo alguma argila, cozida a cerca de 950 °C
Moler cozido	Moler (terra diatomácea contendo argila) cozido a cerca de 750 °C
Bauxite cozido	Rocha formada a partir de basalto sujeito a meteorização cozido entre 250 – 300 °C
Basalto calcinado	Pedra basáltica calcinada e finamente moída
Cinzas da madeira	Com grande conteúdo em sílica, que é absorvida por muitas plantas durante o seu crescimento
Cinzas de casca de arroz	Com grande conteúdo em sílica, que é absorvida por muitas plantas durante o seu crescimento. Cozedura entre 500 – 700 °C
Cinzas de cana-de-açúcar	Com grande conteúdo em sílica, que é absorvida por muitas plantas durante o seu crescimento
Vidro moído	Resíduo da indústria do vidro, obtido em pó ou moído
Cinzas volantes	Produto da queima do carvão em centrais termoelétricas
Sílica de fumo	Subproduto do fabrico de metais com ligas de silício e ferro/silício

De seguida serão analisados alguns dos tipos de pozolanas artificiais.

Argila Cozida

As argilas resultam da desintegração química das rochas siliciosas, seguida de meteorização (ação do vento, temperatura, água, gelo/degelo, etc). Os produtos da

desintegração são minerais química e mecanicamente resistentes, como quartzo, e minerais argilosos, semelhantes a alumino-silicatos hidratados. ^[51]

Para estas argilas adquirirem reatividade pozolânica é necessário efetuar a sua cozedura a temperaturas adequadas, por forma a destruir as ligações químicas produzindo material reativo, mas que não sejam elevadas o suficiente para proporcionar a formação de novas fases cristalinas. Os minerais argilosos responsáveis pela formação da fase amorfa e reativa libertam a água adsorvida à superfície a cerca de 100 °C e desidroxilam (perda dos grupos hidroxilo) entre 500-600 °C. Entre os 800-1000 °C dá-se a nucleação de novas fases cristalinas. Contudo, convém referir que a temperatura ótima de calcinação depende da composição da matéria-prima. ^[46]

Metacaulino

O metacaulino é uma pozolana artificial que resulta da calcinação do caulino, por cozedura de material caulínítico mais ou menos puro a temperaturas adequadas. ^[46] No que diz respeito ao intervalo ótimo de calcinação, encontram-se na literatura algumas diferenças podendo variar segundo Sabir ^[52] entre 650 – 800 °C. Souza ^[53] refere um intervalo entre 500 – 900 °C e Paiva ^[54] considera que o intervalo ótimo de calcinação se encontra entre 700 – 850 °C.

Durante a calcinação do caulino, existe uma fase de aquecimento a temperaturas de cerca de 100 °C, ocorrendo a perda da água absorvida à superfície, seguida de uma fase de desidroxilação que ocorre no intervalo entre os 400 °C e os 650 °C, com posterior formação do metacaulino. ^[46, 55] Esta transformação do caulino em metacaulino tem como resultado um material com propriedades pozolânicas e elevada reatividade. Caso o metacaulino seja aquecido a temperaturas acima dos 900 °C originará a mulite, que é um material não pozolânico. ^[10]

Alguns autores consideram o metacaulino um material diferente das outras pozolanas, não apenas pela sua alta reatividade, mas também pela sua capacidade catalisadora durante a reação de hidratação do cimento. ^[56, 57] A sua utilização em betão contribui para uma melhoria na durabilidade, inibição das reações álcalis-sílica e resistência a ataques químicos. Foi também notado um aumento nas resistências à compressão e à flexão, redução da permeabilidade e aumento da compacidade. ^[56, 58, 59]

Cinzas Volantes

As cinzas volantes resultam da queima de carvão betuminoso ou sub-betuminoso e também lenhite nas centrais termoelétricas, sendo portanto um subproduto da indústria de produção energética. O carvão é queimado a altas temperaturas e recuperado em forma de cinzas (pó mineral fino e leve) através de precipitadores mecânicos ou eletrostáticos, sendo geralmente separadas e armazenadas por granulometrias. ^[16, 60] Durante este processo, a utilização de diferentes tipos de carvão e caldeiras, origina cinzas volantes diferentes (cinzas volantes siliciosas, sílico-cálcicas ou cálcicas) com propriedades pozolânicas. ^[46] A NP EN 450-1:2012 atribui as especificações e critérios de conformidade, tais como os procedimentos experimentais necessários para o controlo de qualidade para as cinzas volantes siliciosas, e para a sua utilização na produção de betão, argamassas ou caldas. ^[61]

Sílica de Fumo

É um material proveniente do processo de fabrico do silício e ligas de ferro e silício em fornos elétricos que atingem temperaturas de 2000 °C, produzindo o gás SiO que, transportado para zonas de temperatura mais reduzida, oxida (reação com o ar) e condensa formando partículas de dióxido de silício. Quimicamente, a sílica de fumo é essencialmente constituída por sílica amorfa, podendo ainda conter alguns vestígios de quartzo. ^[46]

Sílica pirogénica

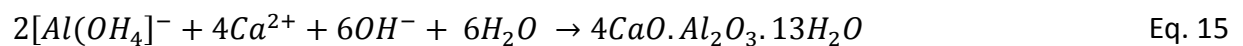
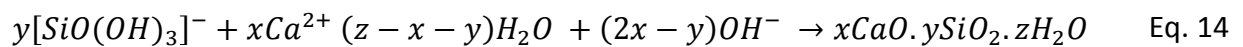
A sílica pirogénica é uma sílica sintética. É um dióxido de silício, amorfo, de elevada pureza (com mais de 99,9 % de SiO₂), constituído por partículas de dimensão muito pequena, da ordem de 7 a 16 nm, sem porosidade. É obtida num processo de reação a alta temperatura entre tetracloreto de silício, hidrogénio e oxigénio (Equação 13). ^[62]



2.2.3.3. REAÇÃO POZOLÂNICA

Entende-se reação pozolânica como a reação química que ocorre pela combinação entre a sílica e alumina de um material pozolânico, com o hidróxido de cálcio, na presença de água. Esta reação origina a formação de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados (silicatos de cálcio hidratado – CSH, silicoaluminatos de cálcio hidratados – CASH e aluminatos de cálcio hidratado – CAH), semelhantes aos que se desenvolvem na hidratação do cimento Portland. [63, 64] Para haver reatividade pozolânica é necessário que a sílica e alumina da pozolana não possuam um elevado grau de cristalinidade, sendo maior quanto mais afastado estiver do estado cristalino. [10] Dado que na reação entre o hidróxido de cálcio e a pozolana, esta se encontra no estado sólido, o estado da sua superfície e a área superficial de contacto são determinantes para a reação. Desta forma, é comum que a superfície específica dos materiais pozolânicos seja bastante superior à do cimento Portland. [10]

Os silicatos e aluminatos resultam de um rearranjo tetraédrico nos quais os oxigénios ocupam os vértices e os iões silício e alumínio os centros. Os tetraedros superficiais são mais vulneráveis iniciando-se por aí as reações, onde um vértice livre tende a ligar-se ao ião OH⁻ por atração do ião central Si₄⁺ ou Al₃⁺, provocando um desequilíbrio do tetraedro que fica ligado ao resto da estrutura por apenas uma aresta em torno da qual pode girar. A afinidade desta estrutura pela água é bastante forte, resultando na rotura das ligações superficiais e libertação dos iões SiO₄H₃⁻ ou AlO₄H₄⁻, que acabam por combinar-se com os iões Ca²⁺ presentes em solução e originar silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. [10] De uma forma sucinta, as Equações 14 e 15 traduzem este fenómeno. [46]



O silicato de cálcio hidratado (CSH) produzido pelas pozolanas tem uma relação Cálcio/Sílica menor que o silicato de cálcio hidratado (CSH) resultante da hidratação de cimento Portland sem adições, sendo a relação Ca/Si menor para teores de substituição de cimento mais elevados e pozolanas mais reativas. [65] Este fenómeno pode ser entendido como resultado da nucleação fazendo diminuir a quantidade de Ca²⁺ disponível (Figura 17). [49]

Da reação da pozolana com o hidróxido de cálcio (CH) resulta a formação de um gel de silicato hidratado que ocupa alguns macroporos e espaços ocupados pelo CH, diminuindo desta forma a porosidade. O consumo do CH é ainda benéfico pois aumenta a durabilidade das pastas face a ambientes ácidos. [66]

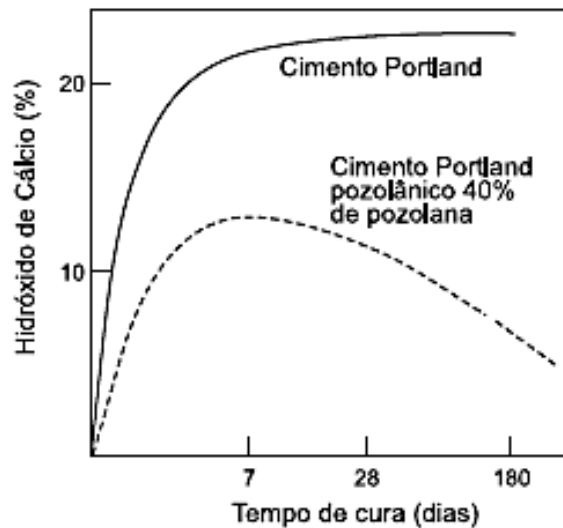


Figura 17 – Variação do teor de hidróxido de cálcio durante a hidratação de um cimento Portland e cimento Portland pozolânico [67]

Os silicatos e aluminatos de cálcio hidratados resultantes das reações de hidratação do cimento e da reação pozolânica, apesar de analogamente designados por CSH são diferentes, pois dependem das condições em que são formados, das estruturas cristalinas e das propriedades das pozolanas. [16] Existe também uma grande variedade de aluminatos e silico-aluminatos de cálcio hidratados. Tanto as pozolanas artificiais como as naturais originam C_2ASH_8 ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2.8H_2O$ - gehlenite hidratada) por reação com o $Ca(OH)_2$. O C_4AH_{13} ($4CaO.Al_2O_3.13H_2O$) é resultado da reação pozolânica de pozolanas artificiais, que produzem também adicionalmente C_3AH_6 ($3CaO.Al_2O_3.6H_2O$), embora esta ocorrência não seja consensual. Poderão ainda existir outros produtos da reação pozolânica, resultante da presença de sulfatos nas matérias-primas, nomeadamente etringite ($C_6A\bar{S}H_{32}$ - $6CaO.Al_2O_3.SO_3.32H_2O$) e monossulfato de cálcio hidratado ($3C_4A\bar{S}H_{12}$ - $3[4CaO.Al_2O_3.SO_3.12H_2O]$). [46]

De acordo com Massazza ^[68] a reatividade de uma pozolana depende dos seguintes fatores: Composição química e mineralógica da pozolana; Tipo e teor das fases ativas na pozolana – as estruturas amorfas são mais reativas do que as cristalinas, tendo em conta a maior mobilidade e localização superficial dos seus átomos; Superfície específica da partícula – valores de área específica mais altos e/ou dimensões das partículas inferiores, proporcionam o aumento da exposição da superfície da partícula para a reação química, aumentando assim a reatividade; Razão cal/pozolana – através dos seus estudos Massazza verificou que quando diminui a razão cal/pozolana o teor de hidróxido de cálcio consumido aumenta. Verificou também que as pozolanas mais reativas consomem maior percentagem de hidróxido de cálcio, comparativamente com as menos reativas. No entanto, a razão cal/pozolana deve variar consoante o tipo de pozolana utilizada, devido à diferente reatividade de cada material pozolânico com a cal; ^[64] Teor em água; Condições de cura – as curas realizadas com maiores teores de humidade e temperatura favorecem a reatividade pozolânica; ^[10, 63] A presença de sulfatos, como gesso (CaSO_4) e sulfato de sódio (Na_2SO_4) e outros compostos químicos, como o cloreto de cálcio (CaCl_2) – Ativação da reação pozolânica.

A reatividade pozolânica pode ser determinada através da medição de propriedades mecânicas, físicas e químicas. Os métodos utilizados podem ser classificados como diretos ou indiretos.

Os métodos diretos monitorizam a presença de hidróxido de cálcio e a sua variação com o tempo ao longo da reação pozolânica, usando métodos analíticos como a difração de raios-x, análise termogravimétrica ou métodos químicos. ^[66]

Os métodos indiretos medem as variações ocorridas numa propriedade física, por exemplo, a resistência à compressão, condutividade elétrica ou libertação de calor por calorimetria.

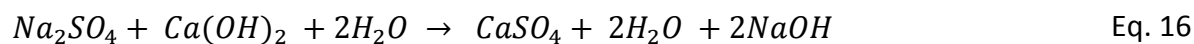
Os resultados dos métodos indiretos são geralmente validados pelos métodos diretos, confirmando a ocorrência de reatividade pozolânica. ^[66] Como exemplos de métodos indiretos tem-se o método de Chapelle modificado, o ensaio de Frattini e o índice de atividade.

2.2.3.4. ATIVAÇÃO DA REAÇÃO POZOLÂNICA

Entende-se por ativação da reação pozolânica a introdução de fatores que promovam esta reação. Esta ativação pode ser resultado de tratamento térmico realizado às pozolanas ou então incidindo sobre a própria reação através da introdução de ativadores. [46]

Sousa Coutinho [64] descreve que a adição de alcalis a pastas de cal e pozolana resulta numa substituição de parte da cal por alcalis, hipótese confirmada pela adição de NaCl e NaOH a soluções de cálcio e sílica, resultando numa diminuição do rácio Ca/Si do C-S-H formado.

Cajun Shi *et al* [69] utiliza Na₂SO₄ e CaCl₂.H₂O como ativadores, com resultados bastante positivos nas resistências de pastas de cal e pozolana. Pois, segundo estes autores a adição de Na₂SO₄ promove um maior consumo de Ca(OH)₂ segundo a Equação 16.



O aumento do pH do meio, promovido pela existência de CaSO₄ e NaOH (produtos da reação anterior), promove a dissolução das pozolanas. Por outro lado, o Na₂SO₄ fomenta a formação de sulfoaluminatos de cálcio hidratados (etringite e eventualmente, monossulfato), que densificam a estrutura existente. [70]

A cozedura das pozolanas a temperaturas adequadas, após conhecimento da sua mineralogia e estudo do seu comportamento térmico, aumentará a reatividade pozolânica. Este fenómeno ocorre devido à perda de água adsorvida, zeolítica e de hidratação e à destruição das estruturas cristalinas. O aquecimento a temperaturas excessivas poderá criar novas estruturas cristalinas, diminuindo novamente a reatividade. [46]

2.2.4. DISPONIBILIDADE DE ADIÇÕES EM PORTUGAL E NO MUNDO

Após uma breve descrição das possíveis adições do cimento, será agora abordado a sua produção e distribuição.

O *filler* calcário é uma adição natural resultante da moagem de rochas calcárias, por isso a sua exploração cinge-se a formações calcárias. Esta adição é bastante usada não apenas

Betão e seus constituintes

na indústria cimenteira, mas também tem um papel importante na indústria da construção civil, papelaria, química, entre outras. A nível nacional existem várias formações calcárias na zona centro entre Figueira da Foz e Leiria, e também no Algarve (Figura 18). A nível mundial existem várias formações calcárias no Brasil, distribuídas por todos os estados Brasileiros, tendo como principais produtores os estados de Minas Gerais, São Paulo e Paraná. [71]

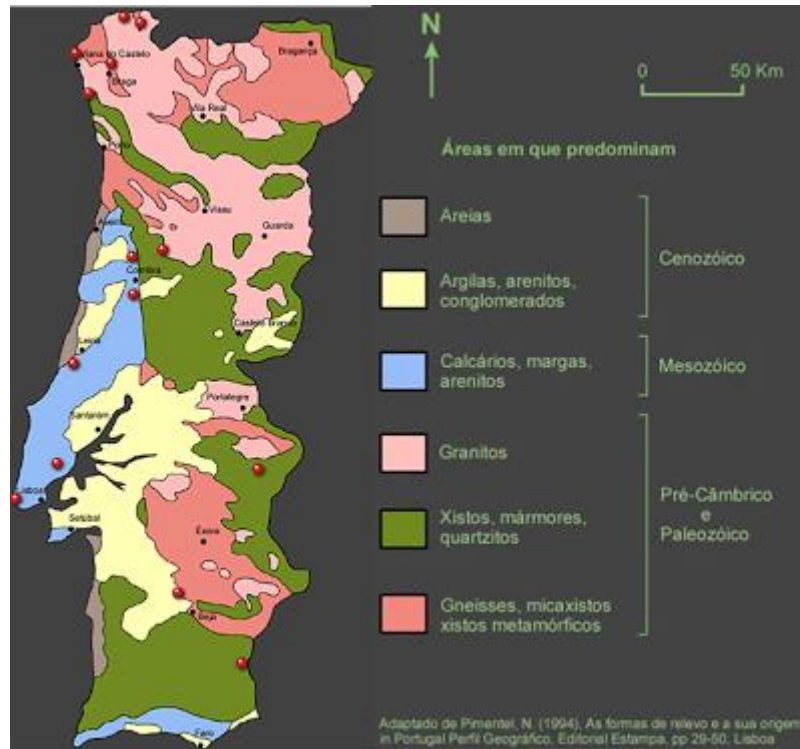


Figura 18 – Distribuição das formações calcárias em Portugal Continental [72]

As cinzas volantes são resultantes da queima de carvão nas centrais termoelétricas, por isso a sua produção está intimamente relacionada com a produção de eletricidade. A nível mundial prevê-se uma produção anual de 600 milhões de toneladas, sendo o principal produtor os EUA; países como o Reino Unido, Alemanha, Austrália e Espanha também são grandes produtores. [46] A nível nacional temos como principais produtores de cinzas volantes as centrais termoelétricas de Sines e do Pego com uma produção anual de cerca de 300 000 toneladas (dados relativos ao ano de 2011), sendo a sua maioria consumida pela indústria do cimento e betão. [73, 74] Espanha possui uma produção de cinzas volantes bastante superior à nacional, devido ao número de centrais termoelétricas do país, e cifra-se entre os 7 e 12

milhões de toneladas por ano, sendo que cerca de 35 % não são aproveitadas e são depositadas em aterro. [75]

No que respeita às pozolanas naturais, e dado a sua origem vulcânica, estas predominam em zonas onde existe ou existiu atividade vulcânica. A nível nacional encontram-se na Madeira e principalmente nos Açores, enquanto a nível mundial são encontradas em zonas tão díspares como a Birmânia, México, Chile, Japão, Índia, Cabo Verde e Canadá. Na Europa os principais fornecedores de pozolanas naturais são a Itália e Grécia, embora seja possível encontrá-las também na França, Alemanha, Turquia, Rússia e Espanha (Canárias). [46]

Relativamente às pozolanas artificiais como principais produtores encontra-se o Brasil, principalmente a nível de metacaulino e argilas calcinadas.

Por fim, as escórias de alto-forno resultantes da indústria metalúrgica têm como principais produtores mundiais os EUA, China e Brasil. A nível europeu é na Europa Central que se localiza a maior produção de escórias, refletindo-se na comercialização de cimentos tipo III nestes países. A nível nacional não existe produção de escórias.

2.3. ADJUVANTES

A utilização de adjuvantes, no fabrico de argamassas e betões, remonta à época do Império Romano. Nessa altura, os romanos utilizavam sangue, clara de ovo, banha e leite como adjuvantes no betão de pozolanas, muito provavelmente com o intuito de melhorar a sua trabalhabilidade. [10]

Quando o cimento começou a ser produzido à escala industrial, por volta de 1850, incorporavam-se substâncias minerais como gesso ou cloreto de cálcio, adicionados ao cimento no momento da moagem, ou na altura de fabrico do betão, por forma a se regular a presa. [10]

A comercialização dos produtos destinados a melhorar certas características do betão deve ter começado por volta de 1910 com adjuvantes hidrófugos, aceleradores da presa, ou hidrófugos e aceleradores da presa simultaneamente. Inicialmente, muito por falta de conhecimento sobre as modificações provocadas por estes produtos, a sua utilização não foi

muito racional, o que é provado pelos relatos existentes de experiências falhadas com substâncias que não tinham sido convenientemente estudadas e de betões mal fabricados. A partir de 1938, com a consolidação dos conhecimentos adquiridos, iniciou-se uma utilização racional dos adjuvantes na preparação de betões, dando origem a uma elevada comercialização destes produtos. ^[10]

Nos nossos dias, em virtude do custo do cimento, o emprego de adjuvantes é mesmo uma necessidade, apesar de não terem sempre um custo baixo, não representam necessariamente um custo adicional, pois no global a sua utilização é mínima e dela podem resultar poupanças económicas. Vários são os exemplos: o custo de mão-de-obra para efetuar a compactação, o teor de cimento que seria necessário, ou a melhoria da durabilidade sem a utilização de medidas adicionais. ^[28]

Os adjuvantes de acordo com a NP EN 934-2:2009+A1:2012 são definidos como sendo produtos incorporados durante o processo de amassadura do betão, numa dosagem não superior a 5 % em massa da dosagem de cimento ou ligante, para modificar as propriedades do betão fresco ou endurecido. ^[76]

Os adjuvantes de um modo geral são utilizados com a finalidade de modificar propriedades de betões, argamassas e pastas de cimento, como por exemplo: Melhorar a trabalhabilidade; Acelerar ou reduzir o tempo de presa; Aumentar as resistências iniciais; Diminuir a permeabilidade; Inibir a corrosão de armaduras; Conceder cor aos betões e argamassas.

A classificação dos adjuvantes é geralmente efetuada com base na sua atuação sobre as propriedades técnicas do betão. Por vezes é difícil agrupá-los uma vez que muitos deles exibem simultaneamente várias características pelo que se torna necessário determinar ou atribuir-lhe uma função principal, que permita a sua classificação. ^[77] Assim, pode-se ter as seguintes categorias de adjuvantes: Plastificante e superplastificante; Retentores de água; Aceleradores e retardadores de presa; Aceleradores de endurecimento; Introdutores de ar; Hidrófugos; Pigmentos.

2.4. AGREGADOS

Os agregados ocupam cerca de $\frac{3}{4}$ do volume total do betão tendo, devido a esta representatividade na mistura, uma elevada importância no seu desempenho. ^[10]

Agregado define-se como sendo um mineral granular de dimensões entre 0,1 mm – 20 cm que se encontra disperso pela pasta de cimento. ^[9, 10] Estas partículas podem ser provenientes de rochas ou depósitos arenosos, produzidas artificialmente para utilização específica em betão, ou então provenientes da reciclagem de determinados materiais já utilizados na construção. ^[11]

Anteriormente empregava-se o termo inerte para designar estes materiais, contudo, estes não são totalmente inativos dado as suas propriedades físicas, térmicas e químicas influenciarem as características do betão. ^[28]

A utilização de agregados e adequabilidade destes para a produção de betão encontra-se normalizada na NP EN 12620:2002+A1:2010, apresentando-se como propriedades essenciais exigidas: Adequada forma e dimensões proporcionais, de forma a minimizar os vazios e aumentar a compacidade; Adequada resistência às forças; Adequadas propriedades térmicas; Adequadas propriedades químicas relativamente ao ligante e às ações exteriores; Isenção de substâncias prejudiciais. ^[10, 78]

2.4.1. CLASSIFICAÇÃO DOS AGREGADOS

Os agregados podem ser classificados relativamente à sua **origem** em agregados naturais, artificiais e reciclados. Os agregados naturais são todos aqueles de origem mineral sujeitos apenas a processamento mecânico (britagem), os artificiais também são de origem mineral mas resultam de um processo industrial compreendendo modificações térmicas ou outras (por exemplo argila, xisto expandido, poliestireno expandido, entre outros). Por fim os agregados reciclados resultam do processamento de materiais inorgânicos anteriormente utilizados na construção (por exemplo escombros de betão endurecido). ^[11, 78]

Os agregados naturais podem ainda ser classificados sob o ponto de vista **petrográfico** de acordo com a rocha que lhes deu origem (Tabela 13):

Tabela 13 – Caracterização petrográfica dos agregados naturais ^[10, 11]

Ígneos	São rochas magmáticas resultantes do arrefecimento do magma. São compostas essencialmente por sílica e constituídas por matéria cristalina e/ou amorfa de acordo com a velocidade de arrefecimento. Quimicamente são as rochas mais reativas. Exemplos: granito e basalto.
Sedimentares	São rochas que resultam da acumulação de detritos provenientes de outras rochas que sofreram desagregação, transporte, sedimentação e diagénese. Aparecem normalmente estratificadas em camadas. Exemplos: areia, silte e xisto argiloso.
Metamórficos	Resultam de outras rochas que sofreram modificações na textura, estrutura e composição devido à variação das condições físicas (temperatura e pressão) e químicas. Exemplo: mármore, xisto metamórfico e gneisse.

Esta classificação não permite distinguir as qualidades dos agregados e respetiva adequabilidade para produção de betão. Para a indústria betoneira são mais importantes as classificações segundo a densidade, forma e granulometria.

Segundo a **densidade**, os agregados são classificados de acordo com a massa volúmica em leves ($MV < 2000 \text{ kg/m}^3$), densidade normal ($MV = 2000 - 3000 \text{ kg/m}^3$) e pesados ($MV > 3000 \text{ kg/m}^3$). Ou em ultraleve, leve, denso (normal) e extradenso de acordo com a baridade. De referir que por massa volúmica entende-se massa por unidade de volume real de agregado e por baridade massa por volume de agregado contida num recipiente, isto é, o volume é um volume aparente maior que o valor real, pois inclui os espaços entre as partículas de agregado e entre estas e o recipiente. ^[10, 11]

A classificação relativamente à **forma e dimensão** é a apresentada na Figura 19.

Betão e seus constituintes

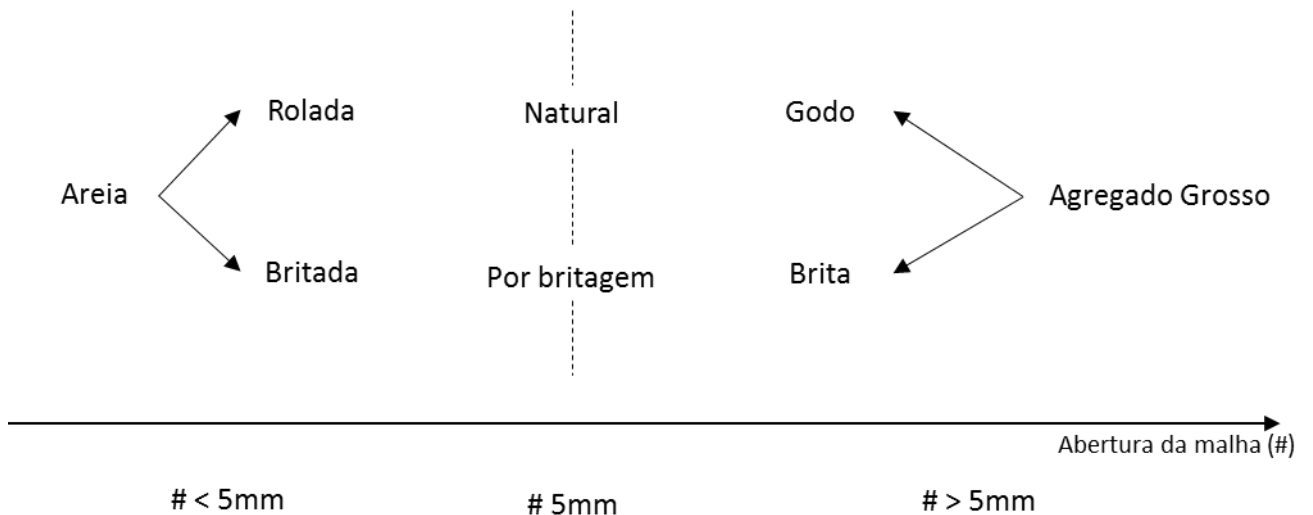


Figura 19 – Classificação dos Agregados segundo a forma e tamanho de partícula (Adaptado de [11])

Algumas das propriedades dos agregados dependem, inteiramente, das propriedades da rocha-mãe, tais como a composição química e mineral, massa volúmica, resistência, estabilidade física e química, estrutura porosa e cor. Por outro lado, existem algumas propriedades dos agregados independentes da rocha que lhes deu origem, características como a forma da partícula e o tamanho, textura superficial e absorção, que podem ter uma influência considerável na qualidade do betão, seja fresco ou no estado endurecido (Figura 20). [11]

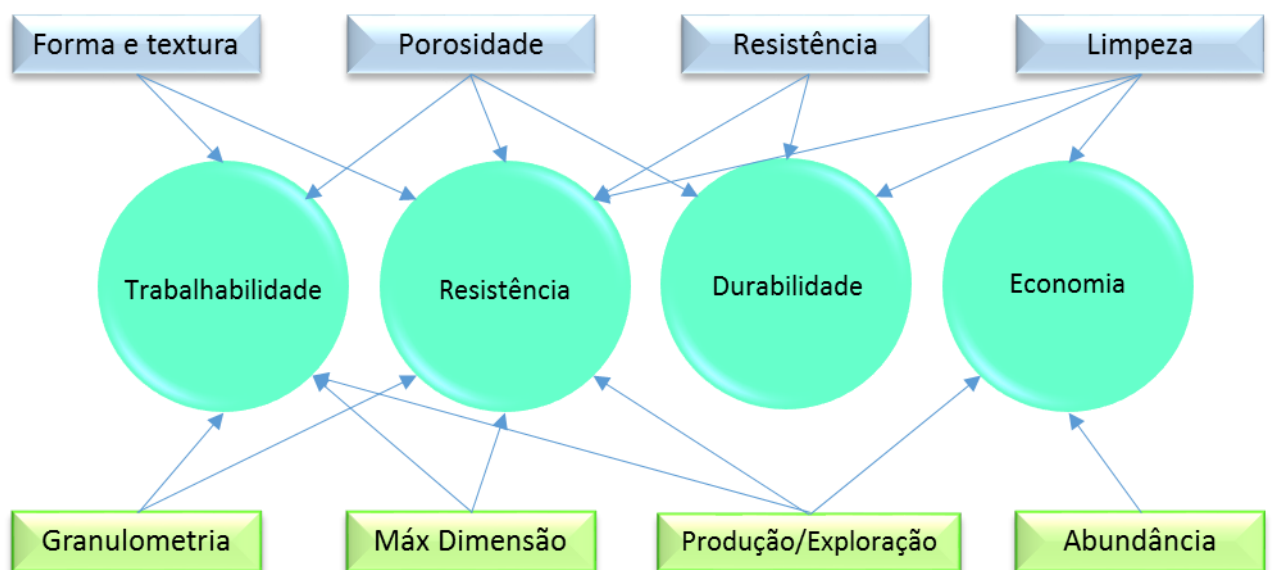


Figura 20 – Influência das características dos agregados nas propriedades do betão (Adaptado de [12])

Um agregado, aparentemente, satisfatório pode levar à produção de um betão com resistências muito baixas, porém o inverso não é, obrigatoriamente, verdade. De facto, verificou-se que os agregados podem parecer insatisfatórios em alguns aspetos e não apresentar nenhum problema, quando aplicado no betão. Por exemplo, uma amostra de rocha pode partir sob ação de congelamento, mas o mesmo pode não ocorrer quando incorporados no betão, especialmente, quando as partículas de agregado estão bem envolvidas por pasta de cimento hidratada de baixa permeabilidade. [28]

2.5. ÁGUA

A água é utilizada na produção do betão para assegurar a hidratação e endurecimento do cimento e para garantir a trabalhabilidade do betão. [10]

A NP EN 1008:2003 [79] define e classifica os tipos de água e a sua aptidão para ser empregues na preparação de betão. As águas têm várias origens, podem ser potáveis (ou água da rede), superficiais naturais, subterrâneas ou residuais industriais, ou ainda podem ser oriundas do mar. A água que deriva da rede normalmente satisfaz os requisitos da norma. As águas superficiais naturais, subterrâneas ou residuais industriais podem também ser utilizadas no fabrico de betão mas devem ser ensaiadas antes de serem utilizadas. Apesar das águas que advêm do mar poderem ser consideradas aptas para o fabrico de betão simples, podem não o ser para o fabrico de betão armado ou pré-esforçado, pois para betões com armaduras o teor de cloretos presente é um fator muito importante a ter em conta. [10, 79]

A água de amassadura tem influência nas propriedades do betão através das substâncias dissolvidas, onde a ação destas pode dividir-se em três categorias: lões que alteram as reações de hidratação do cimento; lões que podem levar a expansões a longo prazo, pondo em risco a estabilidade do sólido; lões capazes de promover a corrosão das armaduras; e através de substâncias em suspensão, normalmente os sais e a argila. [80]

2.6. MELHORAMENTO DAS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO BETÃO

O betão e as argamassas fazem parte dos materiais de construção mais utilizados na construção civil e cada vez mais procurados para as mais diversas utilizações. Desta forma, tornou-se necessário que as propriedades e tipos de argamassas e betões cumpram requisitos muito específicos e diversificados, sendo a inovação e melhoria das suas propriedades um fator chave.

Existem atualmente diversos produtos que alteram as propriedades de argamassas e betões por forma a adaptá-los às necessidades de utilização. Destes produtos, os materiais poliméricos são os mais utilizados como modificadores de betões e argamassas, e aqueles que apresentam ainda uma grande margem de utilização na indústria do betão e da construção civil.

3. OS POLÍMEROS NA INDÚSTRIA CIMENTEIRA

Aliando a capacidade técnica e prática dos cimentos e betões e a versatilidade dos materiais poliméricos, a sinergia entre eles tem sido constante existindo um vasto leque de polímeros atualmente utilizados na indústria de cimenteira.

3.1. NOÇÕES GERAIS SOBRE POLÍMEROS

O termo polímero tem origem no grego *polymeros* que significa muitas partes (poly = muitos, meros = partes), em que no caso específico dos polímeros essas partes tomam a designação de monómeros ^[81]. Assim, este termo refere-se a grandes moléculas (macromoléculas), cuja estrutura depende do monómero (ou segmento) usado na sua preparação e resulta da ligação covalente de n segmentos, sendo por isso moléculas de peso molecular elevado. No entanto, pode acontecer a união de poucos monómeros resultando em moléculas de baixo peso molecular, a que normalmente se designa por oligómeros (do grego *oligos* = poucos). ^[82]

Dado que um polímero é uma cadeia muito longa, a sua representação é normalmente uma unidade entre parênteses (Figura 21); esta unidade chama-se unidade de repetição e refere-se à unidade que se vai repetindo ao longo da cadeia. ^[83]

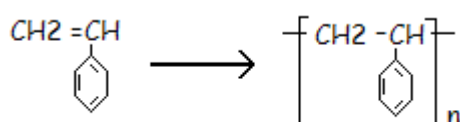


Figura 21 – Exemplo da representação de um polímero (Poliestireno)

O número de vezes que a unidade estrutural se repete (n) corresponde ao grau de polimerização médio. Define-se grau de polimerização médio (\overline{GP}) como sendo o número total de unidades estruturais incluindo grupos terminais. É definido como grau de polimerização médio porque num polímero nem todas as cadeias têm o mesmo tamanho. ^[84]

3.1.1. CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS

Os polímeros podem ser classificados segundo a sua **constituição** em homopolímeros se forem constituídos por um só tipo de monómeros ou então copolímeros se constituídos por dois ou mais tipos de monómeros. Estes últimos podem ser em bloco, ao acaso, alternados ou em enxerto consoante a distribuição dos diferentes monómeros (Figura 22).^[82]



Figura 22 – Classificação de polímeros segundo a constituição

Relativamente à **origem**, os polímeros podem ser polímeros naturais, sintéticos ou artificiais, caso existam na natureza, sejam produzidos pelo homem ou se resultaram de modificações químicas dos polímeros naturais, respetivamente.

Quando classificados quanto à sua **arquitetura**, estes podem ser lineares, ramificados, em escada ou em estrela (Figura 23):

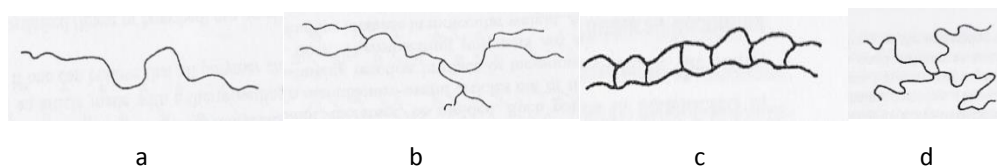


Figura 23 – Classificação dos polímeros (a – linear; b – ramificado; c – em escada; d – em estrela)^[82]

Os polímeros lineares podem ser de alta ou baixa densidade, sendo que os primeiros apresentam melhores propriedades mecânicas^[82]

Os polímeros podem ainda ser classificados quanto às **propriedades físico-químicas** em termoplásticos, termoendurecíveis, elastómeros e fibras. Os termoplásticos são normalmente polímeros lineares ou ramificados, que podem ser fundidos e refundidos por ação do calor; são polímeros passíveis de serem reciclados. Os termoendurecíveis são polímeros reticulados, rígidos e muito estáveis, não podendo ser fundidos, degradam-se com o aquecimento, antes de entrarem em fusão sendo por isso a sua reciclagem inviável. Os elastómeros são polímeros que alteram a sua forma quando expostos a forças, isto é, sofrem um alongamento quando se exerce uma força sobre eles, voltando ao normal quando esta cessa; são degradados com o aquecimento e não são recicláveis. E, por fim, as fibras são polímeros que apresentam grandes resistências à tração e uma elevada razão comprimento/dimensão lateral. ^[85]

Quanto à sua **síntese**, estes materiais podem ser classificados em polímeros de adição ou de reação gradual conforme o tipo de polimerização em causa.

3.1.2. SÍNTESE DE POLÍMEROS

Em 1929, Wallace Carothers dividiu as polimerizações em dois grupos, de acordo com a composição ou estrutura dos polímeros. Segundo esta classificação, as polimerizações podem ser por adição em cadeia (poliadição) ou por condensação (policondensação). Em 1953 esta classificação foi aperfeiçoada por Paul Flory, que utilizou como critério o mecanismo de reação envolvido na polimerização, para dividir as reações características em cadeia e em etapas, que correspondem, respetivamente, às poliadições e policondensações. ^[85]

Seguidamente serão descritas com maior detalhe cada um dos tipos de polimerização referenciados anteriormente.

3.1.2.1. POLIMERIZAÇÃO DE ADIÇÃO

A polimerização de adição ocorre através da adição sucessiva de moléculas de monómeros a uma cadeia em crescimento na presença de iniciadores (fotoquímicos, de alta energia). Este tipo de polimerização pode ser catiónica, aniónica ou radicalar conforme a espécie ativa obtida for um catião, anião ou radical, respetivamente. A polimerização ocorre

Os Polímeros na Indústria Cimenteira

com a adição da espécie ativa a um monómero de uma espécie semelhante que, por sua vez, é adicionada a outro monómero e assim sucessivamente (Figura 24).^[84]

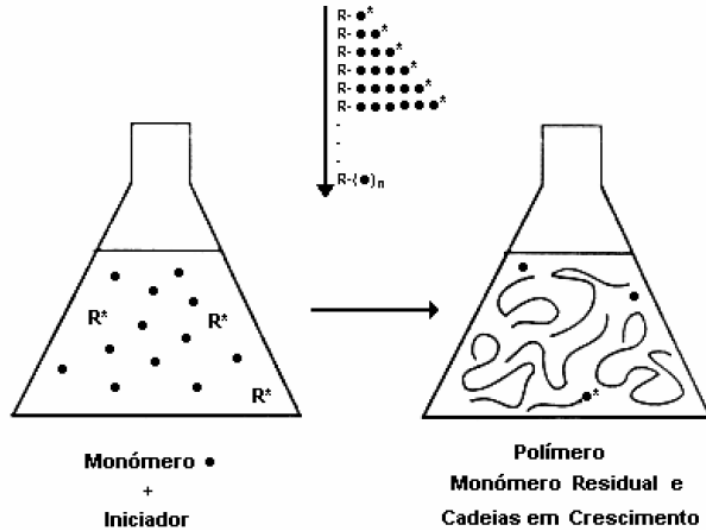
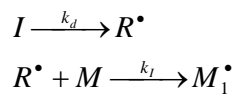


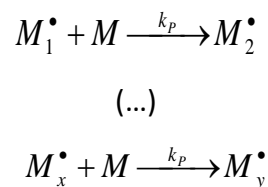
Figura 24 – Esquema da polimerização radicalar

O mecanismo de polimerização de adição contempla três etapas: iniciação, propagação e terminação^[82]. Explicam-se seguidamente as etapas usando como base a polimerização de adição radicalar.

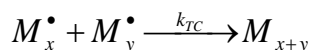
Na iniciação, o iniciador (I) sofre decomposição originando radicais (R^\bullet) que por sua vez reagem com o monómero (M) (“ataca” a ligação dupla do monómero) formando um novo radical (M_1^\bullet);



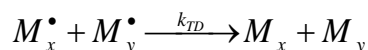
Na propagação dá-se o crescimento da cadeia polimérica, isto é, o radical (M_1^\bullet) reage com n unidades de monómero (M) formando uma cadeia polimérica;



A terminação da propagação da cadeia ocorre através de reações de terminação de cadeia que podem ser de dois tipos: combinação ou dismutação. Na combinação dois radicais livres ligam-se covalentemente originando uma molécula de peso molecular superior;



Na dismutação existe transferência de um átomo de H entre os radicais poliméricos mantendo-se o peso molecular;



3.1.2.2. POLIMERIZAÇÃO DE REAÇÃO GRADUAL

Na polimerização de reação gradual, os monómeros têm que ser bifuncionais (no mínimo dois grupos reativos). Trata-se de uma polimerização que ocorre passo a passo, ficando sempre grupos funcionais nas extremidades que permitem que outros monómeros reajam. Durante o seu crescimento o polímero vai evoluindo de dímero, para trímero, oligómero e finalmente polímero (Figura 25).^[85]

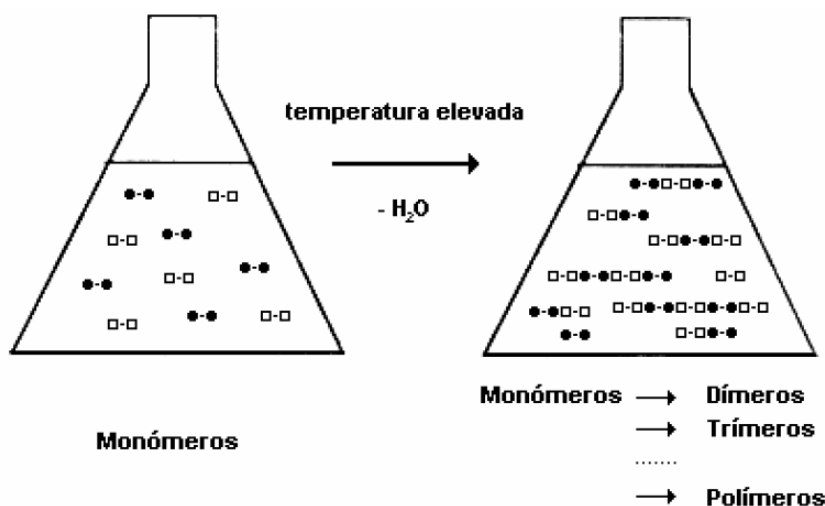


Figura 25 – Esquema da polimerização de reação gradual

Este tipo de polimerização não requer a presença de iniciadores e as cadeias poliméricas crescem a baixa velocidade. No caso de o monómero apresentar dois grupos funcionais, um em cada extremidade, o polímero sintetizado é linear; se apresentar três ou

mais grupos funcionais obter-se-á um polímero reticulado. Podem ser adicionados monómeros monofuncionais com o objetivo de se limitar o peso molecular do polímero produzido. [82]

A adição de monómeros monofuncionais é ainda uma metodologia passível de ser utilizada na terminação da polimerização. [84]

No decorrer da polimerização de reação gradual são também formadas algumas moléculas de baixo peso molecular (Figura 26), como por exemplo água, sendo este o principal motivo para esta polimerização ser também conhecida por policondensação. [83] A maioria das polimerizações por etapas são reações de equilíbrio, o que significa que para se obter um maior rendimento, a reação tem que ser maior no sentido direto. Para que isso aconteça é necessário remover as moléculas de baixo peso molecular geradas pela polimerização e assim favorecer a reação direta do equilíbrio. [85]

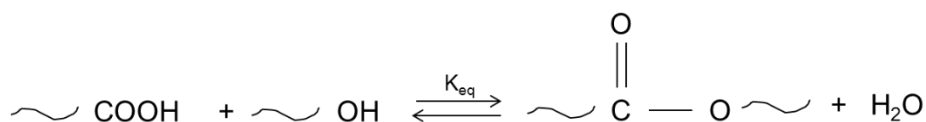


Figura 26 – Exemplo de uma polimerização de reação gradual (síntese de um éster)

Tanto a polimerização de reação gradual como a de adição apresentam vantagens e desvantagens. A Tabela 14 apresenta a comparação das duas técnicas de polimerização.

Os Polímeros na Indústria Cimenteira

Tabela 14 – Comparação entre Polimerização de Adição e Polimerização de Reação Gradual ^[82]

POLIMERIZAÇÃO DE ADIÇÃO	POLIMERIZAÇÃO DE REAÇÃO GRADUAL
Crescimento da cadeia ocorre por sucessivas adições de monómero;	Crescimento ocorre em toda a matriz por reação entre monómeros, oligómeros e polímeros;
Grau de polimerização médio pode ser elevado;	Grau de polimerização médio geralmente baixo ou moderado;
Os monómeros são consumidos lentamente, contrariamente ao que acontece com o peso molecular que aumenta rapidamente;	Monómeros são consumidos rapidamente enquanto o peso molecular aumenta lentamente;
Diferentes mecanismos de iniciação e propagação;	Não requer iniciadores. Mecanismo de reação é sempre o mesmo ao longo de toda a polimerização;
Existência de processos de terminação de cadeia;	Não ocorre terminação, grupos laterais mantêm-se reativos;
Velocidade de polimerização apresenta um aumento abrupto inicialmente, devido à formação de iniciadores, mantendo-se depois sensivelmente constante até aos monómeros se esgotarem.	Velocidade de polimerização diminui progressivamente à medida que os grupos funcionais são “consumidos”.

Comparando os dois processos de polimerização verifica-se que a polimerização de reação gradual apresenta vantagens no que diz respeito ao facto de não necessitar de iniciadores e de ser sempre o mesmo mecanismo de reação. No entanto, a formação de moléculas de baixo peso molecular como produtos secundários pode ser um problema, pois a eliminação destes produtos acarreta imensos custos. Contudo, a utilização da polimerização de adição ou de reação gradual, não está diretamente relacionada com as vantagens e desvantagens que apresentem mas sim com os tipos de polímeros que se podem preparar por cada método.

Existem vários processos de polimerização que podem ser aplicados a ambas as técnicas de síntese, adição e reação gradual. Eles são divididos em homogêneos e heterogêneos, consoante o meio reacional tenha uma ou várias fases. Os métodos de polimerização mais comumente utilizados são a polimerização em massa, em solução, precipitação, suspensão, emulsão e interfacial. [82, 84, 85]

3.1.3. CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

Existem várias técnicas de caracterização de polímeros. Uma são utilizadas para estudar a composição química dos mesmos (FTIR), outras para analisar a forma e estrutura dos polímeros (RMN) e outras ainda avaliam o seu comportamento quando sujeitos a forças ou temperatura (DMA, DSC e TGA). De seguida far-se-á uma breve revisão sobre os conceitos e fundamentos das técnicas de caracterização referidas, tendo em conta que estes são apenas alguns dos métodos possíveis.

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) baseia-se no fenómeno de transições energéticas para o estudo das propriedades físicas e químicas da matéria, interpretando-se como um ramo da espectroscopia que explora as propriedades magnéticas de núcleos atômicos. Estuda a estrutura dos polímeros, linearidade, sindiotacticidade, funcionalidades e peso molecular com base na cadeia de terminais ativos, a influência da diferente formulação sobre as propriedades estruturais do polímero.

A espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise usada para identificar compostos químicos e grupos substituintes. Ela tem por base os movimentos vibracionais das moléculas causados pela radiação IV, que apresentam absorção em regiões características da gama IV. A absorção de energia de uma molécula será característica do tipo de ligação e átomos presentes no grupo funcional, tendo cada grupo funcional associado uma absorção numa determinada gama do espectro de IV.

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) é um método de análise térmica, no qual a variação de entalpia é medida em função da temperatura quando a amostra é submetida a um programa de aquecimento ou arrefecimento controlado. A amostra e uma referência são aquecidas simultaneamente através de dois fornos independentes,

procurando-se manter um diferencial de temperatura nulo entre as duas. Deste modo, quando ocorrem reações ou transformações endotérmicas ou exotérmicas durante o aquecimento, torna-se necessário fornecer ou retirar energia a um dos fornos, registrando-se o fluxo de calor em função da temperatura. A DSC permite realizar estudos cinéticos bem como determinar temperaturas características da amostra, como a temperatura de fusão ou de transição vítrea. Permite ainda determinar alguns parâmetros como o grau de reticulação, cristalinidade, calor de reação, estabilidade térmica, entre outras. Normalmente é usada para determinar a cristalinidade dos polímeros, propriedades térmicas relevantes, miscibilidades (copolímeros ou misturas de polímeros).

A Análise Termogravimétrica (TGA) consiste na medida de alteração de propriedades físicas e químicas de uma substância ou mistura em função da temperatura, neste caso específico a propriedade medida é a massa. A perda de massa da amostra é medida em contínuo recorrendo quer a ensaios isotérmicos quer a ensaios dinâmicos. Esta técnica fornece informação sobre a estabilidade térmica, velocidade de reação de decomposição e composição dos polímeros.

Por fim a Análise Mecânica Dinâmica (DMA) consiste na aplicação de um onda sinusoidal de força, sendo possível avaliar os módulos de armazenamento e perda, e o amortecimento do material. Estas propriedades podem ser avaliadas em função da temperatura e/ou frequência de oscilação.

3.2. ADITIVOS DE MOAGEM DE CIMENTO

A crise energética associada a uma procura crescente de maior eficiência do processo de fabrico de cimento conduziu à necessidade de otimizar a moagem de clínquer por forma a reduzir os custos energéticos associados a este processo e resolver problemas de produção. A utilização de aditivos de moagem foi a solução encontrada, apesar de numa primeira abordagem os custos serem elevados, as vantagens oferecidas conduziu à sua crescente utilização a partir dos anos 80, principalmente nos países desenvolvidos. ^[86]

Num moinho rotativo de cimento, os corpos moentes não esmagam apenas as partículas de cimento mas também as comprimem, facto que leva à formação de cargas eletrostáticas superficiais de polaridade oposta e resulta na aglomeração das partículas de cimento. Este fenómeno leva a baixas eficiências no processo de moagem e a maiores consumos energéticos para obtenção de um mesmo Blaine. A aglomeração depende de fatores como as características do material a ser moído, parâmetros operacionais do moinho, eficiência e distribuição dos corpos moentes, finura do cimento e condições operatórias do moinho (humidade, temperatura, ventilação, condições do diafragma, entre outras).^[87]

É devido a este fenómeno, principalmente, que se torna tão importante a utilização dos aditivos de moagem. Eles atuam principalmente na redução da energia de superfície das partículas moídas, diminuindo assim as cargas eletrostáticas entre elas.^[86]

Contudo, estes aditivos não atuam apenas na diminuição de aglomeração das partículas de cimento, têm também influência em fatores como: Eliminação total ou parcial do efeito de “*coating*” dos corpos moentes; Maior eficiência da separação, devido a uma maior fluidez das partículas finas; Diminuição dos problemas de “*pack-set*” nos silos de armazenagem e transporte a granel; Aumento da qualidade do cimento; Aumento da utilização de materiais cimentícios suplementares; Aumento da produção do moinho.^[87, 88]

Quimicamente os aditivos de moagem são soluções: de aminas alifáticas, como a trietilenotetramina (TETA) e a tetraetilenopentamina (TEPA); aminoálcoois, como a monoetanolamina (MEA), a dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) e triisopropanolamina (TIPA); glicóis, como o etilenoglicol (EG), dietilenoglicol (DEG) e o propilenoglicol (PG); outros compostos mais complexos como por exemplo a aminoetiletanolamina (AEEA) e hidroxietil dietilenetriamina (HEDETA). É comum serem usados também fenóis e seus derivados, assim como aminoacetatos, poliaminas e seus derivados hidroxietil.^[87, 89]

A concentração destes aditivos não deve ser muito elevada, situando-se normalmente entre os 50 – 500 ppm.^[87, 88]

Tipicamente a dosagem utilizada dos aditivos durante a moagem de clínquer varia entre 0,01 – 0,15 % por quantidade de cimento produzido.^[89]

Após a moagem, os aditivos podem não conservar a sua fórmula molecular inicial, no entanto, mantêm-se adsorvidos na superfície dos grãos de cimento, mesmo durante as transformações deste no estado fresco ou endurecido. [89]

Encontram-se descritas na literatura alguma interações entre aditivos de moagem e a hidratação do cimento, como por exemplo as documentadas por Ramachandram, que notou que a utilização de TEA retarda a hidratação do C_3S e C_2S mas acelera a do C_3A devido à formação de aluminato hexagonal hidratado. Heren e Olmez documentam que um aumento na concentração de etanolamina retarda o tempo de presa pela seguinte ordem TEA > DEA > MEA. [89]

A utilização de TIPA altera as reações de hidratação do cimento e aumenta a resistência deste. Perez descobriu, que contrariamente ao que acontece com TEA, a TIPA não é adsorvida na superfície dos grãos de cimento, mas permanece na fase intersticial e forma complexos de ferro que promovem a hidratação do C_3S e C_4AF . Também Ichikawa apresentou evidências que a utilização de TIPA promove a hidratação do calcário e densifica a zona de transição interfacial entre pasta de cimento e agregado. [87, 89]

3.3. ADITIVOS PARA ARGAMASSAS E BETÕES

3.3.1. POLÍMEROS MODIFICADORES DE SISTEMAS CIMENTÍCIOS

O conceito de betões/argamassas modificados por polímeros não é recente. Em 1923 foi publicado por Cresson o primeiro trabalho sobre o tema, no entanto numa abordagem diferente da conhecida atualmente, pois utilizava o cimento como *filler* em pavimento de látex de borracha natural. Assim, pode dizer-se que a primeira patente sobre betões modificados por polímeros foi publicada por Lefebure em 1924. Esta descreve a modificação de um betão com látex de borracha natural usando um método de mistura proporcional. [90, 91]

Em 1953, foi publicado por Geist um estudo sobre sistemas modificados por acetato de polivinilo, onde foram apresentadas sugestões que vieram a impulsionar a investigação e desenvolvimento, sendo a partir de 1960 uma área de investigação fundamental para alguns países. [90, 92]

Os Polímeros na Indústria Cimenteira

Os betões e argamassas modificados por polímeros são materiais cuja matriz ligante é constituída simultaneamente por cimento e polímero. O polímero atua como modificador do cimento ou como co-matriz, sendo adicionado ao betão/argamassa fresco no momento da amassadura. A reação proporcionada pela presença de água e a formação da fase polimérica ocorre em simultâneo com a hidratação do cimento, obtendo-se assim uma matriz híbrida. [90, 93]

Os polímeros modificadores de sistemas cimentícios mais comuns são os indicados na Figura 27.

Os Polímeros na Indústria Cimenteira

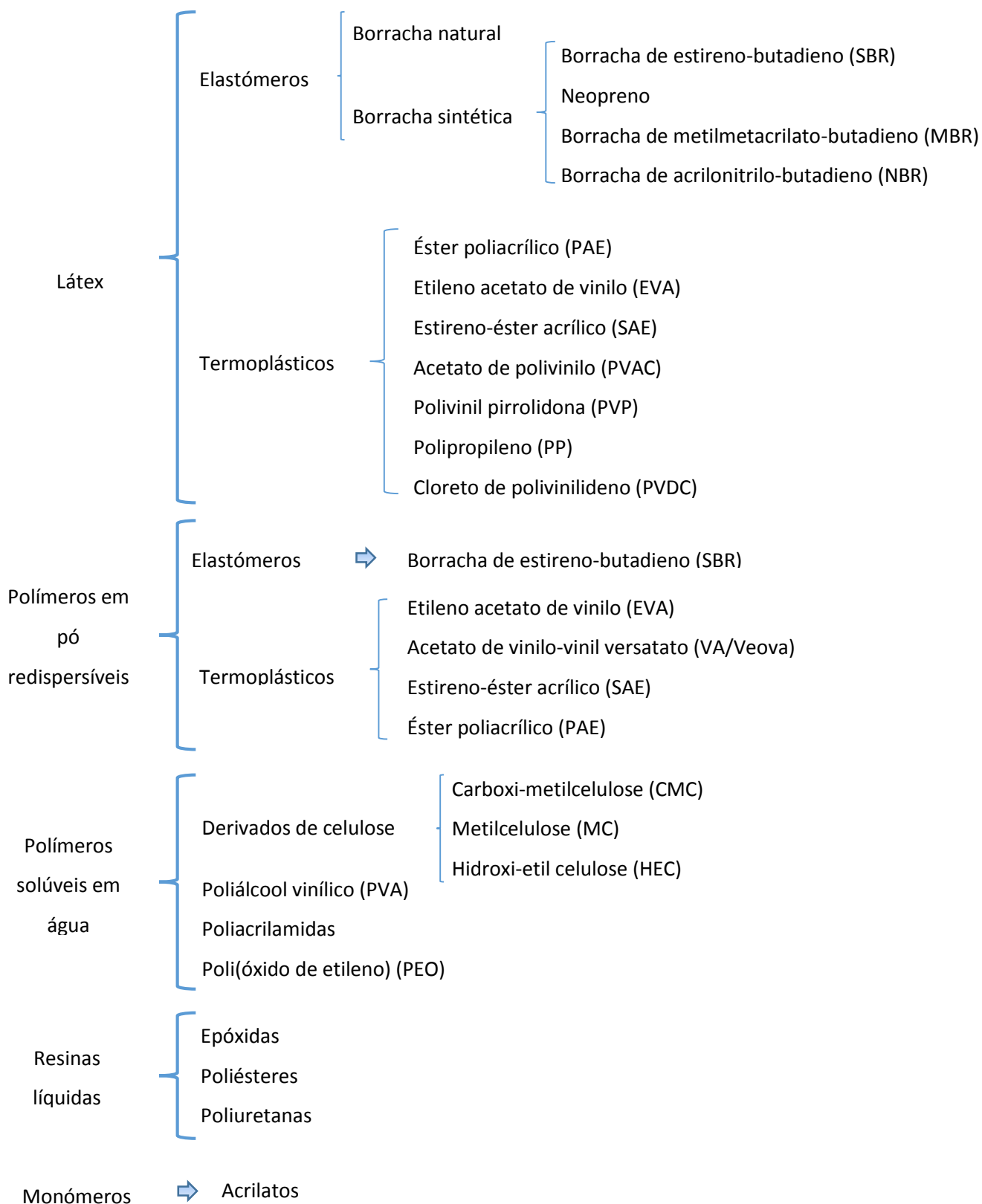


Figura 27 – Polímeros utilizados como modificadores de sistemas cimentícios (Adaptado de [92])

Como se verifica na Figura 27 os polímeros mais utilizados para modificar matrizes cimentícias encontram-se agrupados em cinco *famílias* principais (látex, pós redispersíveis, polímeros solúveis em água, resinas e monómeros), cada uma dividida em *sub-famílias* e dentro destas quais os polímeros mais utilizados. Esta divisão é feita desta forma pois a área dos polímeros é muito vasta e nem todos os polímeros poderão ser adicionados a matrizes cimentícias, dado que poderão ocorrer problemas de compatibilidade nomeadamente resistência a pH's elevados. Seguidamente será realizada uma descrição em maior detalhe de cada *família* de polímeros usados como modificados de matrizes cimentícias.

Com esta modificação parcial da matriz cimentícia consegue-se, normalmente, uma redução da razão água/cimento (A/C), da microfendilhação e uma maior adesão entre a matriz e os agregados, o que se reflete num melhor desempenho mecânico, durabilidade e adesão. O processo de fabrico destes materiais é idêntico ao usado para argamassas e betões convencionais. ^[94]

3.3.1.1. LÁTEX

Os látex são os aditivos poliméricos mais usados para betões ^[95], devido principalmente às suas boas propriedades mecânicas, de adesão, extensibilidade e durabilidade ^[96].

Os látex são constituídos por pequenas partículas poliméricas, 0,05 – 5 µm de diâmetro, dispersos num meio aquoso. São produzidos por polimerização em emulsão, com exceção da borracha natural e das emulsões de base epóxido, sendo o primeiro de origem natural e o segundo produzido por emulsificação de uma resina epóxida. A emulsão das partículas é obtida com uso de tensoativos, compostos que induzem a incorporação de ar nos materiais cimentícios. Assim, os látex são classificados, de acordo com o tensoativo usado no processo, em catiónicos (carga positiva), aniónicos (carga negativa) ou não-iónicos (sem carga). ^[91]

Em geral, os látex são copolímeros de dois ou mais monómeros diferentes (Tabela 15) e têm um total de sólidos (polímeros, emulsificantes, estabilizadores...) de 40 – 50 % em massa. ^[91]

Os Polímeros na Indústria Cimenteira

Tabela 15 – Estrutura química dos principais látex modificadores de sistemas cimentícios (Adaptado de [93])

Tipo de Látex	Abreviatura	Estrutura Química
Borracha Natural	NR	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{>C-CH-CH}_2 \\ \\ \text{-CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{>C-CH-CH}_2 \\ \\ \text{-CH}_2 \end{array} \right]_n$
Borracha de Cloropreno (Neopreno)	CR	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{-CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \end{array} \right]_n$
Borracha de Estireno-Butadieno	SBR	$\left[\begin{array}{c} \text{-CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
Éster poliacrílico	PAE	$\left[\begin{array}{c} \text{-CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{OR} \end{array} \right]_n$ R: Grupo alquila
Poli(estireno-acrílico éster)	SAE	$\left[\begin{array}{c} \text{-CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \qquad \qquad \\ \text{O}-\text{C}-\text{OR} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$ R: Grupo alquila
Poli(etileno-vinil acetato)	EVA or VAE	$\left[\begin{array}{c} \text{-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array} \right]_n$
Poli(acetato de vinilo)	PVAC	$\left[\begin{array}{c} \text{-CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array} \right]_n$

A seleção dos látex a usar na modificação terá em consideração as propriedades requeridas para a aplicação final, mas também o preço final. Para aplicações onde a resistência à permeabilidade e elevada energia de adesão polímero/cimento são requeridas, não sendo importante a solidez da cor, são usados normalmente os látex SBR dado a sua relação preço/desempenho. Se pelo contrário o mais importante for a cor, não sendo de grande interesse a permeabilidade e adesão polímero/cimento, então são usados os látex de PAE ou SAE. Se quisermos unir estas três propriedades então o mais aconselhável são os copolímeros de acetato de vinilo. Homopolímeros de acetato de vinilo podem ser usados quando o produto final não tem que estar exposto à humidade. [97]

O princípio de modificação das argamassas e betões com látex baseia-se em dois eventos, a hidratação do cimento e a formação do filme polimérico, resultante da coalescência das partículas de polímero. Quando estas duas transformações ocorrem de forma satisfatória

Os Polímeros na Indústria Cimenteira

obtém-se uma matriz monolítica em que o produto da hidratação do cimento e a fase polimérica se interpenetram, o que faz com que os agregados fiquem fortemente unidos. [96]

A formação da matriz monolítica processa-se em três etapas (Figura 28). [1, 90, 93, 96]

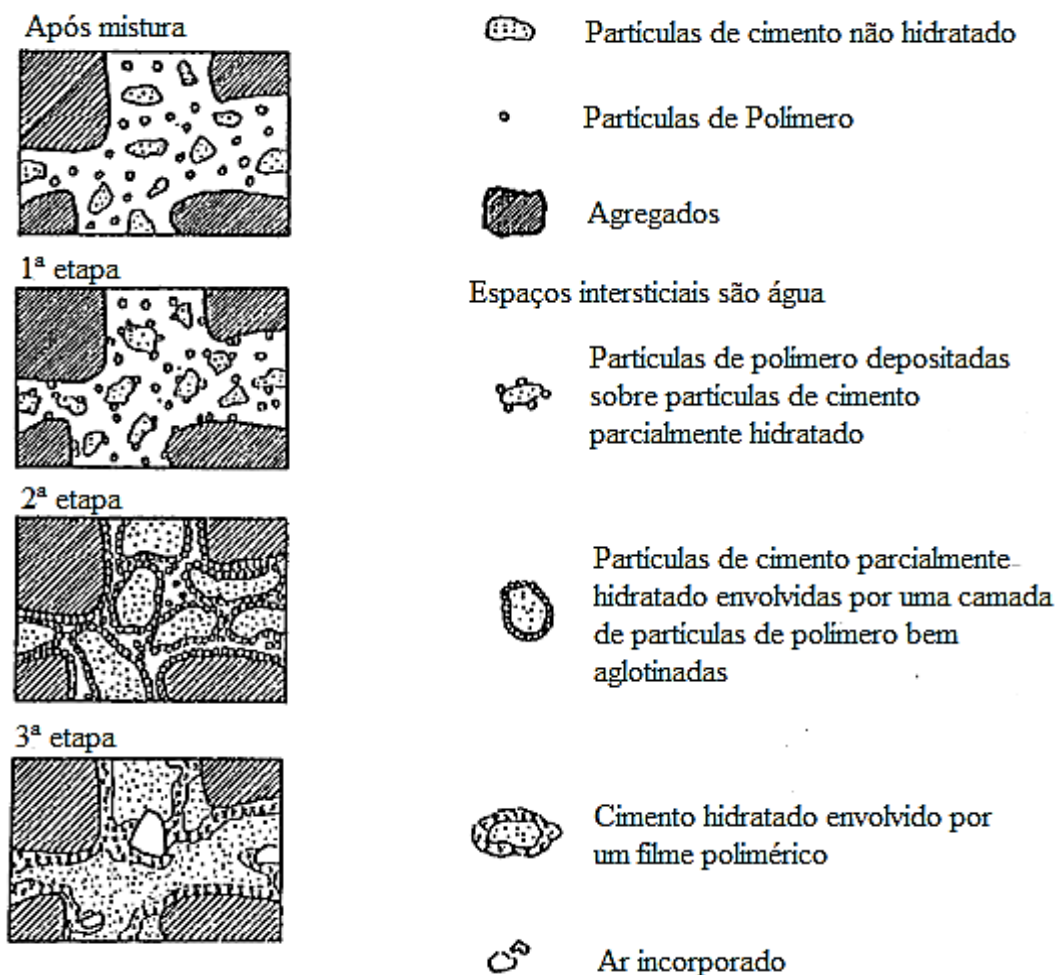


Figura 28 – Formação do filme polimérico nos sistemas modificados por látex (Adaptado de [93])

Na primeira etapa ocorre uma dispersão uniforme das partículas de polímero na pasta cimentícia. Aquando da mistura do cimento com a água, inicia-se a hidratação do mesmo, durante a qual se forma hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) que fica na fase aquosa. As partículas de polímero começam a depositar-se parcialmente sobre a superfície do cimento parcialmente hidratado. [93]

A hidratação do cimento continua a decorrer na segunda etapa, o que leva a uma redução da quantidade de água disponível e ao confinamento das partículas poliméricas nos poros capilares. Quando a água capilar é reduzida, as partículas de polímero floculam e

Os Polímeros na Indústria Cimenteira

formam uma camada contínua e compacta que se deposita sobre a superfície das partículas de cimento parcialmente hidratado. Estas reagem numa primeira fase com os iões cálcio (Ca^{2+}), provenientes do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) formado no decorrer da hidratação do cimento, e depois com a sílica presente na superfície dos agregados formando uma camada de silicato de cálcio com as partículas poliméricas reativas (Figura 29).^[90]

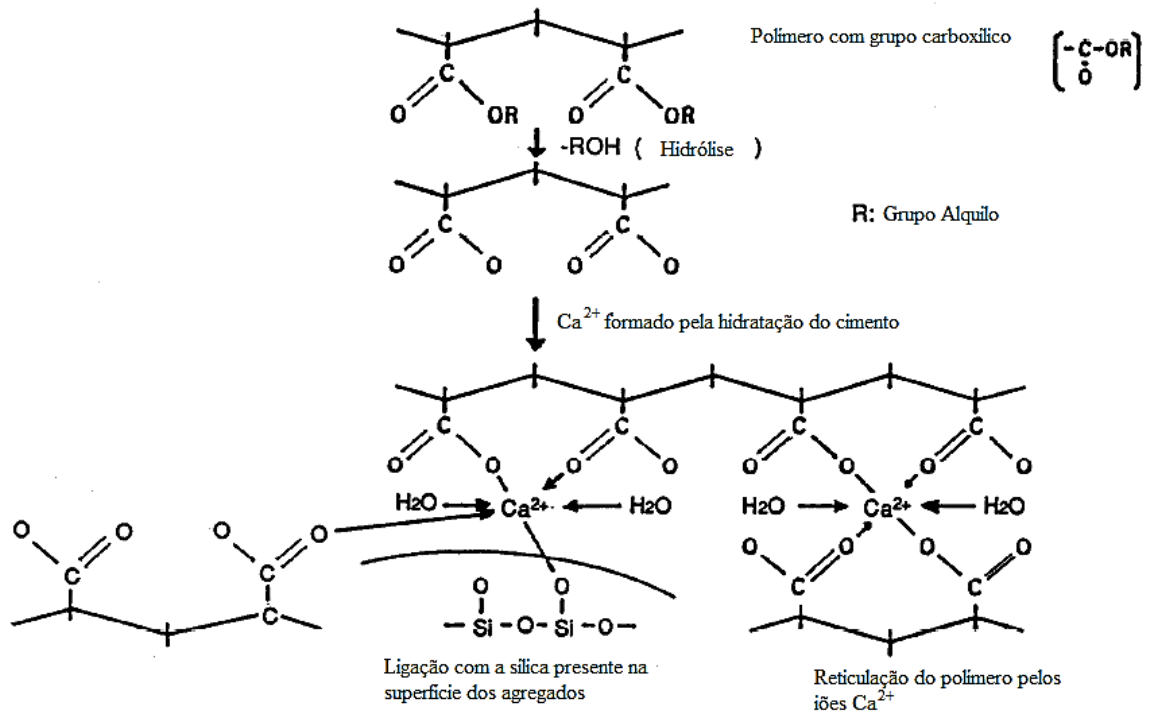


Figura 29 – Reação entre grupo carboxílico do polímero com o cimento e agregados (Adaptado de [93])

Após o consumo total da água pela reação de hidratação, as partículas poliméricas que estão na superfície do cimento coalescem de modo a formar filmes contínuos e consistentes, que se ligam ao cimento hidratado para formar uma matriz monolítica e aos agregados (Figura 30).^[92]

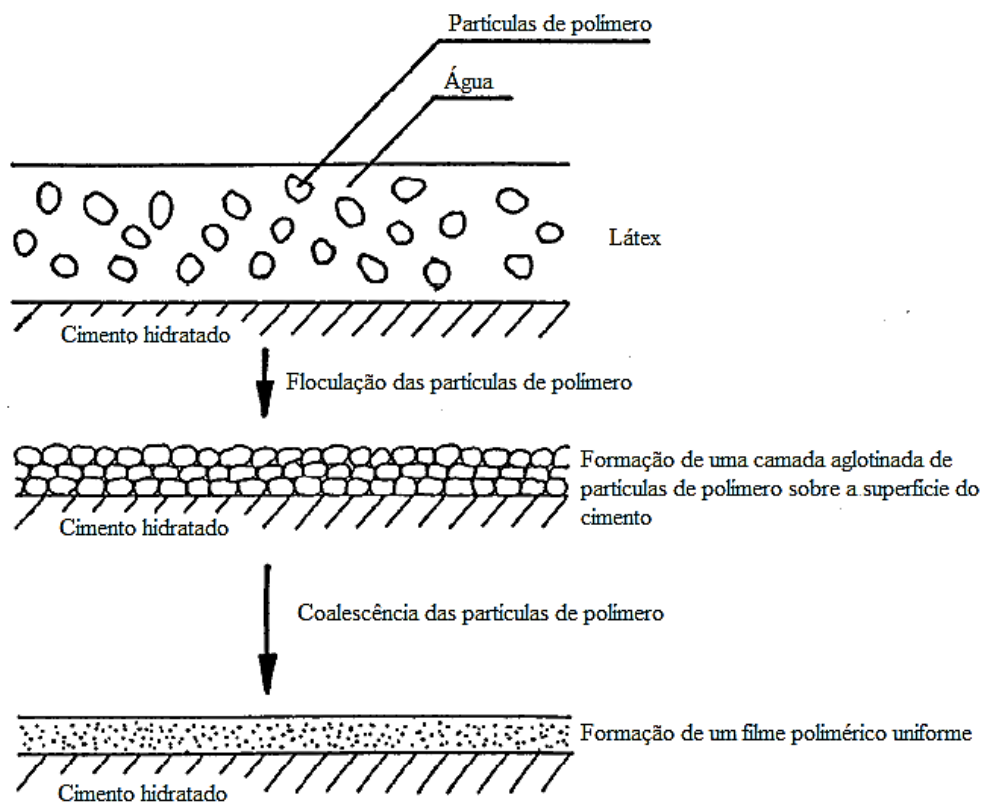


Figura 30 – Formação do filme poliméricos sobre o cimento hidratado (Adaptado de [93])

A modificação de betões com látex conduz a melhorias no desempenho químico, mecânico e físico, quando comparados com os betões de cimento Portland. A alteração das suas características está fortemente relacionada com a razão polímero/cimento (P/C) que não é mais que a razão mássica entre o total de sólidos do polímero e o total de cimento usado na argamassa ou betão. Por isso considera-se que existe um limite máximo de incorporação, acima do qual existem problemas de incorporação de ar (devido aos tensoativos) e/ou descontinuidades da matriz monolítica. Assim, razões P/C acima de 0,25 não são viáveis. Em contrapartida, razões P/C inferiores a 0,05 também não são viáveis, pois o efeito sobre os materiais cimentícios é mínimo. ^[94]

As modificações observadas nos betões e argamassas podem ser divididas em propriedades no estado fresco e no estado endurecido. Seguidamente são apresentadas as modificações observadas quando a modificação é feita por látex.

As propriedades dos betões e argamassas frescos analisadas foram a trabalhabilidade, incorporação de ar e retenção de água. A adição de látex melhora a trabalhabilidade dos materiais cimentícios de forma semelhante à proporcionada por aditivos plastificantes comuns, porque o filme polimérico formado sobre as partículas de cimento permite que elas deslizem melhor umas sobre as outras. Um dos fatores ainda apontados é a natureza dispersante das partículas de polímero. O facto da trabalhabilidade aumentar com a adição de látex implica uma redução da razão água/cimento (A/C) para uma mesma consistência, o que também se vai refletir num aumento das resistências mecânicas. É preciso ter em atenção que a quantidade de água presente nos látex terá de ser considerada na determinação da razão A/C. [90, 91, 95]

Como foi referido anteriormente, existe uma maior incorporação de ar devido à presença dos tensoativos presentes na formulação dos látex, o que contribui para uma melhoria da trabalhabilidade. No entanto, nem tudo são vantagens, pois uma incorporação excessiva de ar poderá afetar negativamente as resistências mecânicas dos betões e argamassas. Para evitar esta ocorrência recorre-se muitas vezes à adição de agentes anti-espumas. Atualmente estes agentes já se encontram na formulação dos látex comerciais mais usados. [92]

A retenção de água é outra propriedade melhorada com a adição de látex, devido ao efeito de enchimento e selante provocado pelos filmes impermeabilizantes de polímero, mas também pelas suas propriedades hidrofílicas. A retenção de água contribui fortemente para a inibição do fenómeno de “*dry-out*” (má hidratação do cimento devido à falta de água). [93]

As alterações descritas para as propriedades no estado fresco serão válidas, em princípio, para os vários tipos de látex, pois não deverá haver diferenças significativas no processo de formação de filme de diferentes polímeros. No entanto, na literatura pesquisada, não foi encontrada nenhuma referência a este tipo de situação e/ou comportamento diferente dos vários tipos de látex usados.

Das propriedades do betão endurecido foram analisadas as resistências mecânicas, módulo de deformação, adesão, retração, permeabilidade e durabilidade.

Relativamente ao efeito dos látex nas resistências mecânicas verifica-se que existe um aumento na resistência à tração e à flexão, não se verificando alteração na resistência à

compressão. O aumento da resistência à flexão está relacionado com o facto de os látex apresentarem uma elevada resistência à tração^[90]. O aumento das resistências também está relacionado com a diminuição da razão A/C, proporcionada pelo efeito plastificante dos látex.
[95]

As resistências mecânicas são influenciadas por vários fatores, sendo os mais importantes a natureza dos materiais usados (cimento, agregados ou polímeros), proporção de mistura (razão A/C e P/C), método de cura e também o método ensaio. A melhoria verificada nas resistências tende a aumentar com o aumento da razão P/C, tendo, no entanto, em atenção o facto de existir um limite de incorporação a partir da qual as descontinuidades predominam e desfavorecem as resistências. Estas descontinuidades podem ser provocadas pelo tamanho das partículas de polímero (quanto maior forem maior a probabilidade de haver descontinuidade da matriz, sendo aconselháveis tamanhos de partícula entre 1 – 5 μm), tipo e quantidade de tensioativo e anti-espumas, e estabilidade química, física e térmica.^[93]

As condições de cura também podem influenciar as resistências e outras propriedades dos sistemas cimentícios modificados com látex. As condições de cura ideais são uma cura húmida durante os primeiros dias e uma cura a seco nos restantes, isto porque durante a cura húmida favorece-se a hidratação do cimento e depois ocorre a formação do filme proporcionada pela secagem o que contribui para uma maior coesão da co-matriz e entre esta e os agregados, facto comprovado pelos resultados obtidos na Figura 31.^[93, 95, 96]

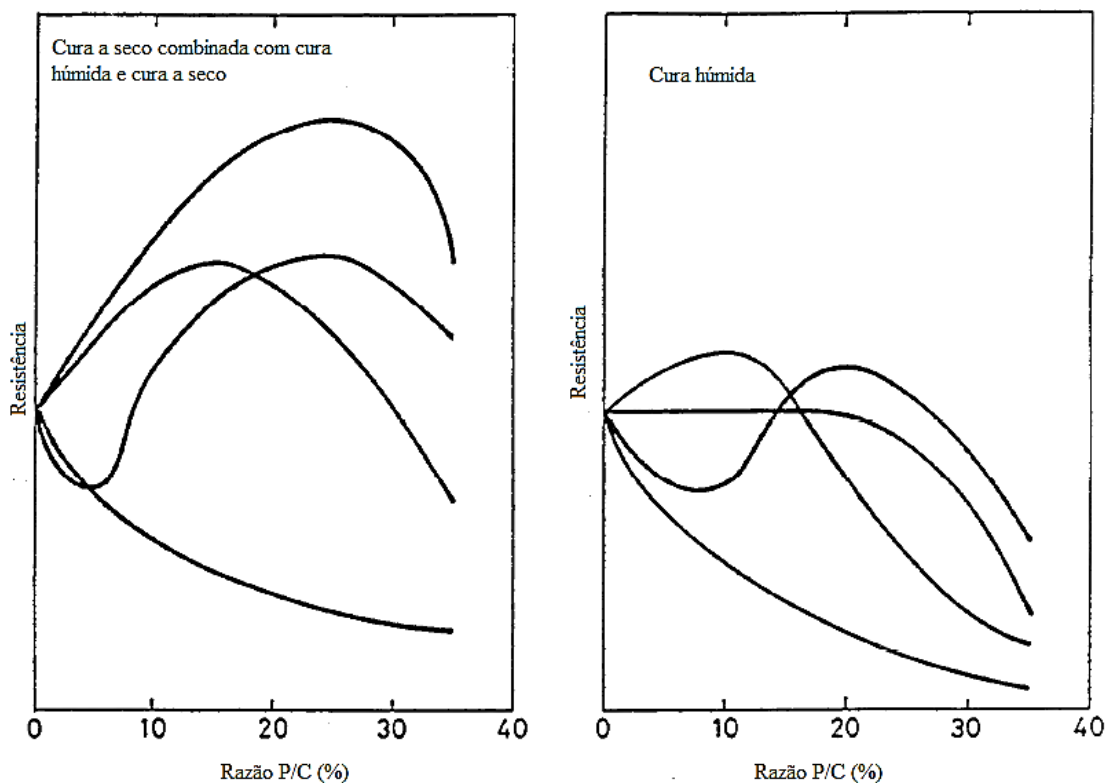


Figura 31 – Influência da cura nas resistências dos sistemas modificados por látex (Adaptado de [93])

Os polímeros apresentam um baixo módulo de elasticidade pelo que tendem a conferir às argamassas e betões uma elevada elasticidade, reduzindo o módulo de deformação. Este efeito é fortemente influenciado com a razão P/C e também com o tipo de látex usado. [92]

Os látex conferem, em geral, uma excelente adesão a vários tipos de substratos, facto explicado pelas propriedades adesivas características dos polímeros. [91]

A retração é um fator importante para dimensionamento de estruturas de betão, pelo que esta tem que ser a menor possível [91]. Assim, verifica-se que com modificação por látex a retração estabiliza aos 28 dias quando submetida a cura seca. A retração aos 28 dias tende a diminuir com o aumento da razão P/C; no entanto, esta é uma propriedade que depende do tipo de polímero usado. Os polímeros termoplásticos tendem a aumentar a retração, enquanto os elastómeros a podem reduzir quando empregados em razões P/C suficientemente grandes. [95]

A permeabilidade à água é reduzida devido ao efeito selante e de preenchimento dos poros causado pelos filmes de látex (Figura 32).

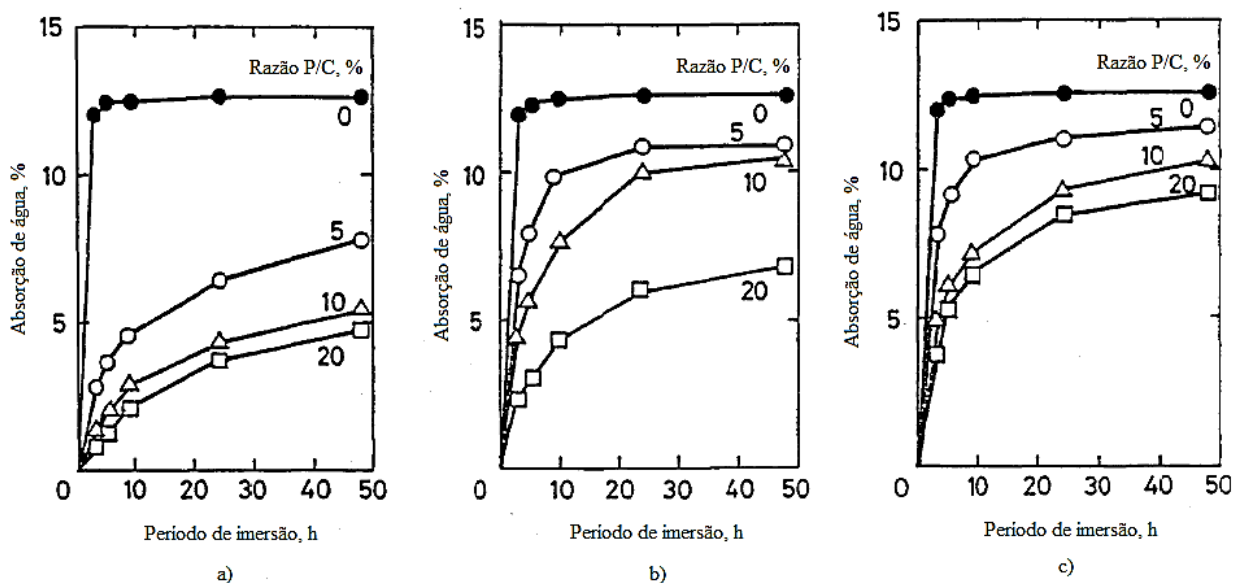


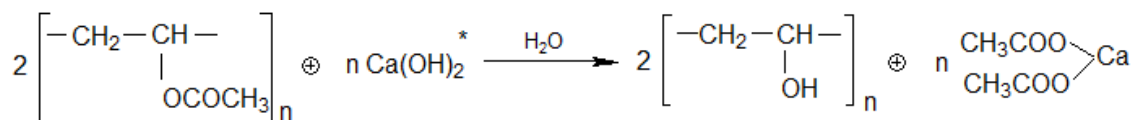
Figura 32 – Influência da razão P/C e tipo de polímero usado na absorção de água (Adaptado de [93])

(a – Modificação com SBR; b – Modificação com PAE; c – Modificação com EVA)

Esta redução da permeabilidade contribui para o aumento da resistência a ataques químicos [91, 95]. A impermeabilidade à água contribui ainda para uma maior resistência à penetração de cloretos e à carbonatação, diminuindo assim a corrosão de armaduras usadas nas estruturas de betão armado [96]. Além disto, o efeito selante provocado pelos látex resulta também numa maior resistência aos ciclos de gelo-degelo⁶ [95]. Estes fatores contribuem para uma excelente permeabilidade e durabilidade das argamassas e betões modificadas com látex.

No entanto, nem todos os polímeros apresentam boas características de permeabilidade e durabilidade. As argamassas e betões modificados com PVAc apresentam uma menor resistência à carbonatação, a ciclos gelo-degelo e maior permeabilidade. Este facto pode dever-se a fatores como o efeito negativo do elevado tamanho das suas partículas (quando comparadas com outros látex), ou também à hidrólise do grupo acetato de vinilo em condições de alta alcalinidade e humidade (Figura 33). [90, 98]

⁶ Gelo-Degelo – Caracterização efetuada com base num ensaio em que o betão é sujeitos a ciclos de congelação e descongelação.



* Formado pela hidratação do cimento

Figura 33 – Hidrólise parcial do acetato de vinilo ^[90]

A resistência química encontra-se relacionada tanto com a razão P/C como com a natureza dos polímeros adicionados e dos químicos. A maioria das argamassas e betões modificados por látex não apresentam resistência a ácidos orgânicos ou inorgânicos e a sulfatos, mas resistem aos álcalis e vários sais. A sua resistência a óleos e gorduras é considerada boa, já a resistência a solventes orgânicos é bastante inferior. ^[90]

Atualmente, os látex são utilizados como aditivos para alguns materiais cimentícios como pisos e pavimentos, impermeabilizantes, revestimentos decorativos, restauro de estruturas, revestimentos anti-corrosivos e de coberturas, e para elementos pré-moldados. ^[91, 99]

3.3.1.2. DISPERSÕES EM PÓ

As dispersões em pó são polímeros que ao entrarem em contacto com a água, sob agitação, facilmente se dispersam ou emulsificam formando partículas de látex com 1 – 10 µm de tamanho. ^[91, 93]

São produzidas por duas etapas, a primeira consiste na produção de látex por polimerização em emulsão, seguida de uma secagem usando técnicas de “*spray-dried*” ^[97]. Assim, obtemos pós poliméricos a que são adicionados bactericidas e agentes anti-espumas. São também adicionados, normalmente, durante ou após a secagem, argilas, sílicas ou carbonato de cálcio por forma a evitar a formação de aglomerados durante a armazenagem. ^[91, 93]

Os pós poliméricos redispersíveis são classificados de acordo com o apresentado na Figura 27 e apresentam tipicamente as propriedades constantes da Tabela 16.

Tabela 16 – Propriedades típicas dos pós redispersíveis ^[93]

	Tipo de polímero redispersível			
	VA/VeoVa	EVA	PAE	SBR
Aparência	Pó branco	Pó branco	Pó branco	Pó branco
Tamanho de partículas (μm)	10 – 250	70	45 - 75	5 – 50
Massa volúmica (g/cm^3)	0,54 – 0,64	0,40	0,31 – 0,61	0,40
pH (redispersos, 50% sólidos)	4	5 - 6	10 -12	7 – 8

As propriedades apresentadas na Tabela 16 são referentes aos tipos de polímeros redispersíveis mais usados. Na generalidade, apresentam uma tonalidade clara, massa volúmica entre 0,3 e 0,6 g/cm^3 e um pH entre neutro e básico.

Como estes polímeros têm por base látex o processo de modificação das argamassas e betões, a partir da redispersão, é igual ao apresentado anteriormente.

As propriedades dos sistemas cimentícios modificados por pós redispersíveis, quando comparadas com as exibidas por argamassas e betões de cimento Portland, são melhoradas principalmente no que diz respeito a resistências mecânicas e de adesão. As propriedades dependem da razão P/C usada e melhoram com o aumento desta. Comparativamente às argamassas e betões modificados por látex algumas propriedades tendem a ser inferiores, facto explicado pela qualidade do filme formado. ^[90]

Com os avanços científicos e melhorias técnicas na produção dos pós poliméricos, Ohama ^[100] considera que a formação do filme e as propriedades conferidas às argamassas e betões modificados por polímeros redispersíveis se tornam muito próximas às conferidas por modificação com látex. No entanto, Afridi ^[101] observa uma fraca coalescência dos pós poliméricos, o que se traduz num filme com qualidade inferior, quando comparados com látex. Contudo, para razões P/C acima de 10 %, a diferença é menos significativa (Figura 34).

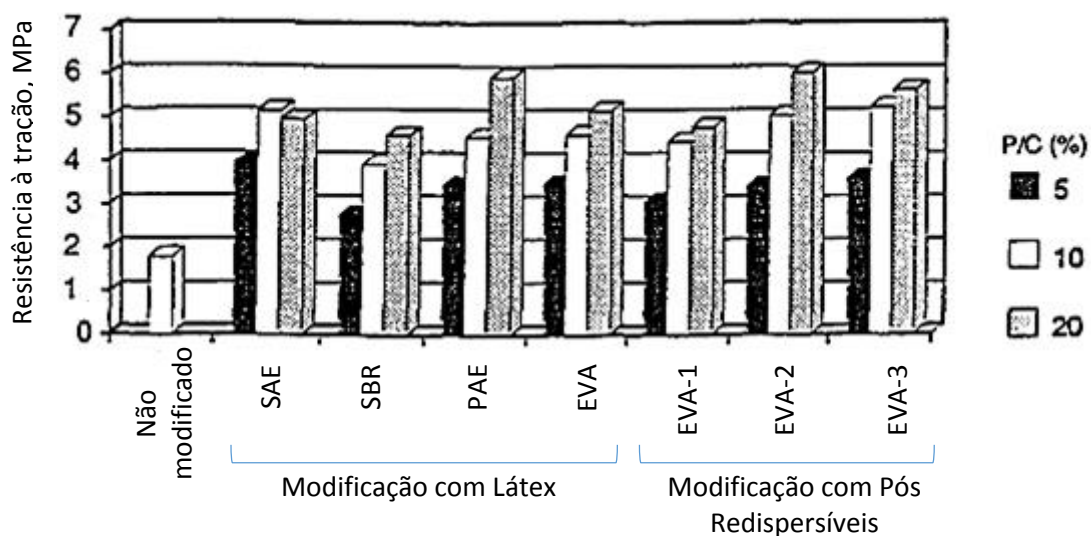


Figura 34 – Comparação da resistência à tração em sistemas modificados por látex e por pós redispersíveis
(Adaptado de [92])

A Figura 34 demonstra a constatação feita por Afridi^[101], pois comparando o látex EVA com os pós redispersíveis EVA-1 a 3⁷ verifica-se que o látex apresenta uma maior resistência à tração, mas esta torna-se menos significativa com o aumento da razão P/C.

A principal vantagem apresentada por estes polímeros em pó advém do facto de poderem ser misturados ao cimento e agregados a seco, sendo por isso facilmente adicionados a argamassas industriais. Como desvantagens é apontado o custo mais elevado, devido ao facto de apresentar mais uma etapa processual, a secagem.^[97]

3.3.1.3. POLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA

Os polímeros solúveis em água são adicionados sob a forma de pós ou soluções aquosas às argamassas e betões durante a mistura. Os mais comuns são os anteriormente apresentados na Figura 27. São usados em pequena quantidade (normalmente rondam os 3% de razão P/C) e atuam diretamente sobre a trabalhabilidade, aumentando-a.^[93]

⁷ EVA – Surfactante estabilizado, Tg = 0 °C;

EVA-1 – Álcool polivinílico estabilizado, Tg = -8 °C;

EVA-2 – Álcool polivinílico estabilizado, Tg = 16 °C;

EVA-3 – Sistema de estabilização proprietário, Tg = 16 °C.

Os Polímeros na Indústria Cimenteira

As melhorias provocadas pela adição de polímeros solúveis em água na trabalhabilidade são comprovadas mesmo para muito baixas razões P/C (Tabela 17). A consistência de um sistema modificado com estes polímeros é notavelmente melhorada, reduzindo a razão A/C, devido ao efeito plastificante e incorporador de ar destes polímeros.

[92]

Tabela 17 – Propriedades das argamassas e pastas modificadas por metilcelulose ^[93]

	Razão P/C (%)	Razão A/C (%)	Retenção de água (%)	Resistência à tração (MPa)	Adesão (MPa)	Absorção de água (%)	
Pasta	0,0	56,0	84,2	2,49	0,24	8,2	
	0,1	30,9	92,5	3,22	1,59	4,6	
	0,2	31,2	96,4	3,15	1,97	4,8	
	0,5	33,5	97,5	3,76	3,16	4,8	
	1,0	38,0	99,1	3,44	2,26	6,1	
Argamassa	Cimento : Areia 1:2	0,0	56,0	84,2	2,49	0,24	8,2
		0,2	76,2	96,3	2,08	0,64	12,1
		1,0	74,2	99,9	1,76	0,81	14,5
	Cimento : Areia 1:3	0,0	85,0	73,2	1,40	0,16	10,9
		0,2	79,8	82,5	1,22	0,63	13,2
		0,5	80,8	93,1	1,10	0,65	12,8
		1,0	90,3	97,4	1,11	0,81	14,3

Da análise da Tabela 17 verifica-se que os sistemas modificados apresentam uma maior retenção de água, que aumenta com o incremento da razão P/C. Este facto contribui também para uma melhor trabalhabilidade mas acima de tudo para a prevenção do fenómeno de “*dry-out*” e uma maior adesão a substratos porosos. ^[93]

As resistências mecânicas (Tabela 17 e 18) tendem, normalmente a diminuir com a adição destes compostos, contrariamente ao que acontece quando os agentes modificadores são látex ou resinas. ^[92, 93]

Os Polímeros na Indústria Cimenteira

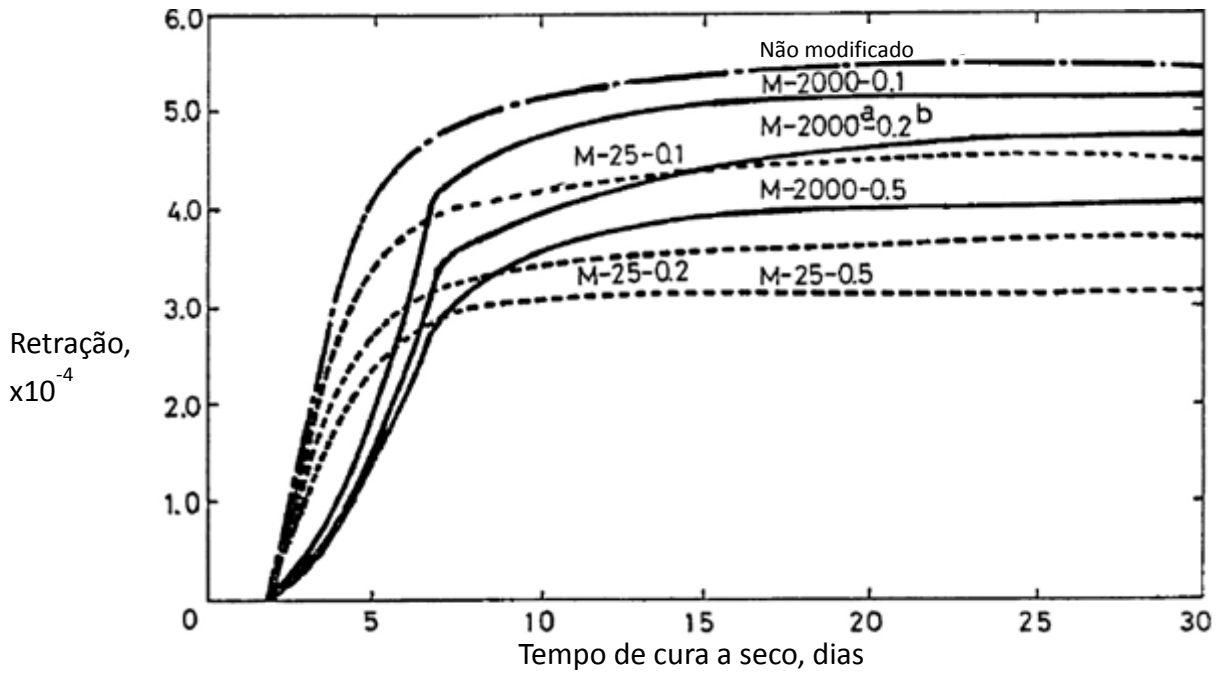
Tabela 18 – Resistências à flexão e compressão de sistemas modificados com polímeros solúveis em água ^[92]

Tipo de polímero	Razão P/C (%)	Resistência à flexão (MPa)			Resistência à compressão (MPa)		
		3 dias	7 dias	28 dias	3 dias	7 dias	28 dias
Não modificado	0,0	2,64	4,30	6,82	11,0	21,9	40,0
Hidroxi-etil celulose	0,39	1,34	3,18	4,99	4,1	12,7	24,7
POVAL (A)	0,39	2,26	3,28	4,76	7,7	12,6	21,9
POVAL (B)	1,12	1,68	2,74	3,88	5,0	9,7	18,1
Poliacrilamida	0,46	2,19	3,61	6,11	7,8	16,7	31,4
Óxido de polietileno	0,06	2,70	4,18	6,16	10,1	18,5	31,4

Razão A/C: 65 %; 1 cimento: 2 areia

Relativamente à absorção de água verifica-se um aumento quando usado metilcelulose como agente modificador. Em contrapartida, a permeabilidade à água diminui com o aumento da razão P/C. Isto deve-se ao facto de haver uma maior colmatação dos poros capilares provocada pelo inchaço proporcionado pela absorção de água. ^[92]

A retração apresentada pelos sistemas modificados por polímeros solúveis em água é maior que nos sistemas não modificados, exceto quando o agente modificador é a metilcelulose (Figura 35).



^a Viscosidade (cP) de uma solução 2 % metil celulose a 20 °C

^b Razão Polímero/Cimento, %

Figura 35 – Retração vs. tempo de cura a seco de sistemas modificados com metilcelulose ^[93]

Na Figura 35 verifica-se que, como referido anteriormente, a retração dos sistemas modificados com metilcelulose é menor relativamente aos não modificados, e que torna-se menor com o aumento da razão P/C, isto é com o aumento de incorporação de metilcelulose ^[93]. Verifica-se ainda que para a mesma incorporação a retração é menor para uma menor viscosidade.

O tempo de presa é afetado pela adição de polímeros solúveis em água, sendo normalmente retardado. Este atraso será dependente do tipo de polímero usado bem como da razão P/C. ^[93]

3.3.1.4. RESINAS

As resinas usadas para modificar sistemas cimentícios são polímeros endurecíveis normalmente de base epóxido, poliéster ou poliuretano, com baixo peso molecular e líquidos. São adicionadas ao betão e argamassas durante a mistura. ^[90]

Resinas epóxido

A maioria das resinas epóxidas é sintetizada pela reação de uma molécula de bisfenol com duas moléculas de epícloridrina, ficando com dois grupos funcionais, um epóxido e um hidroxilo. Estas reagem com agentes de cura (endurecedores), como as aminas e poliamidas, formando polímeros termoendurecíveis reticulados (Figura 36).

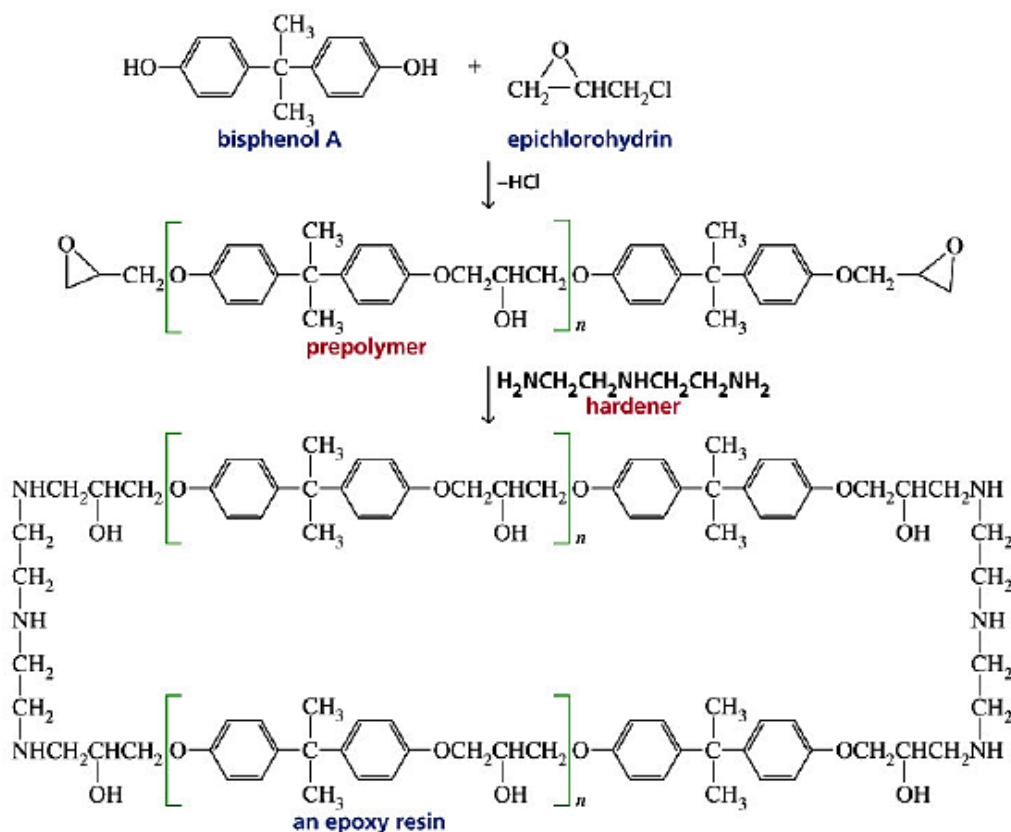


Figura 36 – Síntese de uma resina epóxida ^[102]

Assim, estas resinas são comercializadas em duas partes, uma é a resina epóxido e a outra o agente de cura (normalmente uma amina). De modo a promover uma boa dispersão da resina nos sistemas cimentícios e evitar a incorporação excessiva de ar fazem parte da formulação das resinas tensoativos e agentes anti-espumas, respetivamente. ^[92]

As resinas epóxidas são adicionadas às argamassas e betões durante a mistura, sendo recomendada a adição da resina e endurecedor com a água, podendo ainda ser mais eficaz quando adicionada após a primeira parte da água introduzida. A pré-mistura de resina e

Os Polímeros na Indústria Cimenteira

endurecedor pode também ser adicionada ao betão fresco no camião-betoneira. São usadas tipicamente razões de incorporação de 15 a 20%.^[93]

O endurecimento da resina ocorre em simultâneo com a hidratação do cimento, formando uma estrutura reticular com resina e cimento hidratado entrelaçados (Figura 37). A matriz formada estabelece uma forte ligação com os agregados.^[93]

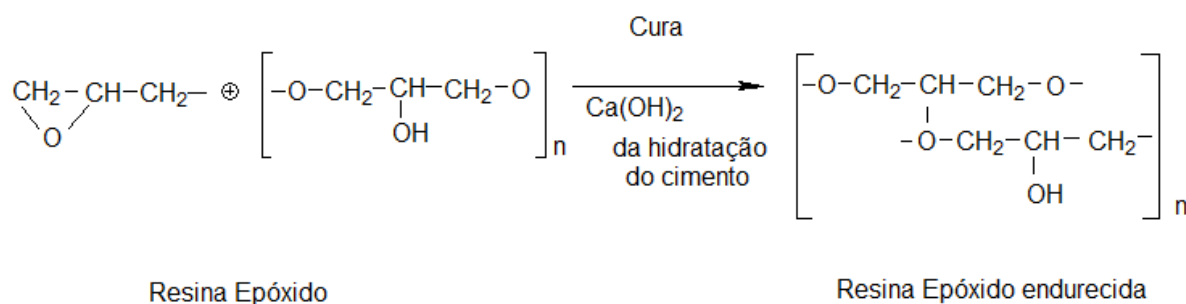


Figura 37 – Endurecimento de uma resina epóxido na presença de hidróxido de cálcio^[93]

A estrutura interna é semelhante à formada pela modificação com látex, o que significa que os sistemas modificados com resinas epóxidas apresentam elevadas resistências mecânicas e de adesão, baixa permeabilidade, boa resistência à água e boa resistência química. A Tabela 19 compara as propriedades dos sistemas modificados com resinas epóxidas e não modificados.^[91]

Tabela 19 – Comparação das propriedades de betão modificado por resinas epóxico vs. não modificado ^[91]

Propriedades	Betão modificado por resinas epóxico	Betão não modificado
Resistência tração (MPa)	5,65 (5,03) ^a	3,03 (3,17) ^a
Resistência flexão (MPa)	11,3 (11,2) ^a	5,86 (5,93) ^a
Resistência compressão (MPa)	51,9 (48,2) ^a	37,9 (42,1) ^a
Módulo elasticidade (GPa)	18,6	21,4
Retração (%)	0,03	----
Resistência gelo-degelo	Nenhum efeito em 50 ciclos	Ataque pronunciado em 20 ciclos
Resistência ao desgaste	7700	2400
Resistência química		
Água, 5% NaOH ou detergente	Penetração Gradual	Penetração Rápida
15% HCl, 10% ácido cítrico, 25% CH ₃ COOH	Ligeira efervescência	Rápida desintegração

a – após 28 dias de imersão em água

A análise da Tabela 19 demonstra que a modificação com resinas epóxicas conduz a uma melhoria significativa das propriedades químicas e mecânicas dos betões.

A maior vantagem destes sistemas é o facto de poder ser realizada uma cura húmida, como acontece com os betões e argamassas convencionais. ^[93]

Resinas de base poliéster

As resinas de base poliéster são produzidas por policondensação de ácidos policarboxílicos com álcoois. São incorporados no cimento no momento da amassadura juntamente com a água e agregados em dosagens de P/C que rondam os 30 %. A formação do filme polimérico ocorre em simultâneo com a hidratação do cimento. ^[93]

Os betões e argamassas modificados por resinas de base poliéster apresentam resistências mais elevadas, boa adesão e durabilidade, boa resistência química, térmica, à água e à abrasão, comparativamente com as características dos sistemas modificados por látex. ^[92]

Resinas de base Poliuretana

As poliuretanas usadas para modificar os sistemas cimentícios são compostas por três componentes, um catalisador, polioli e poliisocianato. Estes três componentes são misturados separadamente. O catalisador é misturado com a areia e o cimento, seguidamente é adicionado o polioli e só depois o poliisocianato. [93]

A Tabela 20 apresenta as propriedades apresentadas pelos sistemas modificados por poliuretanas vs. os não modificados. [92]

Tabela 20 – Comparação das propriedades de betão modificado por resinas base poliuretana vs. não modificado [92]

Propriedades	Betão modificado por resinas de base poliuretana	Betão não modificado
Resistência flexão (MPa)	17,1 (20,1) ^a	4,3 (4,6) ^a
Resistência compressão (MPa)	37,4 (40,4) ^a	15,4 (24,2) ^a
Resistência tração (MPa)	7,4	1,9
Módulo elasticidade (GPa)	5,15	32,1
Retração, x 10 ⁴ (91 dias)	8,92	12,5
Absorção água relativa	0,03	1,00
Permeabilidade relativa	0,01	1,00
Adesão em flexão	53	28

a – cura em água

A principal vantagem desta modificação é um melhor desenvolvimento de resistências mecânicas a baixas temperaturas ou sob chuva, boa aderência a substratos húmidos e impermeabilidade.

3.3.1.5. MONÓMEROS

O princípio de modificação dos sistemas cimentícios por monómeros é semelhante ao das resinas, exceto que envolve a adição de monómeros em vez de resinas. Os monómeros são adicionados a cimento, agregados e água durante a mistura, seguido de tratamento termo-catalítico ou polimerização por radiação. A polimerização ocorre durante e/ou após a hidratação do cimento, convertendo um sistema modificado por monómeros num modificado por polímeros. [93]

Verifica-se que os ganhos provocados pela adição dos monómeros são reduzidos, facto que pode ser explicado por possível interferência dos monómeros na hidratação do cimento. Assim, atualmente estes sistemas modificados não são usados a nível comercial. [92]

3.3.1.6. OUTROS POLÍMEROS MODIFICADORES DE MATRIZES CIMENTÍCIAS

Existem outros tipos de polímeros que podem ser adicionados ao cimento, não para substituir parcialmente a matriz cimentícia mas para alterar as suas características. Um exemplo desses polímeros são as fibras poliméricas utilizadas no betão reforçado com fibras.

As fibras metálicas têm problemas de durabilidade, em muito devidos à corrosão. As fibras à base de polímeros têm a mesma função que as de aço, com a vantagem de não apresentarem problemas de corrosão e também aquando do uso de betão projetado conseguem ter menos problemas de entupimentos. Apesar das vantagens apresentadas, quando comparadas com as fibras de aço possuem uma menor resistência à tração (Tabela 21). [103]

Tabela 21 – Fibras Poliméricas [103]

Tipo de fibras	Resistência à tração (MPa)
Polipropileno	200 – 700
Poliamida	700 – 1000
Poliéster	800 – 1300
Álcool polivinílico	800 – 1500
Poliacrilonitrilo	850 – 1000
Polietileno	400
Polietileno de elevada densidade	2585
Aço	3000

3.3.2. PLASTIFICANTES E SUPERPLASTIFICANTES

Os superplastificantes são compostos poliméricos que quando misturados a argamassas e betões, até 5 % em peso de ligante, vão atuar diretamente sobre a

trabalhabilidade, conduzindo a uma redução da quantidade de água de amassadura sem afetar a presa e o endurecimento do sistema cimentício. Os superplastificantes foram classificados como fortes redutores de água (*High-Range Water Reducers – HRWR*) com o intuito de os distinguir de outras adições químicas que também servem para reduzir a incorporação de água nos betões. Eles permitem melhorar a fluidez dos sistemas cimentícios e em alguns casos poderá existir uma redução da razão A/C até 30 %, o que implica uma redução no volume de poros e assim um aumento da resistência à compressão. [104, 105]

A NP EN 934-2:2009+A1:2012 define superplastificantes como um adjuvante que, sem modificar a consistência, permite reduzir fortemente a dosagem de água de um betão, ou que, sem modificar a dosagem de água, aumente consideravelmente o abaixamento ou espalhamento, ou ainda que produza os dois efeitos simultaneamente. A diferença entre estes e os plastificantes está no facto de os primeiros terem um efeito maior sobre a redução de água ou aumento do espalhamento. [76] Os superplastificantes podem ser utilizados de duas formas: para a mesma fluidez, o que implica uma redução na razão A/C, ou como agentes fluidificantes, o que significa que para uma razão A/C constante, a fluidez melhora (Figura 38).

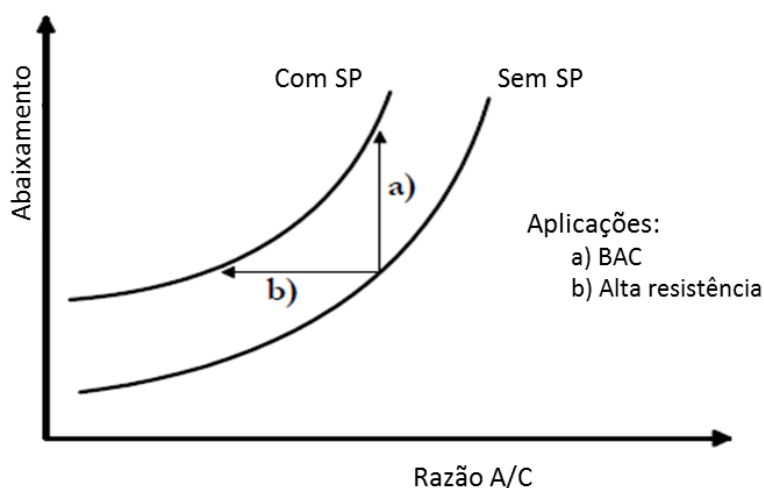


Figura 38 – Utilização de superplastificantes (Adaptado [106])

(a) Elevada fluidez com razão A/C constante leva ao auto-compactamento do betão; (b) razão A/C reduzida torna o betão mais durável (aplicação: betão de elevada resistência)

A influência da adição de superplastificantes nas propriedades dos betões depende da forma de utilização destes, destacando-se as seguintes: Quando um superplastificante é utilizado como redutor de água a uma dada trabalhabilidade, melhora as propriedades do

betão endurecido e, em particular, aumenta a resistência e a durabilidade devido à redução da porosidade capilar e da permeabilidade, ambas relacionadas com baixas razões A/C; Quando utilizados para promover a redução da água e do cimento de forma que a trabalhabilidade e a resistência do betão com superplastificante sejam as mesmas que o betão de controlo sem superplastificante. Como, neste caso, os superplastificantes atuam como redutores de água, eles têm a capacidade de reduzir o calor de hidratação; Finalmente, se os superplastificantes são adicionados sem modificar o teor de água nem de cimento, a trabalhabilidade do betão aumenta. Esta talvez seja a utilização mais importante dos superplastificantes na colocação do betão em áreas que requerem uma mistura mais fluida e trabalhável. [107]

3.3.2.1. TIPOS DE SUPERPLASTIFICANTES

Os superplastificantes pertencem a uma categoria de substâncias designadas por tensoativas (surfactantes), ou seja, possuem propriedades físico-químicas que podem modificar a tensão superficial do solvente (água). São constituídos por uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica. A extremidade hidrofílica é formada, geralmente, por grupos funcionais: carboxilato (COO^-) e sulfonato (SO_3^-). A componente hidrofóbica pode ser constituída por cadeias alifáticas ou ramificadas e/ou aromáticas (derivados benzoicos e naftalénicos), melaminas, entre outros. [10]

Em meio aquoso, os tensoativos deste tipo tendem a migrar para a superfície onde a parte hidrofóbica, apresenta grande propensão para sair para fora da água e, na superfície de separação ar-água, orientam-se de modo a afastarem-se o mais possível da água (Figura 39).

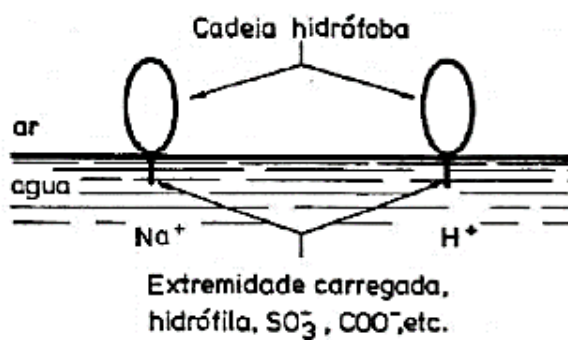


Figura 39 – Distribuição da substância tensoativa no sistema ar-água [10]

Os superplastificantes utilizados na indústria do betão são, em geral, polímeros aniônicos constituídos por uma variedade de diferentes unidades de repetição. A sua massa molar média pode variar desde os 100 até aos 100000 g/mol. ^[108]

Os superplastificantes são polieletrólitos orgânicos, os quais pertencem à categoria de dispersantes poliméricos ^[109], podendo englobar:

1. Resinas sulfonadas de:

a) melamina-formaldeído (também designados por Poli(melaminassulfonatos) – PMS);

b) naftaleno-formaldeído (também designados por Poli(naftalenossulfonatos) – PNS);

2. Lenhosulfonatos (LS);

3. Policarboxilatos (PC)

De acordo com o seu período de aparecimento no mercado, os superplastificantes podem ser organizados em três gerações. Desta forma, os lenhosulfonatos (LS) pertencem à primeira geração; os polímeros sulfonatos (PMS e PNS) constituem a segunda geração, e por fim, a terceira geração engloba os policarboxilatos (PC), também designados por superplastificantes da nova geração. ^[109, 110]

Lenhosulfonatos (LS)

Os lenhosulfonatos são macromoléculas sulfonatadas provenientes do processo de deslenhificação da madeira com vista à obtenção de pasta de papel. O processo de decomposição parcial da lenhina por hidrogenossulfito de cálcio. ($M^+HSO_3^-/2M^+SO_3^{2-}$; pH=1,5-5) é o principal fornecedor deste tipo de polímeros. ^[111,112]

Os LS são, normalmente, tratados de forma a reduzir o seu conteúdo em açúcares provenientes da degradação das hemiceluloses, para desta forma diminuir o retardamento da presa. ^[113]

Estruturalmente, os LS consistem em anéis aromáticos funcionalizados em 2/4 posições, as quais podem ser grupos alcóxido (OCH₃), grupos éter (R-O-R) ou substituintes com

Os Polímeros na Indústria Cimenteira

grupos polares ou iônicos (OH, COO⁻, SO₃⁻). Na Figura 40 estão representados alguns dos grupos funcionais responsáveis pela hidrofília e hidrofobia deste tipo de materiais. A natureza e as proporções relativas dos grupos hidrofóbicos e hidrofílicos assegurarão as propriedades tensioativas. [109, 114]

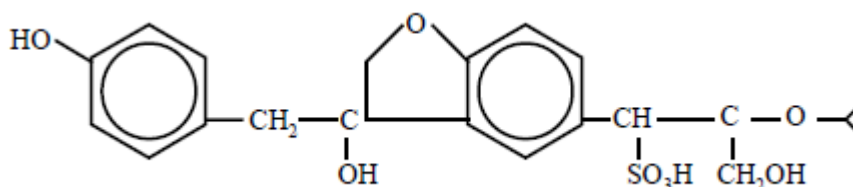


Figura 40 – Representação simplificada de um lenhossulfonato [113]

O peso molecular médio de um LS utilizado como superplastificante para cimentos encontra-se entre os 5000 e 10000g/mol. Devido ao tamanho da molécula, não se pode excluir que os lenhossulfonatos dispersem o cimento tanto por repulsão eletrostática como por impedimento estereoquímico. [115]

Polímeros Sintéticos Sulfonados (Poli(melaminassulfonatos) – PMS e Poli(naftalenossulfonatos) – PNS)

Os superplastificantes sulfonados são o grupo mais importante dos redutores de água e os mais utilizados em todos os tipos de betão. Os PNS foram os mais aceites na indústria do betão e por isso são os mais conhecidos. [109, 114]

Os PNS resultam da policondensação do naftaleno sulfonato com formaldeído enquanto os PMS resultam da policondensação da melamina com formaldeído e um subsequente passo de sulfonação. [109, 115] A Figura 41 apresenta duas unidades constituintes, uma referente aos PNS e outra referente aos PMS.

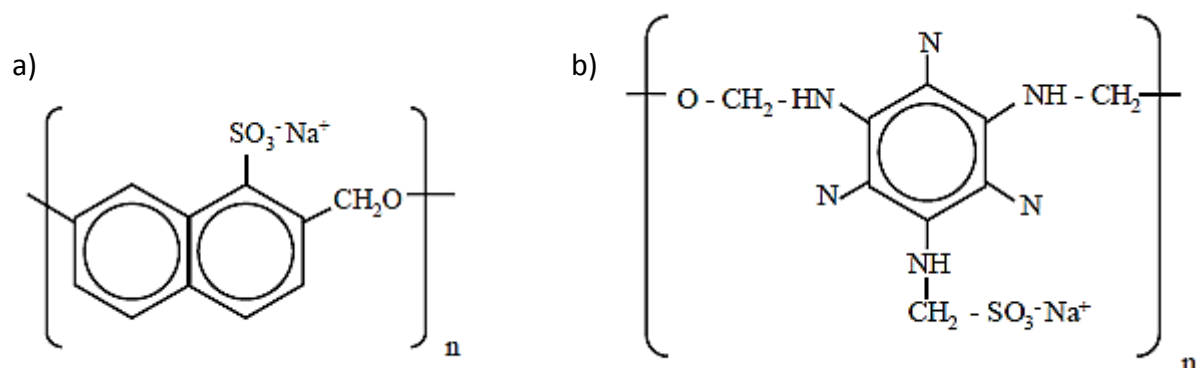


Figura 41 – a) Estrutura de um PNS b) Estrutura de um PMS ^[113]

Na condensação polimérica, a razão molar do formaldeído para o naftaleno sulfonato ou para a melamina sulfonato, é determinante para o tamanho da molécula; em teoria, uma razão 1:1 originaria um polímero infinito, contudo, um número realístico unidades de repetição para o PNS é entre 10 e 20, esperando-se algo na mesma ordem para os PMS. Assim, estes polímeros são um pouco mais pequenos que os lenhossulfonatos, com pesos moleculares de 2350 ($n=10$) a 4700 ($n=20$) g/mol para PNS e de 2800 ($n=10$) a 5700 ($n=20$) g/mol para PMS. ^[115]

Síntese de PNS

Os PNS são produzidos pela reação de condensação do ácido naftalenossulfónico com o formaldeído. A síntese dos PNS inicia-se a partir da sulfonação do naftaleno através da reação do naftaleno fundido com ácido sulfúrico concentrado a cerca de 160 °C e 0,3 bar acima da pressão atmosférica durante cerca de 3 horas (Figura 42). ^[109, 116]

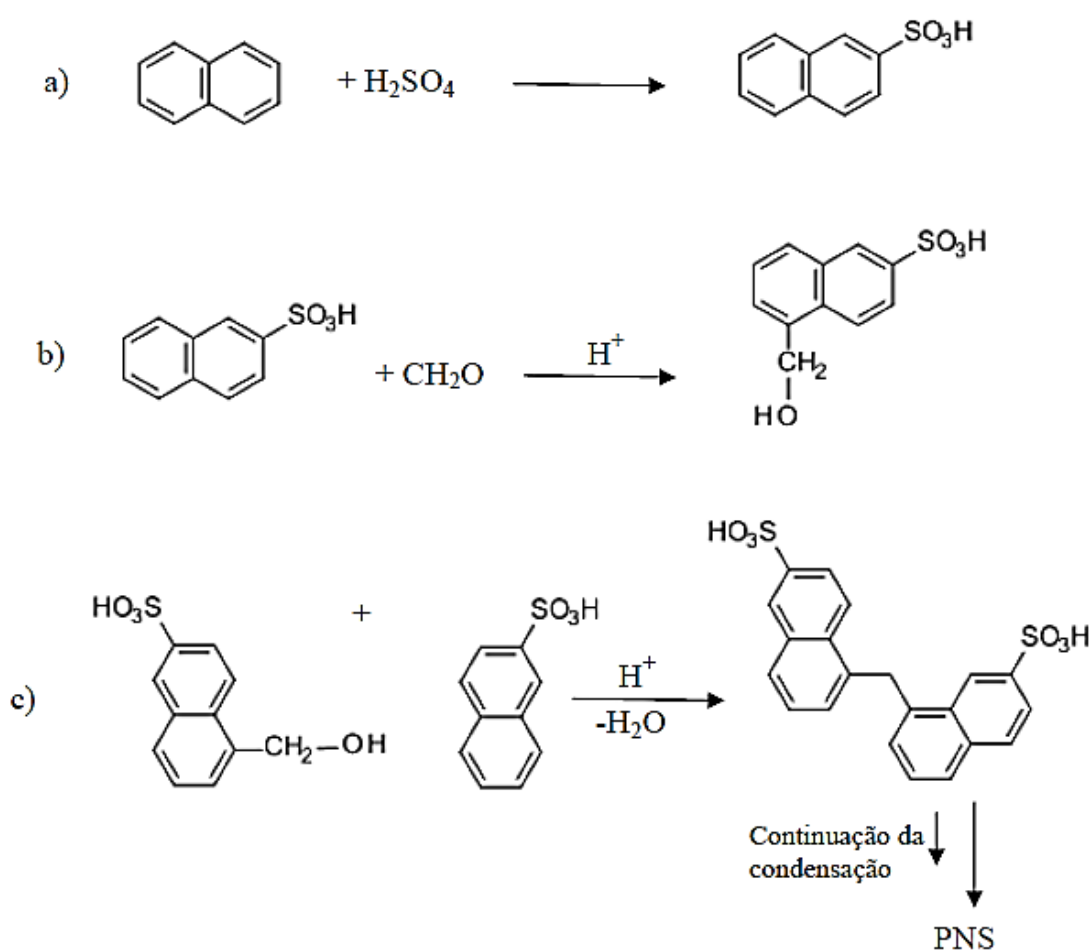


Figura 42 – Passos iniciais da condensação do ácido β -naftalenossulfônico com formaldeído, originando PNS
(Adaptado de [109])

As condições de síntese (sulfonação) são selecionadas de forma a obter ácido β -naftalenossulfônico evitando a formação de α -naftalenossulfônicos e produtos dissulfonados. O β -naftalenossulfônico reage então com o formaldeído em ácido sulfúrico concentrado e nas condições experimentais descritas anteriormente. A utilização de uma razão molar de formaldeído: naftalenossulfonato de 1:1 conduz à obtenção de um polímero linear. Após a formação do polímero ácido naftaleno sulfônico ocorre tratamento com uma base (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou outra base inorgânica ou orgânica), originando o PNS final. [109]

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

realização de uma filtração de polimento para remoção de vestígios de outros químicos (formaldeído por exemplo) e produzir uma solução homogénea de PNS. [109]

Síntese de PMS

A síntese das PMS é iniciada com a mistura de melamina, formaldeído e bissulfito de sódio, reagindo de acordo com o apresentado na Figura 43.

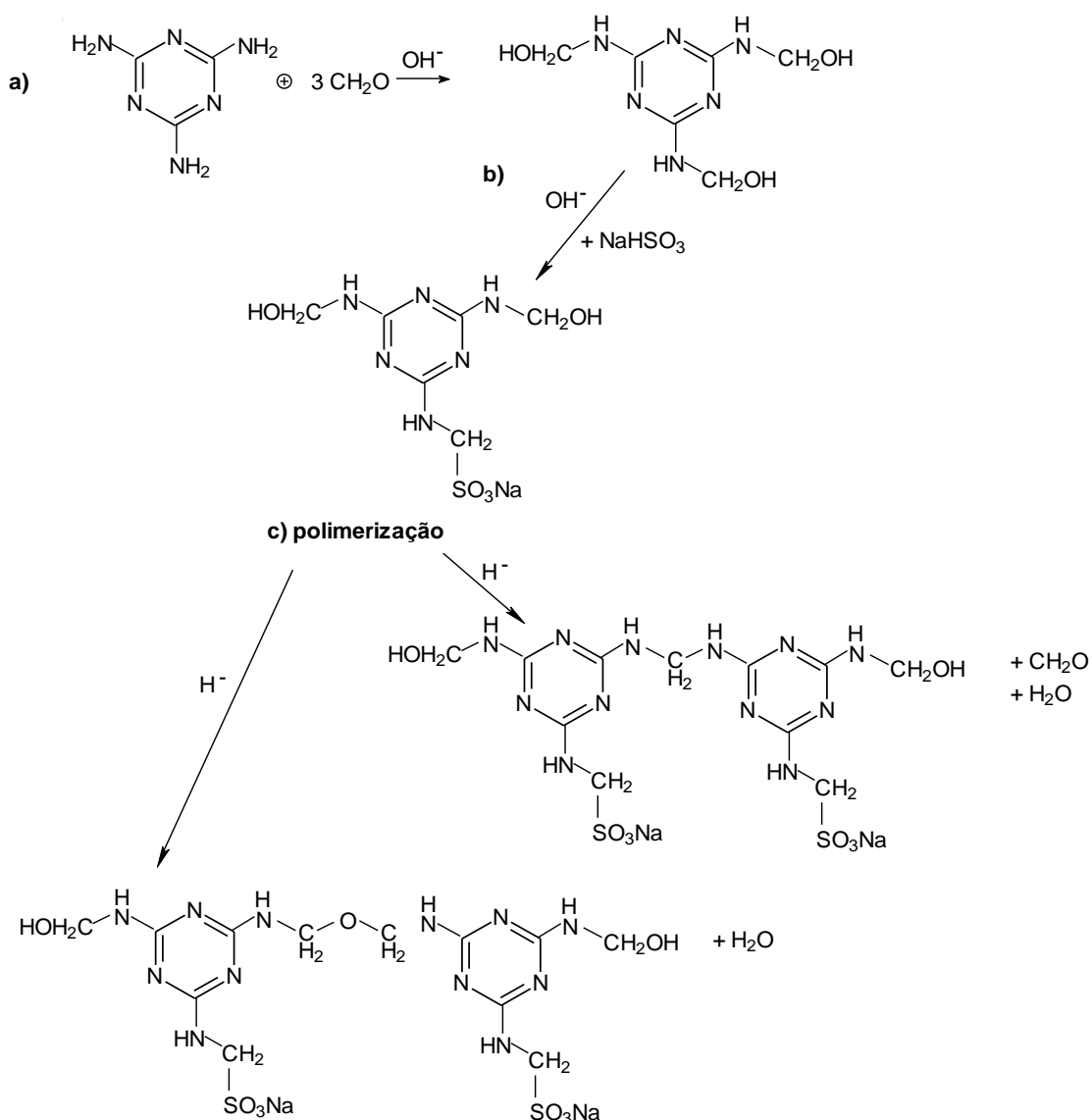


Figura 43 – Mecanismo de síntese de um PMS [109]

Numa primeira fase o formaldeído reage, em condições alcalinas, com os grupos amina da melamina formando um produto de adição contendo um ou mais grupos metilol, dependendo da razão formaldeído/melamina. Segue-se a sulfonação dos grupos metilol

formados na reação anterior com bissulfito de sódio nas mesmas condições. De seguida inicia-se a polimerização destes monómeros sulfonatos com um aquecimento suave e ligeira acidificação do meio. ^[109]

Dependendo das condições a policondensação pode envolver ligações éter ou metilo entre grupos amina vizinhos. A formação de grupos metilo ocorre a temperaturas mais elevadas e liberta formaldeído que fica livre para reagir, aumentando o grau de condensação. Quando todos os produtos requeridos estiverem formados, a polimerização é terminada através do aumento da alcalinidade do meio de reação para valores ligeiramente básicos. Para que a polimerização ocorra é necessário a realização de vários ajustes de pH, sendo por isso requerido um passo adicional de remoção de alcalis e ácidos, à semelhança do que acontece com os PNS. ^[109]

Os inúmeros grupos sulfonatos destes polímeros formam uma camada com carga eletrostática negativa à volta das partículas de cimento nas quais o polímero é absorvido. As propriedades dos PNS e PMS estão relacionadas com o processo de polimerização destes produtos. Se o grau de polimerização for baixo, o produto tende a diminuir a tensão superficial da água e a entrada de bolhas de ar, enquanto um elevado grau de polimerização implica um produto que não afeta a tensão superficial, mas que vai aumentar as propriedades dispersantes. Além do grau de polimerização, outros parâmetros que afetam a eficiência dos PNS e PMS são a natureza da base utilizada para neutralizar o ácido sulfónico, a quantidade residual de sulfatos e a presença de componentes secundários. Os principais componentes secundários dos PNS comercialmente disponíveis são LS, sais inorgânicos e trietanolamina, que atuam como aceleradores. ^[113]

Policarboxilatos (PC)

Os polímeros orgânicos com grupos carboxílicos podem também atuar como dispersantes altamente efetivos. Os policarboxilatos, como por exemplo os poliácridatos, são utilizados como agentes dispersivos nos detergentes e em vários processos industriais de base aquosa. O grupo carboxílico (COOH), sendo um ácido mais fraco que o grupo sulfónico (SO₃H), faz com que a sua ionização ocorra em menor extensão. Os policarboxilatos são complexantes

bem mais efetivos de catiões metálicos di e tri valentes do que os polímeros sulfonados, uma propriedade que pode contribuir para a sua funcionalidade. ^[109]

Desde os anos 80 que vários polímeros contendo a funcionalidade carboxilato, em particular os poliacrilatos derivados da combinação entre monómeros acrílicos com e sem substituição, têm sido propostos como superplastificantes de betão. A estrutura molecular destes poliacrilatos incorporando diversas unidades acrílicas encontra-se ilustrada na Figura 44. Os grupos R_1 são H ou CH_3 , R_2 é a cadeia lateral de um poliéter (ex: óxido de polietileno) e o X um grupo polar (ex: CN) ou iónico (ex: SO_3^-). ^[109]

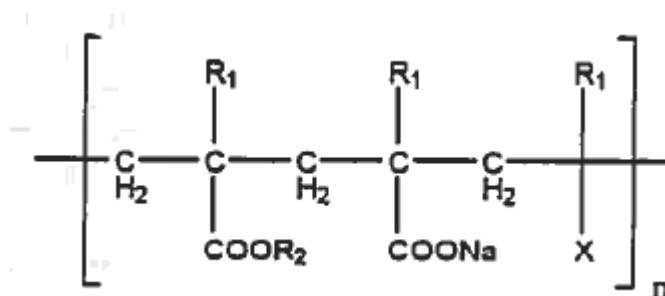
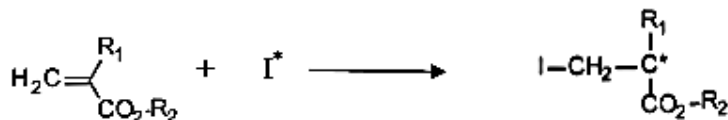


Figura 44 – Estrutura molecular de um PC ^[109]

Síntese de Poliacrilatos (PA)

Os poliacrilatos são sintetizados a partir de monómeros acrílicos através de uma polimerização de adição radicalar. Nos copolímeros, são utilizados dois ou mais tipos de unidades monoméricas como matérias primas, por exemplo o ácido acrílico ($CH_2=CH-COOH$), ou ácidos metacrílicos ($CH_2=C(CH_3)-COOH$) e ésteres derivados destes monómeros acrílicos. Na Figura 45 é apresentada a síntese de um poliacrilato (PA). ^[109]



Os Polímeros na Indústria Cimenteira

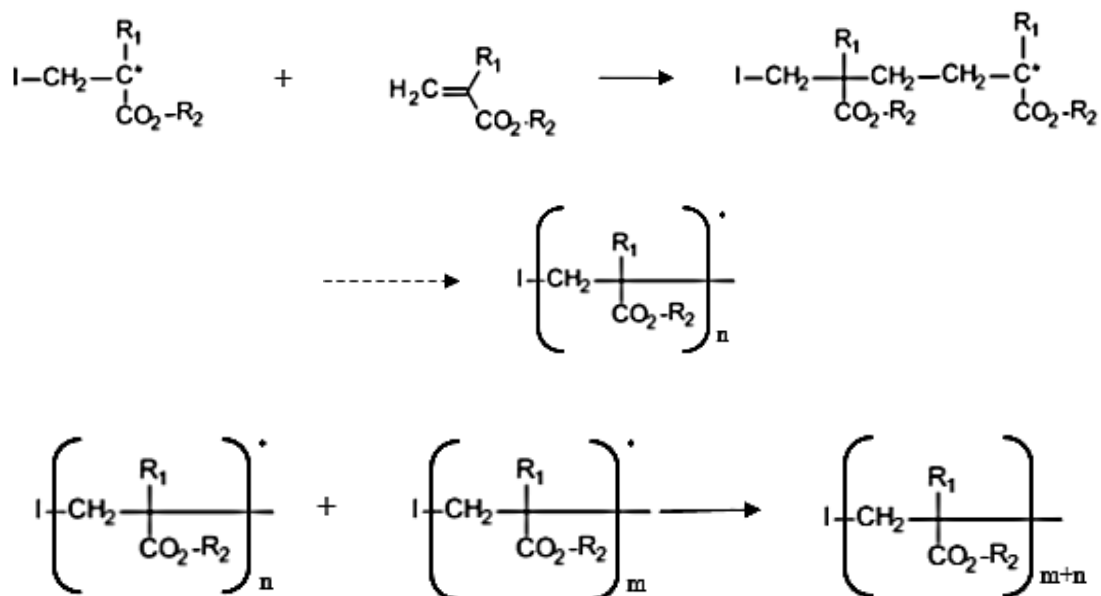


Figura 45 – Síntese de um poliacrilato ^[109]

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

Esta reação em cadeia propaga-se até à extinção das espécies radicalares livres ou por transferência de cadeia. A concentração de iniciadores determina o peso molecular médio do produto final. ^[109]

Este tipo de polimerização ocorre aleatoriamente entre os vários monómeros presentes na mistura reacional. Assim, se dois ou mais tipos de monómeros acrílicos (A, B) reagem simultaneamente, o copolímero resultante irá exibir uma sequência ocasional, por exemplo, AABABBAB, etc., a não ser que se verifiquem interações específicas que obriguem a uma sequência regular (ABAB, etc.). ^[109]

Os poliacrilatos podem ser sintetizados em solventes orgânicos ou em emulsões aquosas, dependendo do tipo de polímero desejado. ^[109]

Os grupos funcionais dos PA são ácidos fracos comparados com os dos PNS, e o grau de polimerização nos poliacrilatos relativamente aos PNS é bastante superior. ^[108]

3.3.2.2. MECANISMO DE ATUAÇÃO

A principal ação de um superplastificante relaciona-se com a dispersão das partículas finas da mistura, nomeadamente de cimento e de adições, de forma a melhorar a fluidez da pasta. [109]

O efeito de dispersão foi atribuído ao desenvolvimento de cargas eletrostáticas negativas nas partículas de cimento. As forças eletrostáticas atrativas, que existem entre as partículas de cimento e que causam aglomeração, deverão ser neutralizadas pela adsorção de polímeros aniônicos, assim como os PNS ou PMS, através da presença de grupos SO_3^- à superfície das partículas de cimento. A dispersão das partículas de cimento deverá estar relacionada com a repulsão eletrostática provocada pelos grupos com carga negativa (SO_3^-) situados na cadeia polimérica (Figura 46). O efeito deste fenómeno é o aumento da fluidez e a consequente redução da carência de água na amassadura. [107]

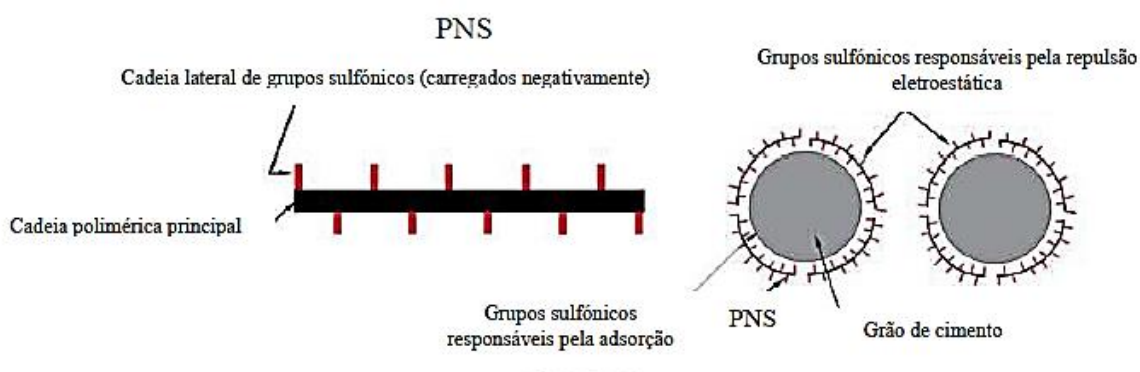


Figura 46 – Representação de um PNS e o efeito de repulsão na dispersão dos grãos de cimento [107]

Os PC também atuam por repulsão eletrostática, mas não é esse o seu principal mecanismo de ação. O mecanismo de dispersão dos PC deverá estar mais relacionado com um efeito estérico (produzido pela presença de longas cadeias laterais neutras) do que pela presença de grupos aniônicos carregados negativamente (COO^-), os quais são responsáveis pela adsorção dos polímeros na superfície das partículas de cimento (Figura 47). Por outras palavras, as cadeias do polímero à superfície do cimento irão impedir que as partículas de cimento floculem e se aglutinem em grandes e irregulares aglomerados, devido ao

impedimento estereoquímico causado pelas cadeias laterais dos PC que criam uma capa de adsorção de grande volume que impede a aproximação das partículas de cimento. [107]

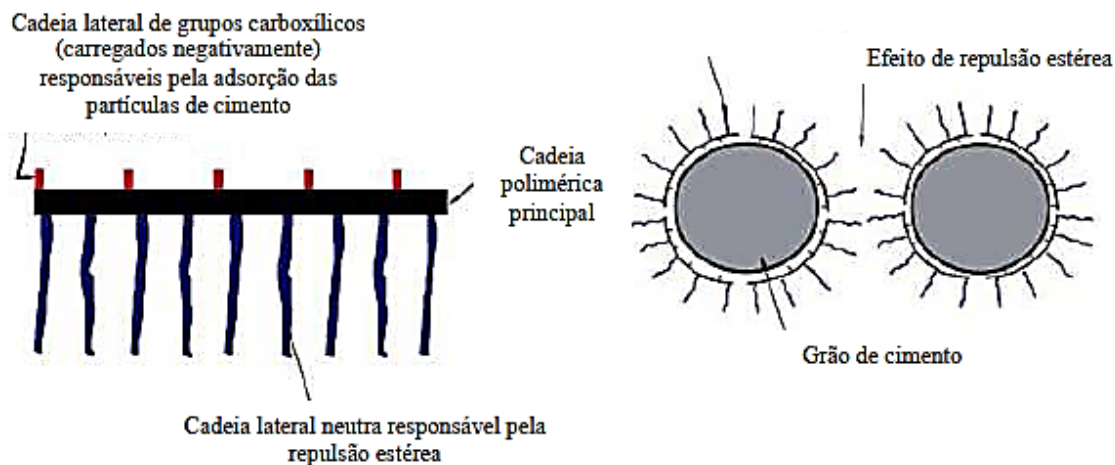


Figura 47 – Representação de um PC e o seu impedimento estereoquímico na dispersão dos grãos de cimento

[107]

3.4. POLÍMEROS MODIFICADORES DE SUPERFÍCIE / IMPERMEABILIZANTES

Estes polímeros aplicam-se a betões e argamassas no estado endurecido, resultando na impregnação destes com sistemas monoméricos de baixa viscosidade, que polimerizam “*in situ*”. [90, 117]

A impregnação com polímeros tem como finalidade principal a redução da porosidade e da permeabilidade, e como consequência obtém-se também uma melhor resistência. [118]

A eficácia da impregnação, profundidade e percentagem de poros colmatados, depende essencialmente da estrutura dos poros, viscosidade e volatilidade do monómero e técnica de impregnação. Os impregnantes monoméricos normalmente usados são os monómeros vinílicos, como metacrilato de metilo e estireno com as propriedades indicadas na Tabela 22. [90, 94]

Tabela 22 – Características dos impregnantes poliméricos ^[90]

Propriedades	Tipo de monómero	
	Metacrilato de metilo	Estireno
Monómero		
Viscosidade (20 °C, cP)	0,58	0,76
Massa volúmica (20 °C)	0,94	0,91
Pressão de vapor (20 °C, mmHg)	35	2,9
Ponto ebulição (760mmHg, °C)	100,8	145,2
Solubilidade em água (20 °C, %)	1,35	0,029
Polímero		
Massa volúmica (20 °C)	1,18-1,19	1,03-1,05
Temperatura transição vítrea (°C)	100-105	80-93
Temperatura de decomposição (°C)	260	250
Absorção de água (%)	0,3-0,4	0,03-0,05
Resistência à compressão (MPa)	75,5-127,5	79,4-107,9
Resistência à flexão (MPa)	82,4-117,7	53,9-96,1
Módulo de elasticidade (GPa)	2,45-3,43	2,45-3,43

O seu processo de fabrico pode dividir-se em duas etapas principais, a produção do betão/argamassa e a impregnação monomérica.

A primeira etapa consiste na produção de um betão ou argamassa de cimento Portland, este é curado e só depois disso é então aplicado o impregnante monomérico (2ª etapa). ^[90]

Existem duas técnicas de impregnação, a total e a parcial. A Tabela 23 apresenta resumidamente como se processa cada uma das técnicas. ^[94, 118]

Tabela 23 – Execução de cada um dos tipos de impregnação

Impregnação Total	Impregnação Parcial
Secagem do betão	Limpeza da superfície
Extração do ar em câmara de vácuo	Aplicação de uma camada de areia em toda a superfície
Introdução do monómero sob vácuo, e aplicação de pressão ao sistema de imersão	Secagem da superfície (6 – 8 h)
Remoção do monómero excedente e imersão em água à pressão atmosférica	Aplicação do sistema monomérico
Polimerização <i>in situ</i> por aquecimento da água ou por radiações ultra-violeta	4 – 6 h de embebição
Remoção da peça e secagem	Polimerização por ação do calor (65 – 90 °C durante 2 – 4 h)

A impregnação total é uma tecnologia que está a cair em desuso devido aos elevados custos que lhe estão associados. A impregnação parcial é uma técnica mais simples com a vantagem de poder ser realizada em obra, no entanto, tem como grande limitação o período de embebição, pois a profundidade de impregnação está fortemente dependente deste. ^[94]

O betão e argamassa impregnado com polímeros apresenta uma microestrutura em que a matriz de cimento hidratado, agregados e fase polimérica estão interpenetrados, o que resulta na melhoria da ligação pasta cimentícia – agregados. ^[90]

Os Polímeros na Indústria Cimenteira

Tabela 24 – Propriedades dos betões impregnados por polímeros ^[90]

Propriedades	Betão não impregnado	Impregnação com estireno		Impregnação com metacrilato de metilo	
		Impregnação	Impregnação	Impregnação	Impregnação
		total	parcial	total	parcial
Resistência à compressão (MPa)	36,3	101,4	68,8	139,6	125,2
Resistência à flexão (MPa)	5,1	16,5	8,0	18,1	15,8
Resistência à tração (MPa)	2,8	8,3	5,8	11,2	10,4
Módulo de elasticidade (GPa)	24	53	51	43	41
Absorção de água (%)	6,4	0,51	0,7	1,08	0,34
Resistência gelo-degelo (nº ciclos; % massa perdida)	490; 25	620; 6,5	620; 0,5	750; 4,0	750; 0,5
Resistência HCl – 15% (84 dias, % massa perdida)	10,4	5,5	4,2	3,64	3,49
Resistência a solução de sulfatos (300 dias, % de expansão)	0,144	0,0		0,0	

Como se pode verificar na Tabela 24, estes betões exibem maiores resistências mecânicas, químicas e ao gelo-degelo, e também maiores módulos de elasticidade que os betões convencionais, assim como uma menor absorção de água. Estas características são justificadas pelo facto de o impregnante penetrar nos poros do betão, colmatando-os e tornando-os mais compactos.

Uma das principais limitações apontadas à utilização deste tipo de betões prende-se com o facto de exibirem uma alta sensibilidade à temperatura, baixa ductilidade e elevado custo de processamento, principalmente na impregnação total ^[90]. Contudo, este tipo de modificação com polímeros é a mais desenvolvida e usada na construção civil. ^[119]

As principais aplicações para os betões e argamassas impregnados com polímeros estão divididos pela técnica de impregnação usada. A impregnação total é mais comum para lajes pré-fabricadas, tanques e drenagens para fluidos corrosivos, em contrapartida a parcial é usada em proteção de lajes de tabuleiros de pontes, pavimentos industriais e também na reparação de elementos estruturais de betão. ^[94]

3.5. LIGANTES POLIMÉRICOS

Os ligantes poliméricos consistem em ligantes cuja matriz é apenas composta por sistemas poliméricos em vez do tradicional cimento Portland. Como principais ligantes poliméricos comerciais temos os representados na Figura 48 que incluem várias resinas termoendurecíveis, tar-modificadas, asfaltos modificados e monómeros vinílicos. ^[90]

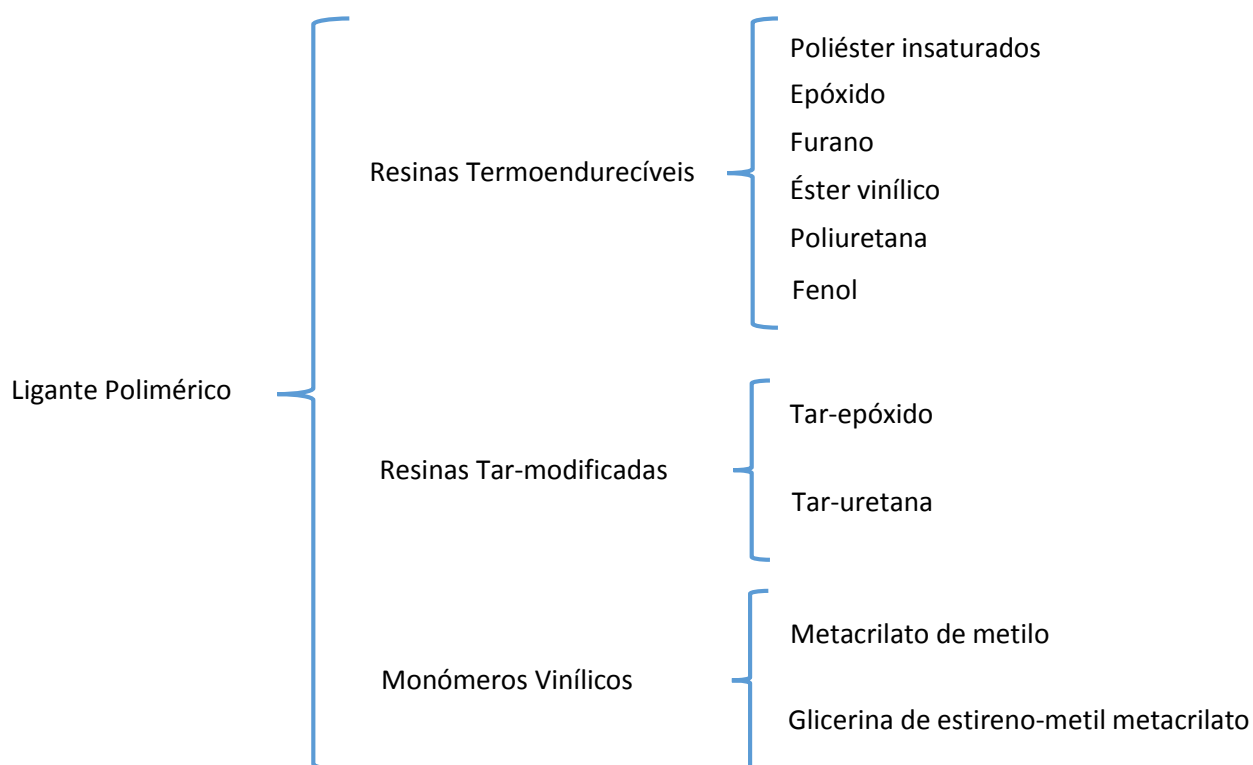


Figura 48 – Ligantes poliméricos usados nos betões e argamassas poliméricos ^[90]

Os ligantes poliméricos formam uma matriz polimérica uniforme que liga os agregados e estabelece coesão. A maior aderência e/ou coesão dos agregados com a matriz polimérica depende fortemente da uniformidade desta. Se a matriz apresentar uma boa continuidade as

Os Polímeros na Indústria Cimenteira

argamassas e betões apresentam boas propriedades mecânicas, caso contrário, isto é, matriz descontínua devido à quantidade de ligante polimérico usada ser reduzida ou então devido à incorporação de ar, as suas propriedades são prejudicadas o que se justifica pela fraca adesão/coesão dos agregados com o ligante. [90]

A relação entre polímero e agregado é assim um fator muito importante no processo e pode variar entre 5 e 20 % dependendo da viscosidade e tipo de resina, granulometria do agregado, presença ou não de cargas minerais e finalidade do produto final. [94]

A produção de betões poliméricos consiste na mistura de um monómero ou pré-polímero (produto resultante da polimerização parcial do monómero), um agente endurecedor (agente de ligação cruzada) e um catalisador, com os agregados, podendo também ser adicionados plastificantes, retardantes ao fogo, fibras de reforço ou acoplantes de silano (aumentam a resistência) [120]. A metodologia de mistura é semelhante à usada para betões e argamassas de cimento Portland, podendo mesmo ser utilizados os mesmos equipamentos. [90, 94]

Quando comparados com os betões e argamassas convencionais, estes apresentam melhores desempenhos (Tabela 25).

Tabela 25 – Caracterização de betões poliméricos vs. betão convencional [90]

Propriedades	Tipo de Ligante						
	Cimento Portland	Furano	Poliéster	Epóxido	Poliuretana	Fenol	Acrílico
Massa Volúmica (kg/m ³)	2300-2400	2200-2400	2200-2400	2100-2300	2000-2100	2200-2400	2200-2400
Resistência (MPa)							
Compressão	9,8-58,8	68,6-78,4	78,4-156,9	78,4-117,7	63,7-70,6	49,0-58,8	78,4-147,1
Flexão	1,96-6,86	19,6-24,5	13,7-34,3	16,7-30,4	19,6-22,6	14,7-19,6	14,7-21,6
Módulo de elasticidade (GPa)	19,6-39,2	19,6-29,4	14,7-34,3	9,8-19,6	9,8-19,6	14,7-19,6	14,7-34,3
Absorção de água (%)	4-6	0,05-0,3	0,05-0,2	0,05-0,2	0,3-1	0,1-0,3	0,05-0,6
Resistência Química *							
Ácidos	1	9-10	8-9	9-10			8-9
Alcalis	8-10	9-10	3-4	9-10			8-9
Sal	1-7	10	9-10	10			9-10
Solvente	5-7	7-8	4-6	6-7			5-6
Óleos e gorduras, óleos minerais	7-10	8	7-9	9			7-9

* - Critérios de avaliação: 10 significa excelente e 1 que falhou

Da análise da Tabela 25 verifica-se uma maior resistência mecânica e química da maioria dos ligantes poliméricos comparativamente com as exibidas pelo cimento Portland. Verifica-se ainda um menor módulo de elasticidade, apesar de muito próximos do exibido pelo betão convencional, uma menor absorção de água e massa volúmica próxima às apresentadas pelos betões convencionais.

De um modo geral, estes sistemas poliméricos possuem uma resistência química cerca de 2 a 4 vezes superior, excelente durabilidade, boa resistência ao gelo-degelo, baixa porosidade, cura rápida e boa resistência ao impacto, abrasão e fadiga. São leves, fáceis de moldar, tendo ainda ótimas características de material isolante. No entanto, têm uma grande sensibilidade à temperatura (propriedades mecânicas das resinas fortemente dependentes da temperatura) e uma fraca resistência ao fogo, que associadas ao seu elevado custo (10 – 100 vezes superior) e ao odor e toxicidade dos monómeros usados durante o fabrico contribuem para uma reduzida utilização destes compostos, apesar das vantagens técnicas e ambientais apresentadas. ^[94]

A Tabela 26 apresenta o campo de aplicação e as vantagens apresentadas por estes materiais, nomeadamente as boas resistências químicas e mecânicas.

Tabela 26 – Vantagens de utilização do betão poliméricos ^[94, 121]

Aplicação	Vantagens
Elementos pré-fabricados	Cura Rápida
	Facilidade de Moldação
	Boa relação desempenho/peso
Revestimento de pavimentos e materiais de reparação	Boa resistência química
	Boa durabilidade
	Boa resistência ao impacto e abrasão
	Excelente adesão
	Cura rápida e a baixas temperaturas

Os betões poliméricos são atualmente mais usados na indústria da pré-fabricação, pavimentos e reparação, principalmente devido ao facto de apresentarem uma cura rápida, facilidade de moldação, boa resistência à abrasão e impacto e boa aderência.

3.6. GEOPOLÍMEROS

A elevada durabilidade e estabilidade dos cimentos antigos, encontrados em construções como o Coliseu de Roma, conduziu a um crescente interesse e investigação que culminou com a (re)descoberta de ligantes de base alcalina. ^[122]

Aos materiais cimentícios desenvolvidos por ativação alcalina foi atribuído a designação de geopolímeros, introduzido pelo francês Joseph Davidovits. O mecanismo de geopolymerização consiste na dissolução, transporte ou orientação e policondensação ocorrendo através de uma reação exotérmica. O material de origem terá de ter um elevado teor de sílica e alumina, como por exemplo escórias de alto-forno e cinzas volantes, e é ativado por um líquido com elevada alcalinidade, NaOH ou silicato de sódio por exemplo. Como produto final obtém-se um polímero inorgânico com ligações do tipo Si–O–Al–O e com composição semelhante à dos zeólitos embora apresente uma microestrutura amorfa. As boas propriedades mecânicas dos geopolímeros, por exemplo durabilidade e resistência mecânica, dependem essencialmente da natureza do material de origem. ^[123]

Os geopolímeros, também chamados de polissialatos, abreviatura de poli-silicoaluminatos, apresentam propriedades particulares com enorme potencial para substituir o cimento Portland. Segundo Davidovits e seus estudos trata-se de uma aplicação moderna do que era feito pelos antigos Romanos e Egípcios na confecção de peças estruturais. Com base nestes estudos foi desenvolvido um novo cimento polimérico inorgânico à base de filossilicatos naturais, de ultra-resistência inicial e curado à temperatura ambiente, denominado de cimento geopolimérico. As características físico-químicas destes novos cimentos garantem propriedades como presa rápida, boa trabalhabilidade, resistência ao ataque químico, ao calor e à chama, entre outras. ^[124]

Para produzir um cimento geopolimérico, é necessário um material alumino-silicato, um ativador alcalino e água (Figura 49). ^[124]

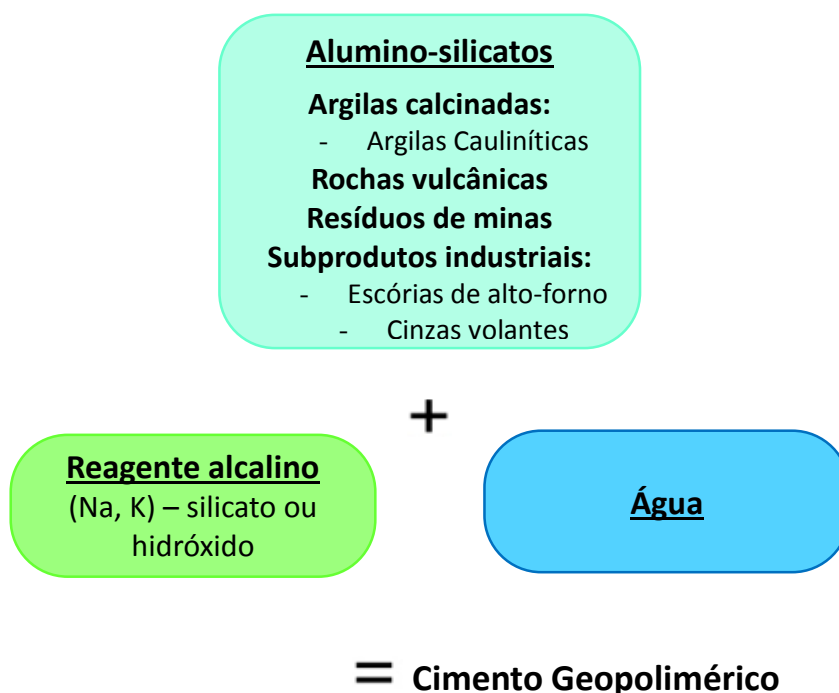


Figura 49 – Constituição de um cimento geopolimérico (Adaptado de [124])

Por forma a promover a ativação, os alumino-silicatos deverão sofrer primeiramente um tratamento térmico, que além da remoção da água provoca a alteração da coordenação do ião alumínio com o oxigénio. Desta forma, os materiais perdem a quase totalidade da estrutura cristalina ficando num estado amorfo, que lhe confere uma maior reatividade. [122]

Assim, em princípio, alumino-silicatos como escórias de alto-forno, cinzas volantes, cinzas vulcânicas ou metacaolinos são excelentes materiais de partida para a ativação alcalina. [122, 125] Outros materiais considerados resíduos ou subprodutos de outras indústrias como por exemplo lamas ou cinzas de casca de arroz, desde que submetidas a tratamento térmico prévio também podem ser submetidas a ativação alcalina.

O mecanismo de geopolimerização envolve a dissolução do Al e Si em meio alcalino, transporte (orientação) das espécies dissolvidas, seguido de uma policondensação formando uma rede tridimensional de estruturas de silicoaluminatos (Figura 50). [126]

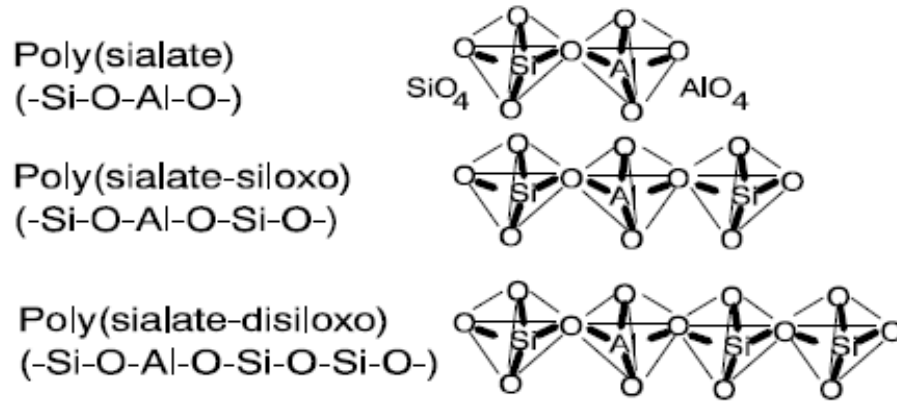


Figura 50 – Estrutura tridimensional dos polissialatos ^[127]

De uma forma genérica um geopolímero apresenta a fórmula empírica $M_n \{-(SiO_2)_z-AlO_2\}_n \cdot wH_2O$, onde M é um catião como potássio, sódio ou cálcio, n o grau de policondensação e z é 1, 2, 3. ^[127]

Para o metacaulino as reações de dissolução e hidrólise são as seguintes:



De referir que a presença do ião $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$, em condições muito alcalinas, é predominante em relação à de $[SiO(OH)_3]^-$. ^[126]

Os ativadores mais utilizados na obtenção de geopolímeros são os hidróxidos de sódio ou potássio, carbonato de sódio, silicato de sódio ou potássio, e sobretudo combinações destes compostos. O tipo, dosagem e concentração da solução ativadora é avaliada de acordo com o material de partida, pois a ativação é afetada pela composição química e composição do material. ^[122]

Davidovits sugere, com base na química dos zeólitos, vários limites e razões molares de composição de forma a otimizar as condições de ativação: ^[122]

(a) No ativador: $SiO_2/Na_2O = 1,85$

(b) No metacaulino:

$$0,20 < Na_2O/SiO_2 < 0,48$$
$$3,30 < SiO_2/Al_2O_3 < 4,50$$
$$0,80 < Na_2O/Al_2O_3 < 1,60$$

(c) Entre activador e metacaulino: $10 < H_2O/Na_2O < 25$

De referir que onde se encontra Na poderá estar também K ou Li.

Os materiais naturais, por regra, não apresentam uma composição química que permita garantir, à partida, as razões sugeridas por Davidovits, pelo que na maior parte das situações é necessário recorrer a correções através da adição de outros compostos. Há materiais mais ricos em sílica, outros em alumina, sendo a correção do óxido de sódio mais condicionada tendo em atenção a sua higroscopicidade. Portanto, em função das matérias-primas disponíveis, é imprescindível proceder a um estudo de composição que conduza à otimização dos resultados através da modificação da constituição química de partida. ^[122]

4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo expõem-se os métodos de caracterização, de síntese e de ensaio utilizados no decorrer deste trabalho experimental.

Este tema de investigação tem um carácter técnico-económico muito importante para a empresa. Como tal a empresa responsável por este projeto considerou que alguma da informação é confidencial. Portanto, os compostos comerciais utilizados foram denominados por nomes fictícios e também foi retirada alguma informação de caracterização dos produtos utilizados. Para permitir a discussão científica do trabalho que se apresenta foi elaborado um anexo que será distribuído apenas aos elementos do júri onde consta a informação considerada relevante.

4.1. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DE CIMENTOS E ADIÇÕES MINERAIS E POZOLÂNICAS

A caracterização química e ensaio de granulometria laser de cimentos e aditivos minerais e pozolânicos foi realizada pelo Laboratório de Qualidade do Outão (LQLO), todavia apesar de terem sido realizados por outro laboratório foi elaborada uma breve descrição dos métodos utilizados.

4.1.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A análise química quantitativa foi realizada recorrendo à técnica de espectrometria de fluorescência de raios-x, realizada num equipamento AXIOS da Panalytical.

4.1.2. TEOR DE SULFATOS

Este ensaio aplicou-se a cimento e seus constituintes e consistiu na sua decomposição com ácido clorídrico e precipitação dos iões sulfato com cloreto de bário. A metodologia utilizada baseou-se no método descrito na NP EN 196-2:2013 e ASTM C-114. ^[128]

O ensaio iniciou-se com a pesagem de 1 g de amostra, a qual se mistura, num frasco de 250 ml, com 10 ml de água. Ao preparado anterior adicionar 5 ml de ácido clorídrico. Esmagar os grânulos da amostra, com uma vareta de vidro, até completa desagregação; levar até à ebulição e mantê-la até a solução adquirir uma tonalidade amarela.

Adicionar mais 35 ml de água e aquecer novamente até à ebulição, cessando o aquecimento nesse instante e colocar em repouso, num lugar quente durante 15 minutos.

Filtrar o resíduo obtido e lavar, copo e resíduo, com água quente até perfazer 200 ml de filtrado. De seguida, levar o filtrado à ebulição e adicionar 10 ml de cloreto de bário, mantendo a ebulição durante 15 minutos. Após isso deixar repousar num banho de areia previamente aquecido e desligado durante 1 a 2 h, ou 12 h à temperatura ambiente.

Filtrar o precipitado e lavar o copo e o filtro com água bem quente. Colocar o filtro com o resíduo num cadinho previamente calcinado. Seguidamente, colocar o cadinho na placa de aquecimento até queimar o papel (sem fazer chama) e depois levar a um bico de bunsen até ficar em cinza. Por fim, colocar o cadinho numa mufla a 950 °C durante 15 minutos, deixar arrefecer num exsicador e pesar.

O teor de sulfatos, dado em percentagem de SO_3 é determinado pela seguinte fórmula:

$$\% SO_3 = 100 \times (P_f - P_i) \times 0,343 \quad \text{Eq. 20}$$

Onde P_i e P_f são os pesos do cadinho calcinado e do cadinho e precipitado calcinado, respetivamente, expressos em gramas.

4.1.3. PERDA AO FOGO

Este ensaio iniciou-se com a pesagem de 1 g do material em análise num cadinho, tapou-se e colocou-se numa mufla à temperatura de 950 °C. Com esta calcinação removeu-se o anidrido carbónico e a água e oxidou-se os eventuais elementos oxidáveis presentes. Após 5 minutos de aquecimento retirou-se a tampa do cadinho que permaneceu na mufla durante mais 10 minutos. Após este período o cadinho foi arrefecido num exsicador e pesou-se o material remanescente.

A perda ao fogo, L , foi obtida através da seguinte fórmula: ^[30]

$$L = \frac{(\text{massa inicial} - \text{massa final})}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad \text{Eq. 21}$$

Onde a massa se expressa em gramas e a perda ao fogo em percentagem.

4.1.4. RESÍDUO INSOLÚVEL

Este ensaio realizou-se através de digestão da amostra em ácido clorídrico seguida de nova digestão em hidróxido de sódio, depois de filtrado. O resíduo foi doseado gravimetricamente após calcinação. A metodologia utilizada baseou-se no método descrito na NP EN 196-2:2013 e ASTM C-114. ^[129]

O ensaio iniciou-se com a pesagem de 1 g de amostra, a qual se mistura, num frasco de 250 ml, com 10 ml de água. Com uma vareta de vidro agitar a solução e desfazer os grumos. Ao preparado anterior adicionar 5 ml de ácido clorídrico. Aquecer a solução até ser evidente a decomposição da amostra, avaliada por uma tonalidade amarelada da solução. Seguidamente adicionar mais 35 ml de água e aquecer novamente até à ebulição. Cessar o aquecimento e deixar em repouso num banho de areia durante 15 a 20 minutos.

Filtrar o precipitado e lavar, copo e resíduo, várias vezes, com água bem quente até não haver mais resíduo no interior. Colocar o filtro com o resíduo no interior de um copo de 400 ml, adicionar 100 ml de solução de hidróxido de sódio e desfazer o papel de filtro com uma vareta. Aquecer este preparado até à ebulição e reservar.

Depois, adicionar 10 gotas de indicador alaranjado de metilo e juntar ácido clorídrico até viragem de cor, adicionando um excesso de 4 a 5 gotas. Deixar repousar 15 a 20 minutos. Filtrar e lavar o resíduo primeiro com água quente e depois com solução de cloreto de amónio quente.

Colocar o filtro e o resíduo num cadinho previamente calcinado e levar a uma mufla a 950 °C durante no mínimo 1 h. Arrefecer num exsiccador e pesar. Fazer calcinações sucessivas de 15 minutos seguidas de cada vez de arrefecimento e pesagem, até verificação de massa constante, isto é uma diferença entre duas pesagens sucessivas inferiores a 0,0005 g.

O teor de resíduo insolúvel foi determinado em percentagem através da seguinte fórmula:

$$\% RI = \frac{(m_2 - m_1)}{m} \times 100 \quad \text{Eq. 22}$$

Onde m é a massa da amostra, m_1 a massa do cadinho calcinado e m_2 a massa do cadinho com filtro e precipitado calcinado, todas expressas em gramas.

4.1.5. GRANULOMETRIA POR DIFRAÇÃO LASER

A difração laser mede as distribuições de tamanho das partículas por medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra. Partículas grandes dispersam a luz em pequenos ângulos em relação ao feixe de laser e partículas pequenas dispersam a luz em ângulos grandes. Analisam-se os dados sobre a intensidade da dispersão angular para calcular o tamanho das partículas responsáveis por criar o padrão de dispersão, com base na teoria de difusão da luz de Mie. O tamanho das partículas é indicado como o diâmetro de uma esfera de volume equivalente.

Este método foi realizado num equipamento Mastersizer 2000 da MALVERN.

4.1.6. SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DE BLAINE

A superfície específica de Blaine foi realizada pelo método de permeabilidade ao ar executada num permeabilímetro manual (Figura 51). Neste ensaio colocou-se uma quantidade de material numa célula de volume conhecido e contabilizou-se o tempo que o líquido no interior do tubo em U demorou a atingir uma marcação. Este ensaio foi realizado de acordo com a NP EN 196-6:2010.

$$S = \frac{52,43 \times k \times \sqrt{t}}{\rho} \quad \text{Eq. 23}$$

Sendo ρ a massa volúmica em (g/cm^3), k a constante do aparelho e t o tempo em segundos. A superfície específica de Blaine foi apresentada em cm^2/g .



Figura 51 – Equipamento manual de determinação da superfície específica de Blaine

A determinação da quantidade de material a ensaiar (Equação 24) no permeabilímetro requer o conhecimento prévio da massa volúmica do material, determinada por deslocamento de gasolina no interior de um volumínmetro de acordo com o especificado na especificação LNEC E64.

$$m = 0,5 \times \rho \times 1,85 \quad \text{Eq. 24}$$

4.1.7. RESÍDUO 45 μm

Um outro ensaio realizado para determinar a finura de um material foi o ensaio de resíduo de 45 μm . Este tem por princípio a peneiração sob ação de aspiração, *driving-force* necessária dadas as pequenas dimensões de malha do peneiro. O ensaio consistiu na colocação de 20 g de material no interior de um equipamento (ALPINE) com um peneiro de 45 μm sujeito a aspiração, decorrendo o ensaio durante 4 minutos. Findo este tempo recolheu-se o material retido no peneiro e determinou-se o resíduo pelo quociente entre a massa de material retido e a massa inicial, multiplicando-se por 100 por forma a expressar o resultado em percentagem.

4.2. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ARGAMASSAS E RESPECTIVA CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A caracterização mecânica realizou-se de acordo com a NP EN 196-1:2006. ^[39] Os ensaios de caracterização mecânica foram iniciados com a preparação da argamassa⁸ que envolveu as etapas indicadas na Figura 52.

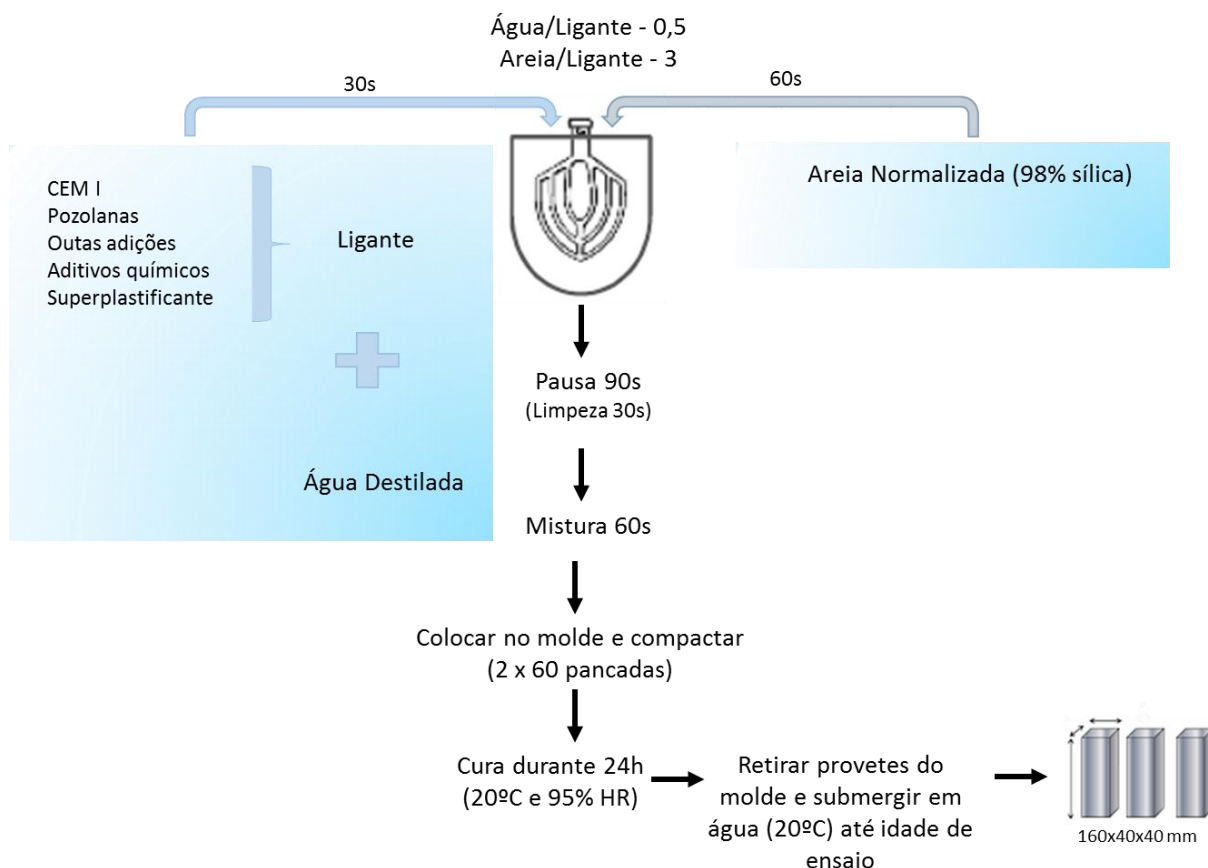


Figura 52 – Preparação de uma argamassa segundo NP EN 196-1:2006 para razão A/L = 0,5

Em paralelo a estes ensaios foi também realizado o ensaio de consistência da argamassa por mesa de espalhamento segundo a EN 1015-3:1999 ^[38] que foi executado antes de se proceder à colocação da argamassa no molde. A sua execução envolveu um molde cónico humedecido, centrado sobre uma mesa também humedecida, tendo o cuidado para não utilizar quantidades de água excessivas, onde se deitou a argamassa até cerca de metade

⁸ Todas as argamassas preparadas utilizaram um traço de 1:3, isto é, uma parte de ligante para três partes de areia como indicado nas argamassas normalizadas. Foram preparadas para a água normalizada (razão A/L = 0,5) ou para consistência constante.

Métodos Experimentais

(Figura 53). Com o auxílio de um pilão metálico, a argamassa foi apiloada 10 vezes utilizando apenas o peso do pilão. Completou-se o enchimento do molde e apiloou-se mais 10 vezes, retirou-se o excedente na parte superior do cone, aguardou-se 15 segundos e retirou-se o molde. Ligou-se o motor e efetuaram-se 15 pancadas (1 pancada por segundo), após as quais foi medido o diâmetro da argamassa espalhada no prato em duas direções diferentes.



Figura 53 – Procedimento de realização do ensaio de espalhamento

Os provetes de argamassa endurecida, após cura até idade de ensaio predefinida, foram submetidos a ensaios mecânicos de flexão e compressão de acordo com a NP EN 196-1:2006 ^[39]. Os ensaios foram realizados num equipamento Ibertest 300/15. Para ensaiar os provetes à flexão, utilizou-se o método de ensaio em três apoios onde a carga foi exercida no centro do provete (Figura 54(a)). Deste ensaio resultou a rotura a meio do provete em altura, sendo que de cada provete de ensaio à flexão resultaram duas metades que foram depois ensaiadas à compressão. O ensaio de compressão incidiu sobre uma secção quadrada de 40x40 mm (Figura 54(b)). Em ambos os casos o ensaio foi realizado sobre as faces moldadas de cada provete. De referir que para cada idade de ensaio foram ensaiados dois provetes à flexão que resultaram em quatro provetes à compressão.

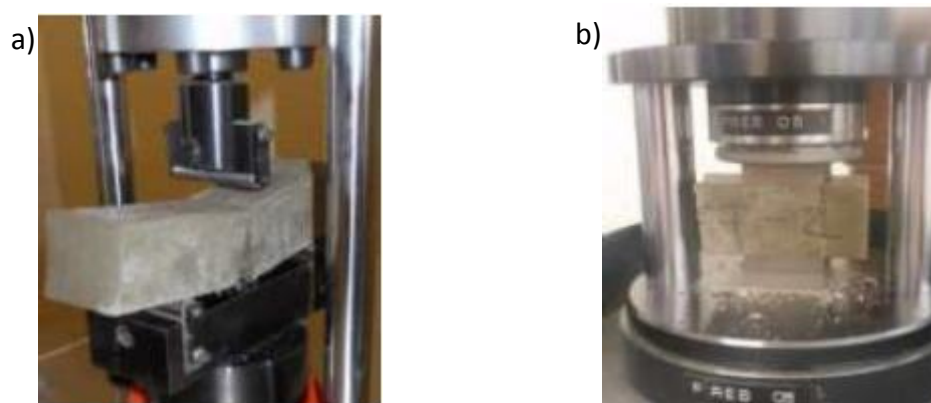


Figura 54 – a) Procedimento de ensaio à flexão b) Procedimento de ensaio à compressão

No caso dos ensaios com pozolanas determinou-se o índice de atividade com base no quociente entre a resistência do cimento pozolânico e do cimento tipo I que lhe deu origem. Este índice foi apresentado em percentagem.

4.3. PREPARAÇÃO DE POZOLANAS

Utilizaram-se dois tipos de pozolanas artificiais resultantes de uma sinterização interna da Secil com matérias-primas das suas pedreiras, Pozolanas 1 e Pozolanas 2. De referir que as Pozolanas 1 utilizadas resultaram de uma moagem industrial, enquanto as Pozolanas 2 foram moídas laboratorialmente para este projeto.

A moagem laboratorial das pozolanas foi realizada num moinho de bolas laboratorial (Figura 55 (a)), cuja carga era composta pelos respetivos corpos moentes e 7 kg de pozolanas. Cada moagem teve a duração de 2 horas. Foram realizadas três moagens de pozolanas, cada uma com cerca de 50 kg, que resultaram da mistura e homogeneização laboratorial num misturador (Figura 55 (b)) de cada sete “*batch*” de pozolanas moídas.

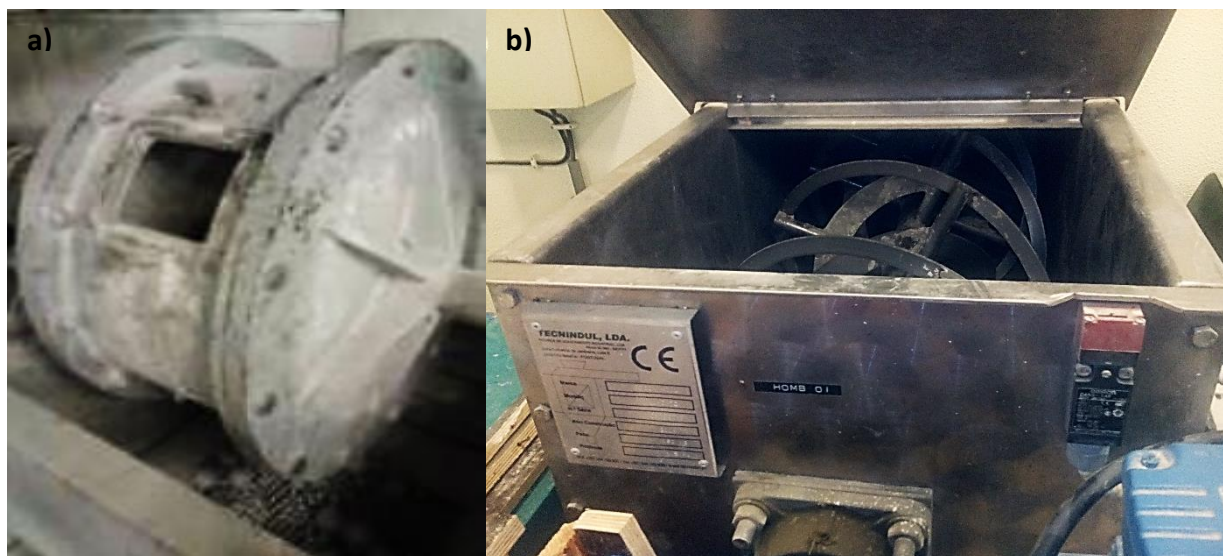


Figura 55 – a) Moinho de Bolas Laboratorial b) Misturador Laboratorial

4.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE ADJUVANTES POLIMÉRICOS

Os aditivos poliméricos utilizados ao longo deste trabalho foram caracterizados de acordo com as fichas técnicas e de segurança dos fornecedores. No entanto, para alguns deles e principalmente para os produtos sintetizados neste projeto foram realizados ensaios de caracterização adicional, nomeadamente espectroscopia infravermelho (FTIR), condutividade elétrica, pH e resíduo seco.

4.4.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

O método de espectroscopia de infravermelhos foi utilizado para caracterização dos adjuvantes poliméricos sólidos de modo a determinar quais os compostos químicos que os constituem. Este método foi realizado utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho por ATR. O princípio deste tipo de espectroscopia baseia-se no facto de que quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra), ocorre reflexão.

Foi utilizado um espectroscópio Nexus da Thermo-Nicolet utilizando acessório Smart MIRacle™ ATR da Pike Technologies, com diamante de reflexão de ATR de ZnSe.

4.4.2. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

O ensaio de condutividade foi realizado num condutímetro wTw pH/cond 340i e sonda wTw Tetracon 325. Os superplastificantes são conhecidos por serem soluções electrólíticas, portanto com estes ensaios pretendeu-se avaliar o poder eletrolítico das soluções de superplastificantes comerciais e dos sintetizados para este projeto.

4.4.3. PH

O cimento e suas misturas são caracterizadas por apresentarem um pH extremamente alcalino, sendo portanto a avaliação do pH dos adjuvantes uma característica importante. Esta característica pode ser importante na avaliação da compatibilidade destes produtos quando adicionados em misturas cimentícias. Para medição do pH foi utilizado o equipamento pH/EC/TDS da Hanna Instruments.

4.4.4. RESÍDUO SECO

O ensaio para determinação do resíduo seco foi realizado segundo o descrito na NP EN 480-8:2012 e consistiu na secagem, em duplicado, de cerca de 2 g de aditivo numa estufa a (105 ± 3) °C durante 4 h.^[130] Retiraram-se as amostras para um exsiccador e deixou-se arrefecer, pesando-se de seguido a cápsula com o resíduo. O resíduo foi determinado através da Equação 25, onde R é a massa do resíduo e M a massa inicial de aditivo.

$$\% \text{ resíduo seco} = \frac{R}{M} \times 100 \quad \text{Eq. 25}$$

4.5. MÉTODOS DE SÍNTESE/MODIFICAÇÃO DE ADJUVANTES POLIMÉRICOS

Após um longo estudo sobre alguns produtos comerciais e o seu comportamento nas misturas cimentícias em investigação, foram realizadas algumas sínteses de novos produtos e modificações dos produtos comerciais utilizados. Com estas sínteses pretendeu-se melhorar o desempenho destes produtos quando adicionados às misturas cimentícias em estudo.

4.5.1. SÍNTESE DE PEG-NA-AL

A síntese do polímero consistiu na mistura de polietilenoglicol (PEG) de peso molecular 1000 g/mol com fita de sódio (partida em pequenos pedaços). Foram deixados reagir, protegidos da humidade ambiente e sob agitação mecânica durante alguns dias, de modo a proporcionar a reação completa do sódio. De seguida misturou-se alumínio metálico e deixou-se em agitação durante mais 2-3 dias. Findo este tempo decantou-se e filtrou-se a mistura (existência de bastante alumínio metálico por reagir). As proporções mássicas utilizadas na síntese deste polímero foram as apresentadas na Tabela 27.

Tabela 27 – Dosagens de síntese do PEG-Na-Al

<i>Reagentes</i>	<i>% Mássica</i>
PEG 1000	86,7
Fita de sódio	4,0
Alumínio metálico	13,5

A Figura 56 apresenta as etapas envolvidas na síntese do polímero, designado por PEG-Na-Al.

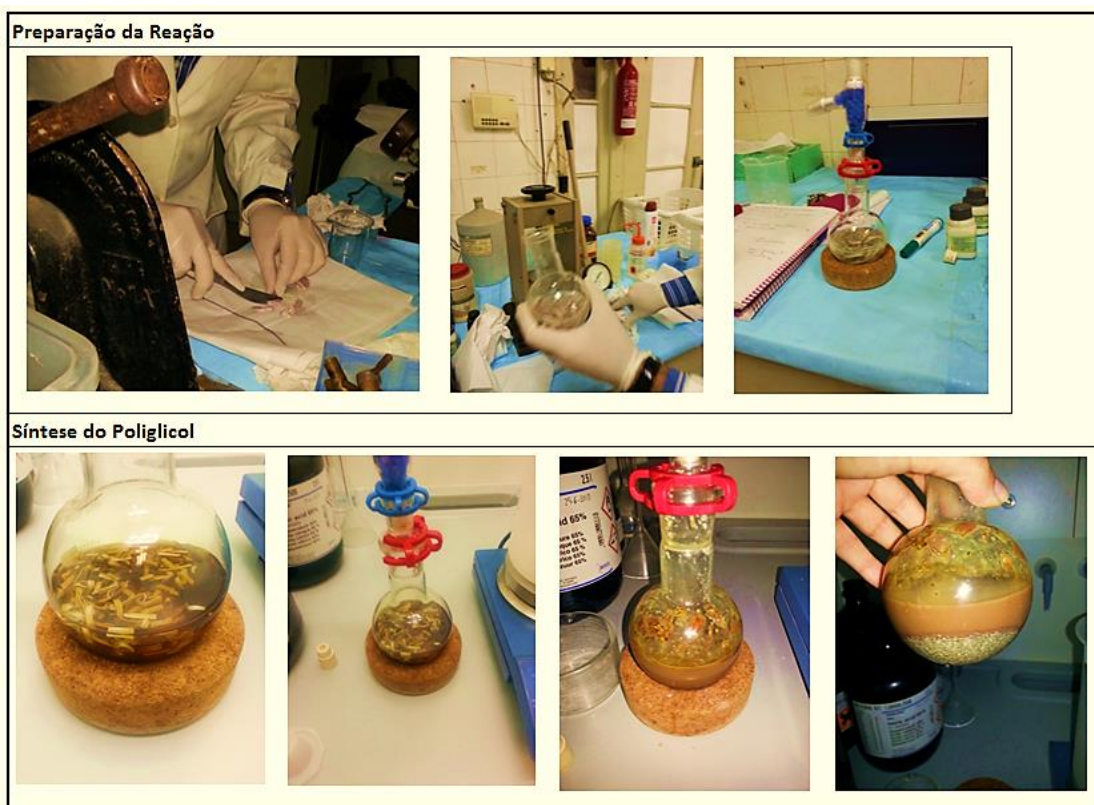
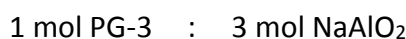


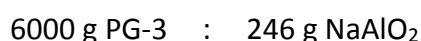
Figura 56 – Etapas da síntese do PEG-Na-Al

4.5.2. MODIFICAÇÃO DE PG-3 COMERCIAL

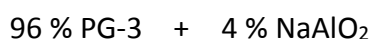
A modificação do PG-3, um polioli poliéter comercial, com aluminato de sódio envolveu a mistura simples dos dois componentes, em condições ambientais normais nas seguintes proporções:



Equivalente a⁹

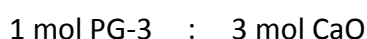


Convertendo para percentagens mássicas



As proporções de 1:3 foram obtidas devido ao facto de o PG-3 ser um polímero com conformação em estrela e se pretender a dopagem de cada extremidade da estrela com grupos aluminato.

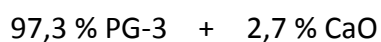
Esta abordagem foi igualmente considerada para a situação decorrente da modificação de PG-3 com CaO. Também esta síntese foi efetuada em condições laboratoriais normais através da mistura dos dois componentes nas proporções seguintes:



Equivalente a¹⁰



Convertendo para percentagens mássicas



A Tabela 28 apresenta o resumo da composição destes polímeros e a sua designação.

⁹ M(PG-3) = 6000 g/mol

M(NaAlO₂) = 82 g/mol

¹⁰ M(PG-3) = 6000 g/mol

M(CaO) = 56 g/mol

Tabela 28 – Novos polímeros de PG-3 modificado: Composição mássica

Constituintes	Composição dos polímeros		
	PG-Al	PG-Ca	PG-Al-Ca
PG-3	96	97,3	96,65
NaAlO ₂	4		2
CaO		2,7	1,35

NOTA: O polímero PG-Al-Ca resulta da mistura de 1:1 dos polímeros PG-Al e PG-Ca.

4.5.3. MODIFICAÇÃO DE SUPERPLASTIFICANTES COMERCIAIS

Nesta secção apresenta-se as técnicas ou metodologia utilizadas na modificação de superplastificantes (policarboxilatos, naftaleno sulfonato ou melamina sulfonato) e polioxialquilenoglicóis comerciais. Foram modificados os superplastificantes SP-1, SP-3, SP-6 e PG-1.

A alteração destes superplastificantes foi efetuada devido aos resultados evidenciados pela utilização destes materiais nos cimentos correntes e também nas misturas de cimentos pozolânicos estudadas neste projeto. A técnica de modificação baseou-se na simples mistura dos superplastificantes com soluções de silicato de sódio e/ou sulfato de alumínio. A mistura dos reagentes foi efetuada em condições ambientais do laboratório (20 °C, Patm, 65 % HR).

Foram realizadas 12 modificações das quais se obteve a formação de 12 novos produtos denominados por polímeros (P1 a P12). Contudo, nem todas as modificações realizadas resultaram na obtenção de produtos utilizáveis. Apenas o P1, P2, P5, P7, P11 e P12 originaram compostos homogéneos, que foram secos numa estufa a 40 °C até massa constante. Após isto foram moídos num moinho Herzog e recolhido o pó formado. Este foi passado num peneiro de 500 µm e utilizada para ensaio a fração com finura inferior a 500 µm.

Para os restantes polímeros ocorreu segregação de fases dos reagentes, conduzindo à formação de compostos heterogéneos, não sendo por este facto utilizáveis.

Dado a viabilidade técnica deste desenvolvimento, omitiu-se a informação relativa à composição das modificações realizadas.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados obtidos tanto a nível de ensaios como de caracterização dos materiais utilizados. Pretende-se ainda fazer uma discussão dos resultados obtidos enquadrando-os com os objetivos propostos.

O objetivo principal deste trabalho centrou-se na otimização das propriedades de cimentos compostos com pozolanas através da utilização de materiais poliméricos. Na produção destes ligantes compostos foram utilizadas dois tipos de pozolanas artificiais. Estas pozolanas resultaram de uma sinterização realizada pela Secil e foram designadas por pozolanas 1 e pozolanas 2. Esta sinterização foi anterior a este projeto não sendo por isso alvo de discussão.

Em paralelo ao estudo com pozolanas artificiais foi também avaliado o comportamento de *filler* calcário e outros aditivos como por exemplo aceleradores/retardadores de presa e superplastificantes na composição do ligante.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

Nesta secção apresenta-se toda a caracterização dos materiais pozolânicos e adjuvantes poliméricos. Para os restantes materiais cimentícios e adições minerais a caracterização encontra-se no Anexo 1. De referir que a caracterização química das pozolanas artificiais utilizadas não foi apresentada uma vez que se trata de uma produção interna da empresa e confidencial.

5.1.1. CARACTERIZAÇÃO MATERIAIS POZOLÂNICOS

Neste trabalho foram utilizados três tipos de materiais pozolânicos: Pozolanas 1, Pozolanas 2 e sílica pirogénica.

5.1.1.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS POZOLANAS 1

As pozolanas 1 apresentam uma tonalidade castanha conforme se pode verificar pela Figura 57.



Figura 57 – Aspecto físico das pozolanas 1

A sua caracterização física é apresentada na Tabela 29 e a curva granulométrica na Figura 59. A caracterização física destes materiais tornou-se importante neste projeto, principalmente no que diz respeito à finura, uma vez que é na superfície das partículas de pozolanas que se iniciam as reações pozolânicas.

Tabela 29 – Caracterização física das pozolanas 1

Caracterização Física	
Resíduo Peneiração, 45 μ m	15,3 %
Superfície específica	6334 cm ² /g
Massa volúmica	2,72 g/cm ³

5.1.1.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS POZOLANAS 2

As pozolanas 2 apresentam uma tonalidade bege conforme se pode verificar pela Figura 58.



Figura 58 – Aspecto das pozolanas 2 antes e após moagem

Apresentação e Discussão dos Resultados

A sua caracterização física encontra-se indicada na Tabela 30. De referir que foram realizadas mais que uma moagem laboratorial destas pozolanas, sendo apresentadas as caracterizações de todas as moagens, por forma a avaliar a sua homogeneidade.

Tabela 30 – Caracterização física das pozolanas 2

	Caracterização Física		
	1ª Moagem	2ª Moagem	3ª Moagem
Resíduo Peneiração, 45µm	4,9 %	6,7 %	5,0 %
Superfície específica	6943 cm ² /g	6958 cm ² /g	6937 cm ² /g
Massa volúmica	2,45 g/cm ³	2,49 g/cm ³	2,44 g/cm ³

Os resultados obtidos relativos às curvas granulométricas foram os apresentados na Figura 59.

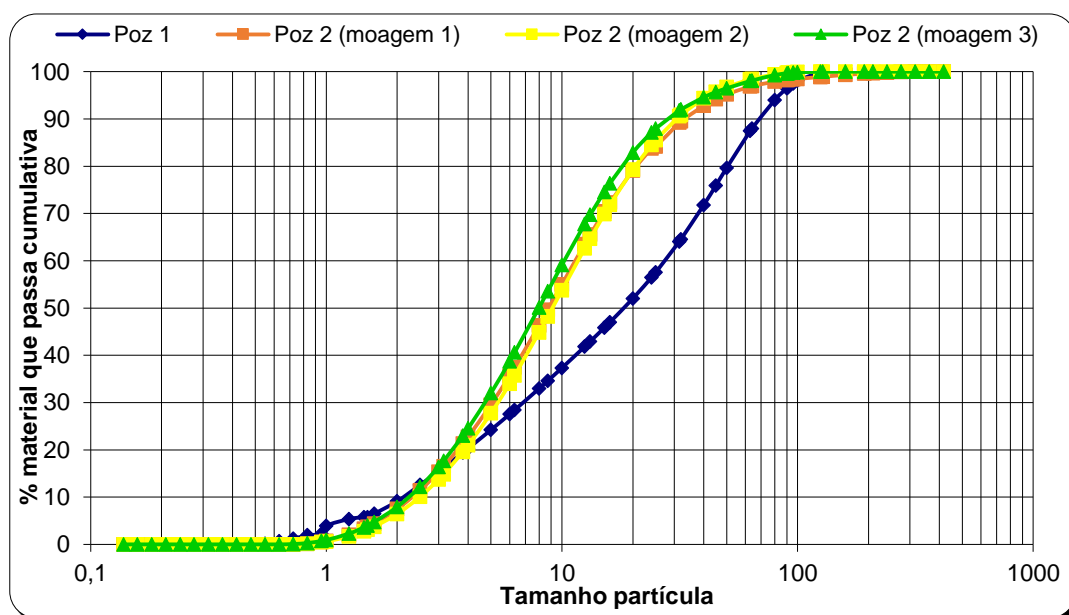


Figura 59 – Distribuição granulométrica das pozolanas 1 e das várias moagens de pozolanas 2

Comparando a análise física dos dois tipos de pozolanas verificou-se que as pozolanas 2, apesar de moídas laboratorialmente, apresentaram maior finura que as pozolanas 1. Esta maior finura pode ter contribuído para um aumento da absorção de água das misturas com estas pozolanas. Contudo a nível de área superficial ambas as pozolanas apresentaram valores similares. Esta característica é importante uma vez que, como referido, as reações de

Apresentação e Discussão dos Resultados

hidratação e pozolânica ocorrem na superfície dos grãos de cimento e da pozolana. Dado apresentarem valores de área superficial semelhante pode-se considerar que esta característica não influenciou a reatividade das pozolanas. Relativamente à homogeneidade das diferentes moagens das pozolanas 2, a nível físico não aparenta haver diferenças significativas entre elas.

5.1.1.3. DESEMPENHO MECÂNICO DAS POZOLANAS

Por forma a verificar qual o desempenho dos ligantes compostos produzidos por substituição parcial de cimento Portland por pozolanas artificiais Secil foram realizados ensaios de resistência mecânica e de consistência. Através dos ensaios realizados foi ainda possível inferir a respeito do nível de absorção de água das referidas pozolanas.

Para tal foram realizadas argamassas com a composição apresentada na Tabela 31.

Tabela 31 –Desempenho das pozolanas artificiais: Composição dos ensaios

ID Argamassa	% CEM I 42,5R	% Pozolanas 1	% Pozolanas 2	Condições Amassadura
AR 001	35	65		A/L = 0,5
AR 002	35		65	Esp. 170
AR 003	50	50		A/L = 0,5
AR 004	50		50	Esp. 170
AR 005	61	39		A/L = 0,5
AR 006	65		35	Esp. 170
AR 007	68	32		A/L = 0,5

As argamassas foram preparadas de acordo com a NP EN 196-1:2006 e a consistência medida de acordo com o ensaio de mesa de espalhamento descrito na EN 1015-3:1999. As argamassas foram executadas com uma razão A/L de 0,5. No entanto, na prática não foi possível a preparação das argamassas com incorporação de pozolanas 2 para esta razão A/L pois verificou-se uma maior absorção de água por parte deste ligante. Este facto proporcionou que a quantidade de água adicionada fosse insuficiente para promover a mistura entre agregados e ligante. Assim, de forma a obter-se provetes e avaliar o desempenho destes ligantes foi adicionada água até obtenção de um espalhamento constante e igual a 170 mm. A Figura 60 representa o índice de atividade de cada mistura preparada e também o

Apresentação e Discussão dos Resultados

espalhamento e razão A/L, sendo apresentados os resultados globais no Anexo 2. De referir que nesta situação o espalhamento foi determinado manualmente, isto é as 10 pancadas foram realizadas com recurso a uma manivela e não a um motor como exigido no normativo. Como o impulso do motor é diferente, este valor pode ser inferior ao que se verificaria pelo método automático.

A amostra AR 001, apresentava-se muito seca pelo que não foi possível medir o espalhamento. Isto deveu-se ao facto de as pozolanas apresentarem uma necessidade de água superior às do cimento CEM I. Contudo foi possível moldar e obter provetes desta mistura, tornando possível a avaliação do seu comportamento mecânico.

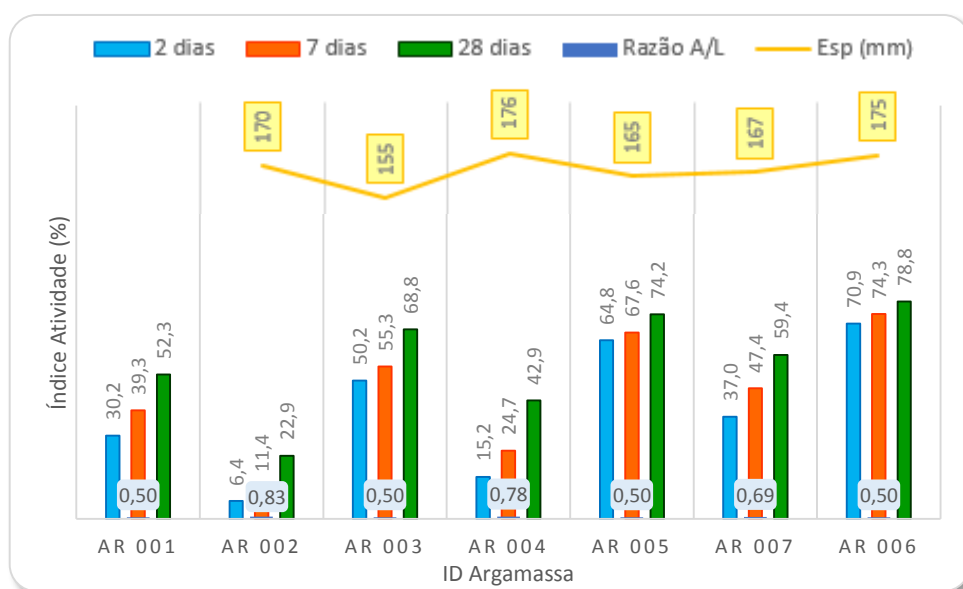


Figura 60 – Desempenho das pozolanas artificiais: Pozolanas 1 vs. Pozolanas 2

Comparando as argamassas com pozolanas 1 e pozolanas 2 verificou-se que o ligante com pozolanas 2 apresentou uma maior necessidade de água. Tal foi evidenciado pela maior necessidade de água aquando da amassadura e verificado pelos valores de razão A/L indicados na Figura 60. Analisando o índice de atividade o ligante com pozolanas 2 apresentou um pior desempenho, o que se deve essencialmente à maior quantidade de água adicionada na amassadura, que conduziu a uma diminuição das resistências mecânicas e consequentemente menor índice de atividade.

Assim, concluiu-se que as pozolanas 1 são materiais mais reativos que as pozolanas 2, contudo com valores de resistências iniciais inferior ao esperado (esperava-se um índice de

Apresentação e Discussão dos Resultados

atividade superior ao teor de substituição de cimento, o que significaria que a reação pozolânica já se estava a desenvolver favoravelmente). A nível de absorção de água, e apesar de terem melhor comportamento que as pozolanas 2, as pozolanas 1 têm uma consistência inferior à exibida pelos cimentos correntes (normalmente espalhamento > 170 mm).

Deste modo, verificou-se ser essencial o estudo de elementos que diminuam a absorção de água destes ligantes, sendo o caso mais crítico os ligantes com pozolanas 2, mas também que confirmem melhores desempenhos mecânicos às idades iniciais, isto é, ativem a reação pozolânica.

5.1.1.4. CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA PIROGÉNICA

Numa tentativa de incrementar as resistências e promover as reações com sílica, foram adicionadas sílicas amorfas sintéticas. Utilizaram-se três tipos de sílicas, produtos CABOT com a caracterização apresentada na Tabela 32. De referir que a caracterização apresentada foi a fornecida na ficha técnica do fornecedor. As respetivas fichas técnicas encontram-se no Anexo 3.

Tabela 32 – Caracterização sílica pirogénica

Características Técnicas das sílicas sintéticas

	CAB-O-SIL M5	CAB-O-SIL H5	Ebrosil PD
Conteúdo em SiO ₂ (%)	99,9	99,9	98
Superfície específica (BET, m ² /g)	215	312,5	180
pH	4	3,91	6,5
Densidade (g/cm ³)	2,2	2,2	-

5.1.2. CARACTERIZAÇÃO ADITIVOS POLIMÉRICOS

5.1.2.1. CARACTERIZAÇÃO SUPERPLASTIFICANTES COMERCIAIS

Foram utilizados aditivos na forma de pó ou de soluções aquosas pertencentes às famílias dos poli(naftalenossulfonatos), poli(melaminassulfonatos) e policarboxilatos. Na Tabela 33 apresentam-se as características dos superplastificantes fornecidas pelas fichas técnicas e de segurança destes produtos comerciais.

Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 33 – Caracterização dos superplastificantes comerciais utilizados
(de acordo com informação dos fornecedores)

Característica	Superplastificante							
	SP-1	SP-2	SP-3	SP-4	SP-5	SP-6	SP-7	SP-8
Família de SP	PC	PC	PNS	PNS	PNS	PMS	PNS	PC
Aspetto Físico	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Pó	Pó	Pó
Cor	Castanho esverdeado	Verde-claro leitoso	Castanho-escuro	Castanho-claro	Castanho-claro	Branco	Castanho	Branco amarelado
pH	7	8,5	7,5	6-8	5,8-7,8	9-11,4 ⁽¹⁾	8 ⁽²⁾	-
Densidade (20 °C)	1,05	1,05	1,2	1,1	1,2	0,5-0,8	-	-
Teor Cloretos (%)	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	-	-	-	-	-
Teor Alcalis (%)	≤ 1	≤ 1,5	≤ 1	-	-	-	-	-
Solubilidade em água	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Miscível	Miscível	650 g/l	Solúvel	Solúvel

NOTA: SP – superplastificante; PC – policarboxilato; PNS – poli(naftalenossulfonato); PMS – poli(melaminassulfonato)

(1) - Solução 20%

(2) - Solução 10%

Apresentação e Discussão dos Resultados

Para os polímeros fornecidos em solução aquosa foi realizado ainda o ensaio de determinação do resíduo seco, cujos resultados se apresentam na Tabela 34.

Tabela 34 – Resíduo seco dos superplastificantes

Característica	SP-1	SP-2	SP-3	SP-4	SP-5
Resíduo seco (%)	20	21	40	24	40

Internamente foi verificado ainda o pH e condutividade de soluções de SP-3, SP-6, SP-7 e SP-8. Este ensaio foi realizado apenas para estes superplastificantes uma vez que estes foram os mais utilizados neste projeto. Obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 35.

Tabela 35 – Condutividade elétrica e pH dos superplastificantes comerciais

Característica	SP-3	SP-6 (solução 20%)	SP-6 (solução 10%)	SP-7 (solução 10%)	SP-8 (solução 10%)
Condutividade (mS/cm)	23,0	25,5	14,9	7,8	4,0
pH	7,8	10,2	10,5	7,9	7,7

Para os superplastificantes em pó foram ainda realizados ensaios de FTIR – Espectroscopia de Infravermelhos, de modo a determinar quais os compostos químicos que os constituem. Optou-se por realizar apenas FTIR para estes uma vez que foram os mais utilizados e também porque representavam as três famílias de superplastificantes utilizados. Nas Figuras 61 a 63 apresentam-se os diagramas obtidos seguida de uma explicação dos picos detetados e quais as ligações químicas responsáveis pelos mesmos.

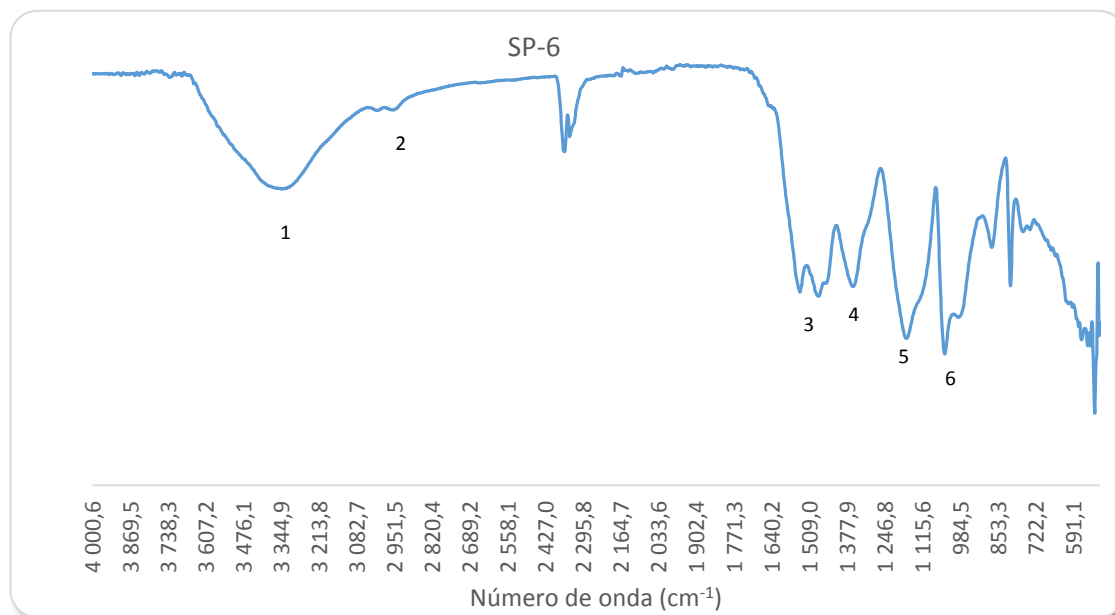


Figura 61 – Espectro de FTIR obtido para o superplastificante SP-6

Por análise da Figura 61 verificou-se a existência de seis zonas características ^[131]: O pico 1 a 3340 cm⁻¹ é característico da vibração de deformação axial do grupo O-H, resultante da associação polimérica; O pico 2 representa a banda a 3000 cm⁻¹ associada à vibração de deformação axial do grupo C-H; A banda 3 a 1500 cm⁻¹ associa-se à vibração de deformação axial da ligação C=C de compostos aromáticos; O pico 4 evidencia a banda a 1350 cm⁻¹ característica da vibração de deformação da ligação C-N; A zona 5 exibe a banda a 1170 cm⁻¹ característica da vibração de deformação do grupo C-O; E por fim o pico 6 apresenta uma zona a 1040 cm⁻¹ associada à vibração de deformação da ligação S=O.

O SP-6 é um plastificante da família das poli(melaminassulfonatos), facto comprovado pela análise FTIR onde se verificou a existência de picos característicos das ligações C=C dos aromáticos, C-N típicos dos grupos melamina e S=O típica do bissulfato. ^[112]

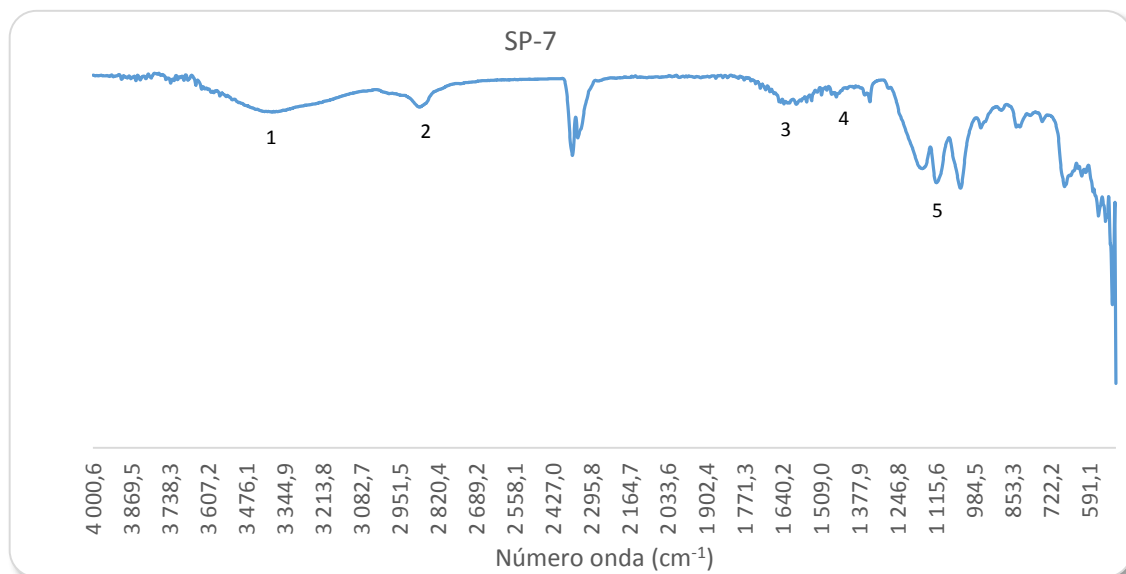


Figura 62 – Espectro de FTIR obtido para o superplastificante SP-7

Por análise da Figura 62 verificou-se a existência de cinco zonas características ^[131]: A banda 1 a 3380 cm⁻¹ caracteriza a vibração da deformação axial do grupo O-H, resultante da associação polimérica; O pico 2 exibe a banda a 2870 cm⁻¹ característica da vibração de deformação axial do grupo C-H; A zona 3 representada pela banda a 1600 cm⁻¹ associa-se à vibração de deformação axial da ligação C=C de compostos aromáticos; O pico 4 representa as bandas a 1460 e 1360 cm⁻¹ características da vibração de deformação angular da ligação CH₂ e CH₃; E por fim a zona 5 caracterizada pelas bandas a 1170, 1110 e 1040 cm⁻¹ que foram associadas à vibração de deformação do grupo S=O.

O SP-7 é um plastificante da família dos poli(naftalenossulfonatos), facto também comprovado pela análise FTIR onde se verificou a existência de picos característicos das ligações C=C dos aromáticos típicos do grupos naftaleno e a ligação S=O típica do sulfato. ^[112]

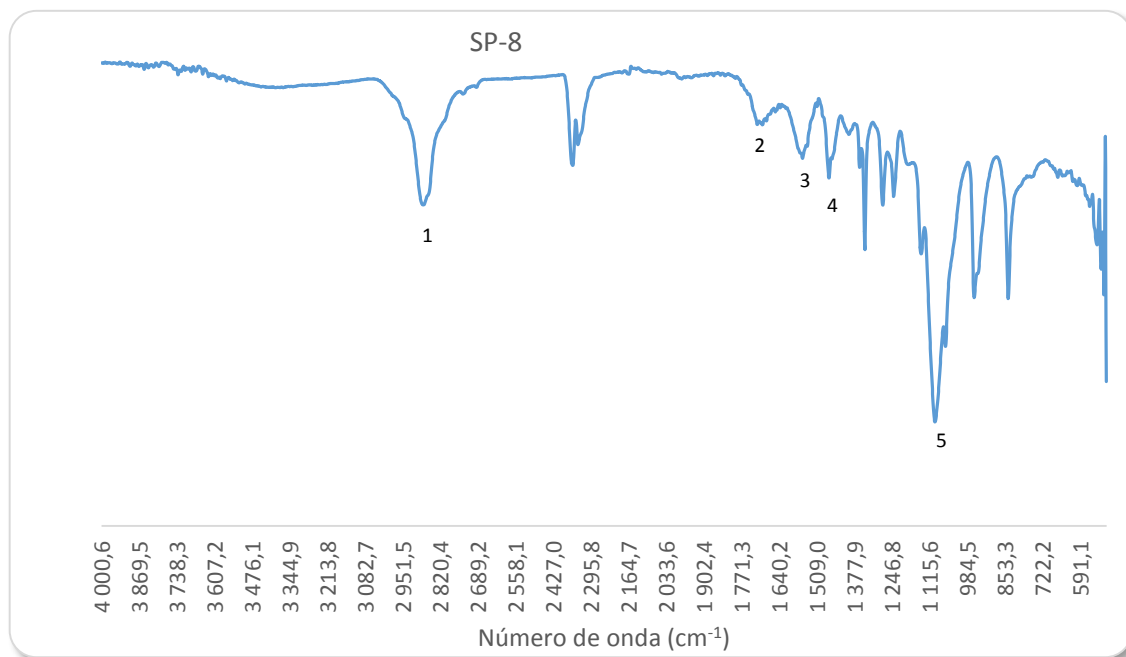


Figura 63 – Espectro de FTIR obtido para o superplastificante SP-8

Por análise da Figura 63 verificou-se a existência de cinco zonas características ^[131, 132]: O pico 1 representa a banda a 2880 cm⁻¹ característica da vibração de deformação axial do grupo C-H; A zona 2 evidencia a banda a 1720 cm⁻¹ característica da vibração de deformação axial do grupo C=O de ésteres; A banda 3 a 1560 cm⁻¹ associa-se à vibração de extensão do grupo COO⁻; O pico 4 exibe a banda a 1460 cm⁻¹ característica da vibração de deformação da ligação C-H; E por fim a Zona 5 caracterizada pela banda a 1090 cm⁻¹ é associada à vibração de extensão do grupo C-O-C.

O SP-8 é um policarboxilato e como tal verificou-se a existência de grupos característicos destes polímeros como é exemplo as ligações C=O, C-O-C e COO⁻. ^[108]

5.1.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÓIS POLIÉTERES COMERCIAIS

Os polióis poliéteres utilizados neste projeto foram designados por PG-1, PG-2 e PG-3.

O PG-3 resultou da mistura de 65 % de um poliól poliéter de peso molecular 6000 (comercializado pela REPSOL) com 35 % MPG (monopropilenoglicol).

Na Tabela 36 apresenta-se a caracterização do PG-1 e do PG-2. De referir que o poliól poliéter PG-3 resultou de uma mistura interna dos compostos referidos anteriormente não sendo realizada qualquer caracterização adicional. A caracterização dos restantes polióis foi a fornecida pelo fornecedor.

Tabela 36 – Caracterização dos polióis poliéteres comerciais

Designação	Peso molecular (g/mol)	pH	Viscosidade (mPa.s)
PG-1	500	13	386,5
PG-2	1000	13	306
PG-3	6000	-	-

5.1.2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPERPLASTIFICANTES COMERCIAIS MODIFICADOS

Alguns dos polímeros sintetizados resultantes da modificação dos superplastificantes comerciais foram caracterizados relativamente ao aspeto/cor, condutividade elétrica e pH. Foram também realizados ensaios de FTIR. Na Tabela 37 apresentam-se as características físicas destes polímeros.

Tabela 37 – Caracterização dos polímeros resultantes da modificação de superplastificantes comerciais

Característica	Polímeros				
	P1	P2	P5	P11	P12
Cor	Branco	Branco	Castanho claro	Branco	Branco
Estado	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido
Condutividade ⁽¹⁾ (mS/cm)	18,6	-	8,6	17,0	-
pH ⁽¹⁾	11,9	-	12,0	11,8	-

(1) – Condutividade e pH medidos em soluções aquosas com concentração mássica de 10%

As Figuras seguintes (Figura 64 a Figura 66) apresentam os diagramas de FTIR obtidos para os polímeros analisados. Além da explicação dos espetros de FTIR representados em cada figura, será feito também o paralelismo com os compostos que lhe dão origem (FTIR do silicato de sódio no Anexo 4). Estes diagramas de FTIR dizem respeito aos três polímeros que apresentaram melhores resultados nas misturas de ligantes pozolânicos (P1, P5 e P11).

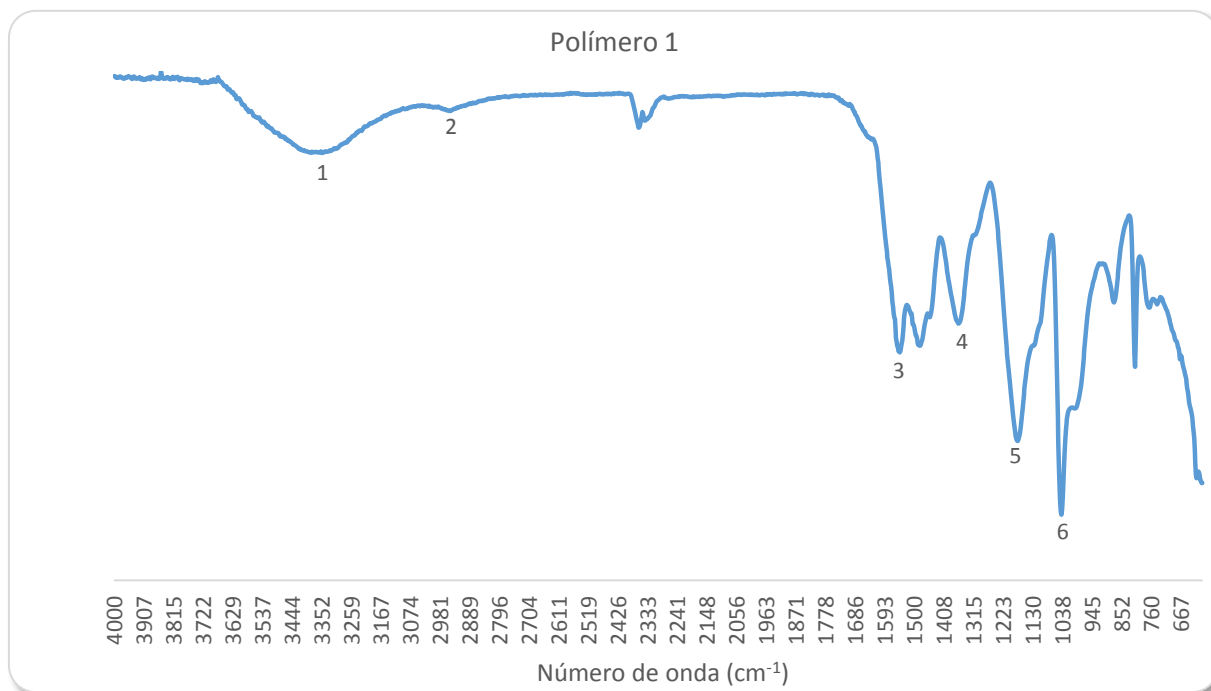


Figura 64 – Espectro de FTIR obtido para Polímero 1

Por análise da Figura 64 verificou-se uma grande similaridade ao espectro apresentado na Figura 61 que se refere ao superplastificante SP-6. De acordo com a informação encontrada na literatura ^[133, 134] e o Anexo 4, verificou-se que o silicato de sódio apresenta bandas absorção características da ligação Si-O na zona entre 1100 e 1000 cm⁻¹, zona onde o SP-6 também apresenta muitos picos de absorção característicos, sendo portanto difícil indicar qual o grupo responsável por essa absorção. A Figura 64 pode ser analisada nas seguintes zonas características: Pico 1 exibe a banda a 3350 cm⁻¹ característica da vibração de deformação axial do grupo O-H, resultante da associação polimérica; A zona 2 representa a banda a 2930 cm⁻¹ característica da vibração de deformação axial do grupo C-H (comparado com o do SP-6, esta banda mostra-se menos acentuada, possivelmente devido à quebra da ligação C-H motivada pela reação com o silicato de sódio); O pico 3 caracterizado pela banda a 1500 cm⁻¹ associada à vibração de deformação axial da ligação C=C de compostos aromáticos; O pico 4 apresenta a banda a 1360 cm⁻¹ associada à vibração de deformação da ligação C-N; O pico 5 mostra a banda a 1170 cm⁻¹ característica da vibração de deformação do grupo C-O; E por fim o Pico 6 representativo da banda a 1040 cm⁻¹ associada à vibração de deformação da ligação S=O e vibração da ligação Si-O, pois quando comparada com a do SP-6 esta banda parece estar mais intensa, o que pode significar a sobreposição dos dois grupos.

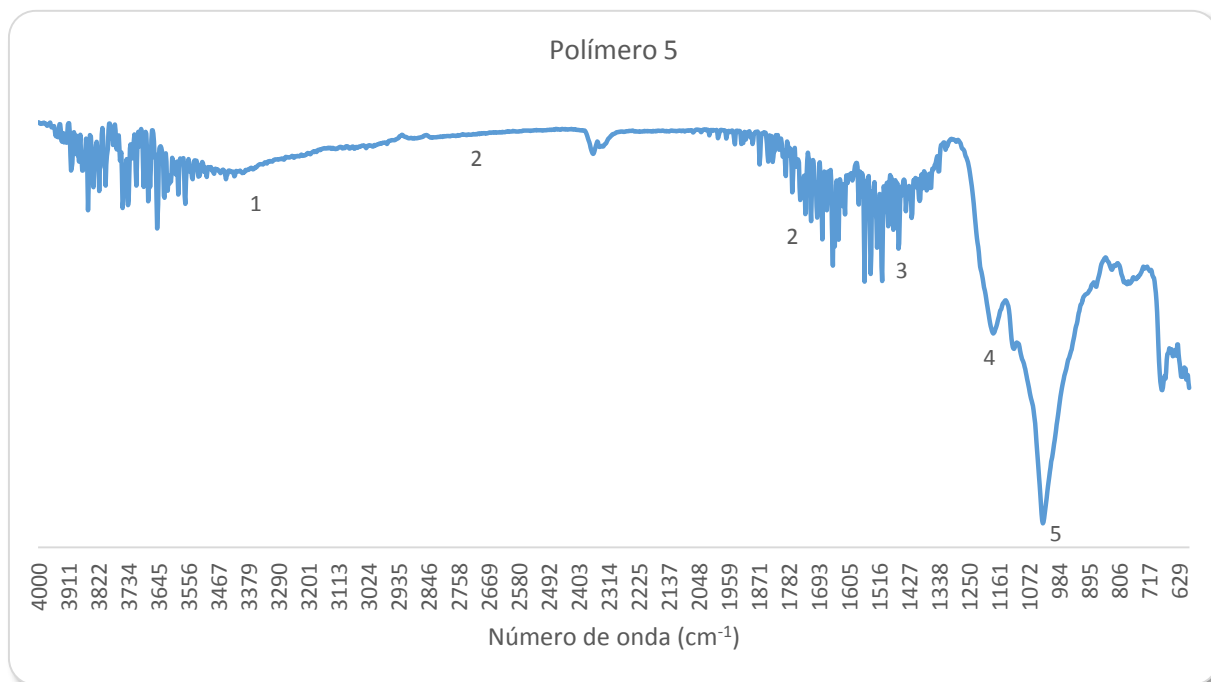


Figura 65 – Espectro de FTIR obtido para Polímero 5

O espectro apresentado na Figura 65 representa alguma similaridade com o apresentado na Figura 62. Apesar da síntese do polímero não envolver a adição de SP-7, o SP-3 é um superplastificante da mesma família, apresentando por isso as mesmas bandas características. Este espectro apresenta zonas com bastante ruído mas podem-se considerar as seguintes zonas: O pico 1 representativo da banda a 3390 cm^{-1} característica da vibração de deformação axial do grupo O-H, resultante da associação polimérica; Na zona 2 encontra-se a banda a 1630 cm^{-1} associada à vibração de deformação axial da ligação C=C de compostos aromáticos; O pico 3 representa a banda a 1430 cm^{-1} associada à vibração de deformação angular da ligação CH₂ e CH₃; A zona 5 foi associada à banda a 1180 cm^{-1} característica da vibração de deformação do grupo S=O; E por fim o pico 6 que representa a banda a 1030 cm^{-1} característica da vibração da ligação Si-O.

Verificou-se que a banda característica da vibração do grupo C-H presente no espectro do SP-7 (a 2870 cm^{-1}) quase que desapareceu nesta análise do polímero 5, tal pode dever-se à reação com o silicato de sódio.

Apresentação e Discussão dos Resultados

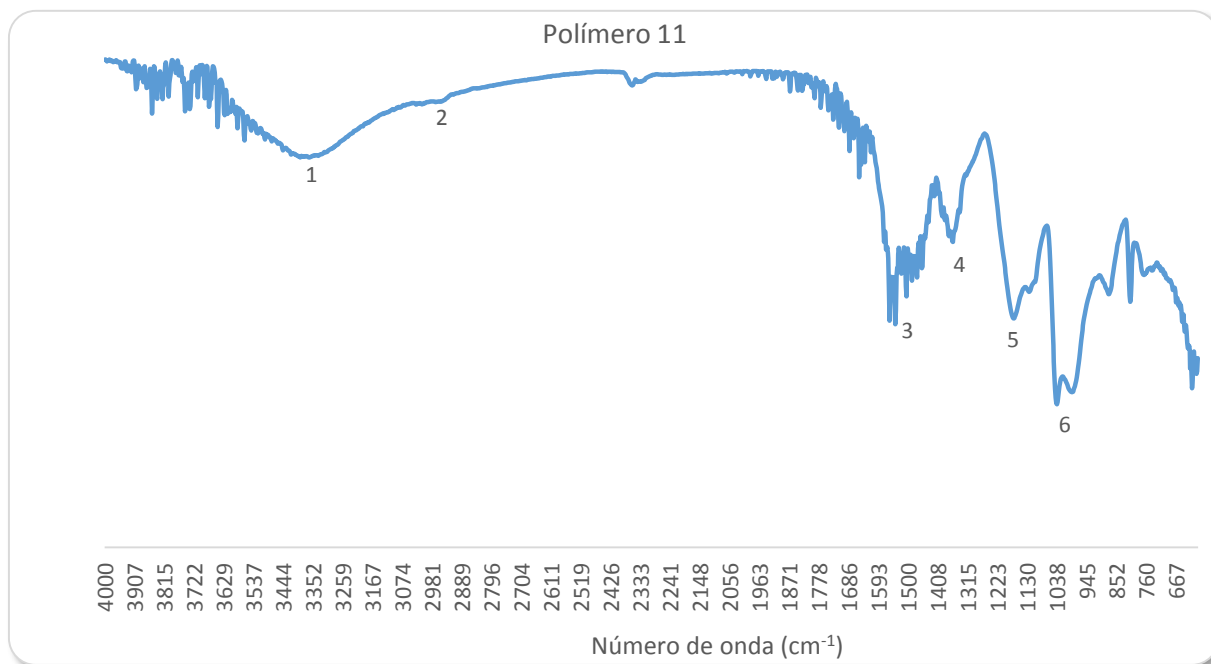


Figura 66 – Espectro de FTIR obtido para Polímero 11

O espectro do polímero 11 apresentado na Figura 66 assemelhou-se bastante ao apresentado na Figura 64, uma vez que foram sintetizados através dos mesmos componentes mas com proporções diferentes, este utilizou uma menor quantidade de silicato de sódio. Analisando as zonas características observaram-se os seguintes picos: O pico 1 representa a banda a 3350 cm⁻¹ característica da vibração de deformação axial do grupo O-H, resultante da associação polimérica; O pico 2 revela a banda a 2950 cm⁻¹ associada à vibração de deformação axial do grupo C-H (comparado com o do SP-6, esta banda mostra-se menos acentuada, possivelmente devido à quebra da ligação C-H motivada pela reação com o silicato de sódio); A zona 3 mostra a banda a 1500 cm⁻¹ associada à vibração de deformação axial da ligação C=C de compostos aromáticos; A zona 4 representa a banda a 1360 cm⁻¹ característica da vibração de deformação da ligação C-N; O pico 5 caracterizado pela banda a 1170 cm⁻¹ associada à vibração de deformação do grupo C-O; E por fim o Pico 6 a 1040 cm⁻¹ característico da vibração de deformação da ligação S=O e vibração da ligação Si-O. Este pico revelou-se menos intenso, possivelmente devido ao menor teor de silicato de sódio utilizado na síntese.

5.2. OTIMIZAÇÃO DE UTILIZAÇÃO DOS MATERIAIS: COMPOSIÇÕES E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Após caracterização dos materiais utilizados foram realizados vários ensaios com o objetivo final de colmatarem os problemas apresentados pelos ligantes compostos por pozolanas. Os ensaios realizados envolveram a preparação de argamassas cujo ligante resultou da mistura de cimento tipo I com adições cimentícias e adjuvantes químicos e/ou poliméricos. Numa primeira fase foram avaliados alguns adjuvantes comerciais que foram depois melhorados e otimizados por forma a conduzir a uma melhoria das propriedades mecânicas e reológicas destes cimentos compostos.

O diagrama representado na Figura 67 apresenta de uma forma genérica as várias fases do estudo e o que cada uma concerne.

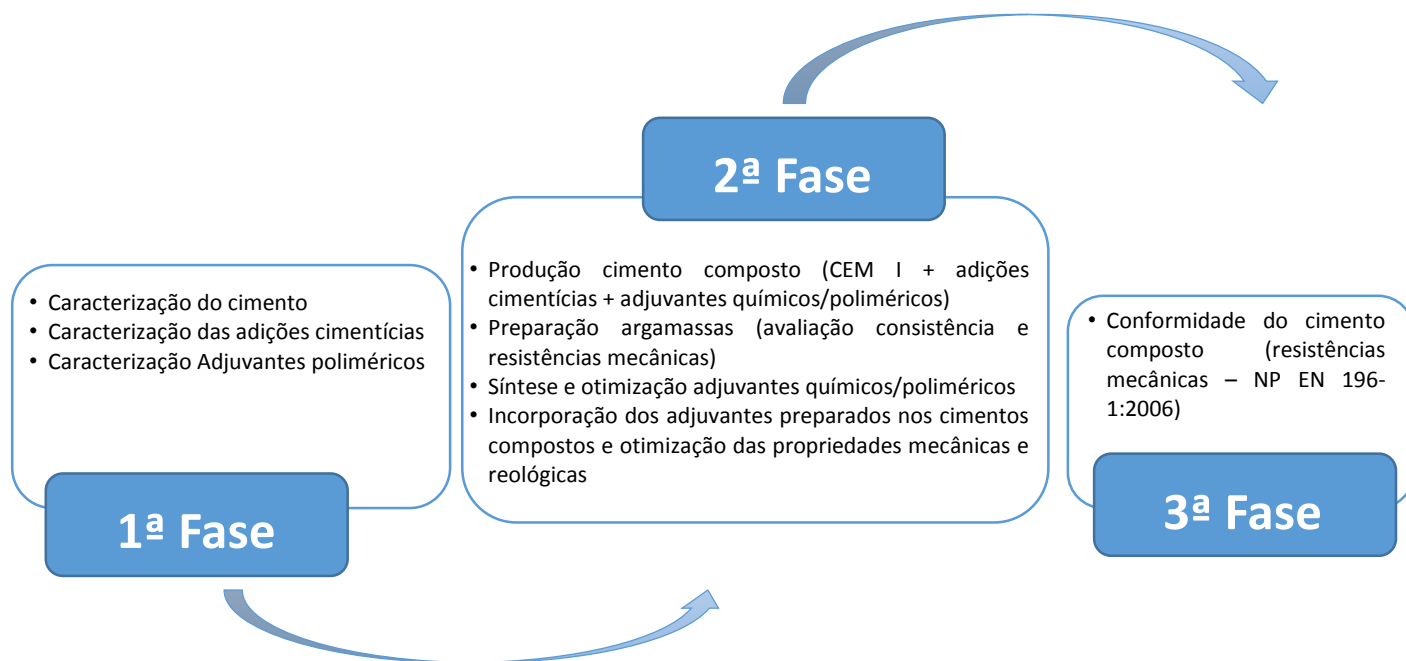


Figura 67 – Diagrama exemplificativo das várias etapas do procedimento experimental

5.2.1. ATIVAÇÃO ALCALINA DE POZOLANAS

Numa primeira abordagem foi analisada a viabilidade de produção de geopolímeros com Pozolanas 1. Esta ativação foi apenas concretizada para os ligantes com pozolanas 1 uma vez que estas apresentavam maior reatividade. Desta forma pretendia-se promover a ativação das reações de hidratação pozolânica e a formação de silicatos cálcicos hidratados conduzindo

Apresentação e Discussão dos Resultados

a valores de resistências iniciais mais elevados. Para a realização da ativação alcalina foram considerados como base principal os estudos realizados por Joseph Davidovits¹¹ aplicado a metacaulinos. Uma primeira etapa passou pela análise da composição química das pozolanas 1 por forma a tentar verificar o cumprimento das regras de Davidovits, facto que se verificou não ser possível devido principalmente ao baixo teor em Na₂O (óxido de sódio) presente nas pozolanas. Foram então adicionados outros compostos na tentativa de obter as seguintes razões molares:

$$0,20 < Na_2O/SiO_2 < 0,48$$

$$3,30 < SiO_2/Al_2O_3 < 4,50$$

$$0,80 < Na_2O/Al_2O_3 < 1,60$$

Apresenta-se na Tabela 38 as composições e respetiva validação das regras de Davidovits.

¹¹ Joseph Davidovits é um cientista francês que descobriu e inventou a química dos geopolímeros e as suas aplicações técnicas. Sendo autor e co-autor de mais de 130 artigos científicos e conferência, e mais de 50 patentes nesta área. Em 2008 publicou o livro de referência na área dos geopolímeros, intitulado “Geopolymer Chemistry & Applications”. [135]

Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 38 – Ativação alcalina das pozolanas 1: Composição dos ensaios

ID Argamassa	Composição (%)												Leis Davidovits			
	CEM I 42,5R	Pozolanas 1	Gesso	CaO	NaCl	Na ₂ SiO ₃	NaOH	NaAlO ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃	Na ₂ CO ₃	CaCl ₂	Ca(COOH) ₂	SP-7	Na ₂ Oeq/SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ Oeq/Al ₂ O ₃
AR 010	35	64,7											0,3	0,04	6,16	0,27
AR 011	35	57,2	7,18										0,3	0,04	6,16	0,27
AR 012	45	54,7											0,3	0,04	6,24	0,26
AR 013	45	47,96	6,74										0,3	0,04	6,24	0,26
AR 014	55	44,7											0,3	0,04	6,34	0,26
AR 015	55	38,4	6,3										0,3	0,04	6,35	0,26
AR 016	35	56,48	7,23		0,28		0,72						0,3	0,06	6,16	0,39
AR 017	35	56,48	7,23		0,28			0,72					0,3	0,05	6,05	0,30
AR 018	45	46,91	6,8		0,28		0,72						0,3	0,06	6,25	0,39
AR 019	45	46,91	6,8		0,28			0,72					0,3	0,05	6,13	0,29
AR 020	55	37,35	6,36		0,28		0,72						0,3	0,06	6,36	0,40
AR 021	55	37,35	6,36		0,28			0,72					0,3	0,05	6,22	0,29
AR 022	35	55,55			0,15					9			0,3	0,21	6,19	1,28
AR 023	35	48,05	7,5		0,15					9			0,3	0,22	6,19	1,36
AR 024	55	35,55			0,15					9			0,3	0,23	6,40	1,48
AR 025	55	28,05	7,5		0,15					9			0,3	0,25	6,43	1,61
AR 026	35	64,5											0,5	0,04	6,16	0,27
AR 027	35	62,35				0,15						2	0,5	0,04	6,17	0,28
AR 028	35	62,36									0,14	2	0,5	0,04	6,17	0,27

Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 38 (continuação) – Ativação alcalina das pozolanas 1: Composição dos ensaios

ID Argamassa	Composição (%)												Leis Davidovits			
	CEM I 42,5R	Pozolanas 1	Gesso	CaO	NaCl	Na ₂ SiO ₃	NaOH	NaAlO ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃	Na ₂ CO ₃	CaCl ₂	Ca(COOH) ₂	SP-7	Na ₂ Oeq/ SiO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Na ₂ Oeq/ Al ₂ O ₃
AR 029	35	62,5										2	0,5	0,04	6,17	0,27
AR 030	35	57,35		5	0,15							2	0,5	0,04	6,18	0,28
AR 031	55	44,5											0,5	0,04	6,34	0,26
AR 032	55	42,35			0,15							2	0,5	0,04	6,36	0,27
AR 033	55	42,36									0,14	2	0,5	0,04	6,36	0,26
AR 034	55	42,5										2	0,5	0,04	6,35	0,26
AR 035	55	37,35		5	0,15							2	0,5	0,04	6,39	0,27
AR 036	35	48,95			0,15	12,0			3,6				0,3	0,12	6,36	0,74
AR 037	35	42,77			0,15	14,98		3,0	3,8				0,3	0,16	5,95	0,93
AR 038	55	28,95			0,15	12,0			3,6				0,3	0,13	6,59	0,84
AR 039	55	22,77			0,15	14,98		3,0	3,8				0,3	0,17	6,12	1,07
AR 040	50	50											0,5	0,04	6,29	0,26
AR 041	50	50					5						0,5	0,16	6,29	0,99
AR 042	65	35											0,5	0,04	6,46	0,25
AR 043	65	35					5						0,5	0,17	6,46	1,10
AR 044	65	35				12,5	5						0,5	0,24	7,01	1,65
AR 045	35	65					5						0,5	0,15	6,16	0,92
AR 046	35	65				12,5	5						0,5	0,20	6,59	1,34
AR 047	50	50				12,5	5						0,5	0,22	6,77	1,48

Apresentação e Discussão dos Resultados

Estas composições dos agentes foram consideradas tendo por base a composição química das pozolanas 1 e dos vários aditivos minerais e químicos, por forma a conseguir-se cumprir as razões propostas por Davidovits para metacaulinos. Contudo, dadas as características químicas dos vários componentes foi impossível o cumprimento das mesmas, sendo estas as composições que mais se aproximavam destes objetivos (ver Tabela 38).

De forma a facilitar a compreensão dos resultados, os compostos corretivos foram denominados por agentes ativadores e apresentam a composição e procedimento de mistura indicado na Tabela 39.

Tabela 39 – Ativação alcalina das pozolanas 1: Designação, composição e modo de adição dos agentes ativadores

Agente	Composição	Modo de adição
1	0,28 % NaCl + 0,72 % NaOH	NaCl misturado com a pozolana e cimento; NaOH diluído na água de amassadura.
2	0,28 % NaCl + 0,72 % NaAlO ₂	NaCl misturado com a pozolana e cimento; NaAlO ₂ misturado na água de amassadura.
3	0,15 % NaCl + 9 % Na ₂ CO ₃	NaCl e Na ₂ CO ₃ misturados com a pozolana e cimento
4	0,15 % NaCl + 2 % Ca(COOH) ₂	NaCl e Ca(COOH) ₂ misturados com a pozolana e cimento
5	2 % Ca(COOH) ₂ + 0,14 % CaCl ₂	CaCl ₂ e Ca(COOH) ₂ misturados com a pozolana e cimento
6	2 % Ca(COOH) ₂	Ca(COOH) ₂ misturado com a pozolana e cimento
7	0,15 % NaCl + 12 % Na ₂ SiO ₃ + 3,6 % Al ₂ (SO ₄) ₃	NaCl misturado com a pozolana e cimento; Na ₂ SiO ₃ e Al ₂ (SO ₄) ₃ misturados na água de amassadura.
8	0,15 % NaCl + 14,98 % Na ₂ SiO ₃ + 3 % NaAlO ₂ + 3,8 % Al ₂ (SO ₄) ₃	NaCl misturado com a pozolana e cimento; Na ₂ SiO ₃ , NaAlO ₂ e Al ₂ (SO ₄) ₃ misturados na água de amassadura.
9	5 % NaOH	NaOH diluído na água de amassadura
10	5 % NaOH + 12,5 % Na ₂ SiO ₃	NaOH diluído na água de amassadura; Na ₂ SiO ₃ misturado na água de amassadura

Apresentação e Discussão dos Resultados

O procedimento de mistura apresentado na Tabela 39 foi idealizado de forma a minimizar o impacto no procedimento de preparação das argamassas. Assim, adicionaram-se os compostos sólidos e líquidos dos agentes combinados com os componentes sólidos e líquidos da argamassa, respetivamente.

De referir que as argamassas foram preparadas utilizando uma razão A/L constante e igual a 0,5. Como alguns agentes possuíam compostos líquidos, na forma de soluções aquosas, foi descontada da água total de amassadura a água presente no agente, mantendo-se desta forma a razão A/L constante. As percentagens indicadas dizem apenas respeito à massa seca do composto.

5.2.1.1. INFLUÊNCIA DO GESSO

A Figura 68 apresenta os resultados obtidos evidenciando a influência da adição de gesso na resistência à compressão e espalhamento. De referir que nesta situação o espalhamento foi realizado utilizando o método manual.

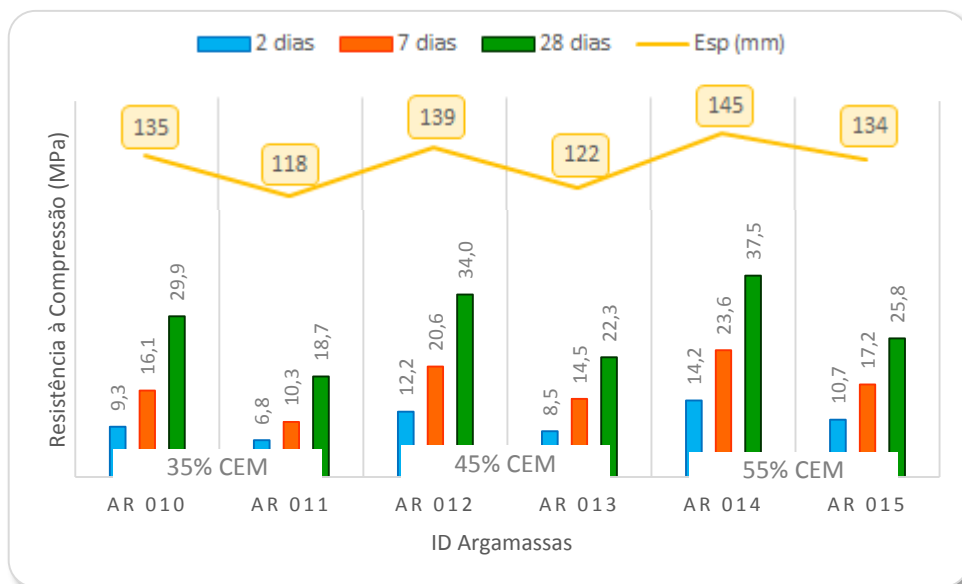


Figura 68 – Ativação alcalina das pozolanas 1: Influência do gesso

Da análise dos resultados apresentados verificou-se que a utilização de gesso aumenta a necessidade de água da argamassa, facto comprovado pela redução do espalhamento, o que torna a mistura mais seca e menos trabalhável (AR 011, AR 013 e AR 015). Esta adição conduziu

Apresentação e Discussão dos Resultados

ainda a uma diminuição na resistência à compressão, o que se deveu em parte à fraca trabalhabilidade da argamassa e dificuldade de moldação desta. Tal conduziu a provetes mais porosos e irregulares e por isso com menor resistência à compressão.

5.2.1.2. ATIVAÇÃO COM O AGENTE 1 E AGENTE 2

Nesta secção avaliou-se a ativação utilizando o agente 1 e 2 (ver Tabela 39) comparando qual o mais eficiente.

Na Figura 69 apresentam-se os resultados obtidos com estes agentes comparando-os com as argamassas sem realização de ativação.

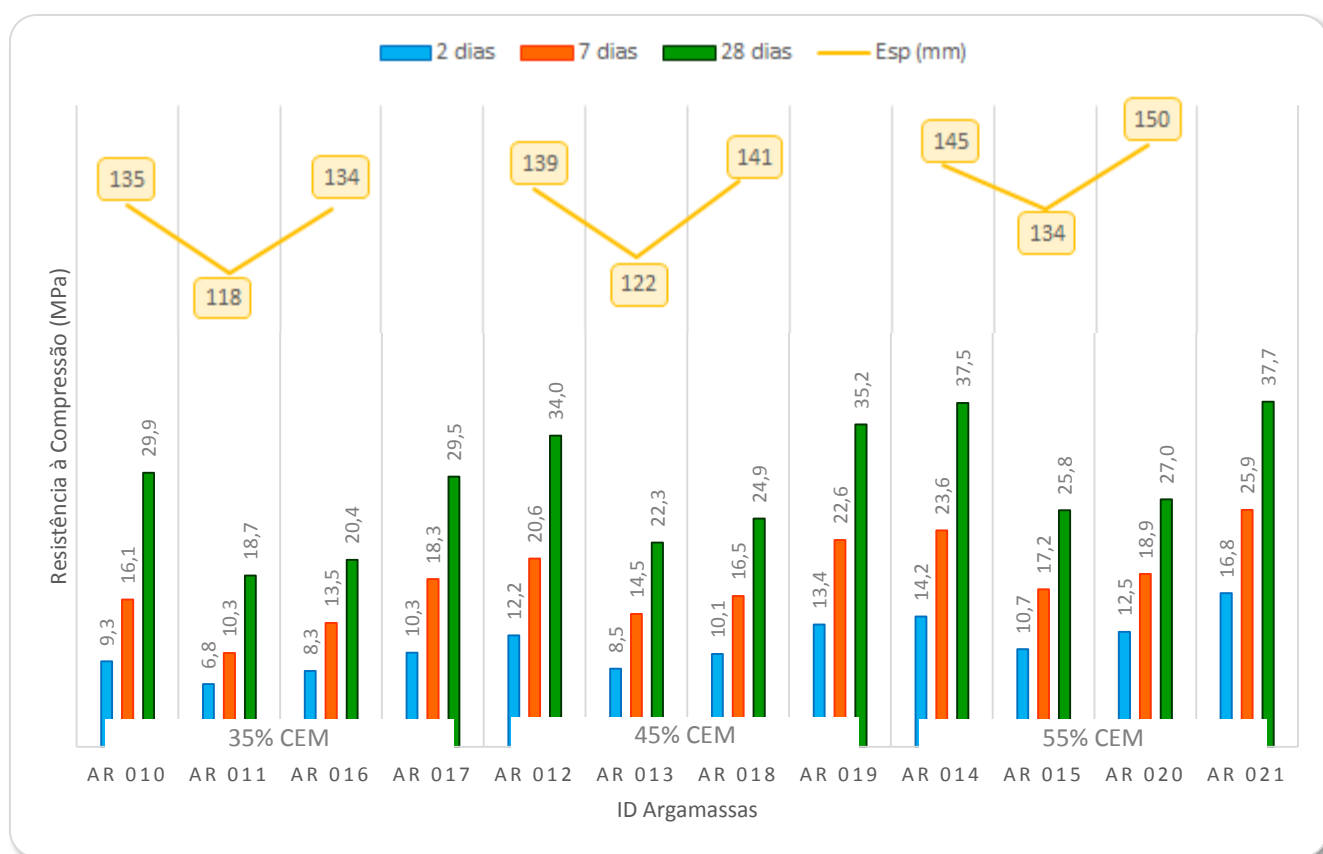


Figura 69 – Ativação alcalina das pozolanas 1: Ativação agente 1 e agente 2

Analisando as AR 010, AR 012 e AR 014, argamassas sem ativação, estas foram as que apresentaram melhores resistências à compressão, exibindo as argamassas com agente 2 (AR 017, AR 019 e AR 021) um desempenho mecânico semelhante. Contudo, convém referir que as misturas com ativação também têm a incorporação de gesso, que como verificado

Apresentação e Discussão dos Resultados

anteriormente prejudicam o comportamento mecânico. Quando comparadas com as argamassas com adição de gesso mas sem ativação (AR 011, AR 013 e AR 015), verificou-se que a introdução dos agentes melhorou as resistências sendo a ativação com agente 2 bastante mais eficaz. A ativação com agente 1 melhorou, em média, cerca de 18 % as resistências às idades iniciais (2 e 7 dias) enquanto o agente 2 conduziu a um incremento destas em cerca de 50 %. Logo concluiu-se que a ativação das misturas sem incorporação de gesso conduziria a melhores desempenhos mecânicos. A nível de consistência o agente 1 melhorou a trabalhabilidade das misturas (AR 016, AR 018 e AR 020), mas o agente 2, que incluía aluminato de sódio, um acelerador de presa, apresentou uma fraca trabalhabilidade. Este facto impossibilitou a realização do ensaio de espalhamento. Relativamente à consistência das argamassas preparadas, a não inclusão de gesso na composição das argamassas ativadas também iria favorecer esta característica. Isto porque como verificado anteriormente, a adição de gesso aumentou a absorção de água e reduziu a trabalhabilidade das argamassas.

5.2.1.3. ATIVAÇÃO COM O AGENTE 3

A influência do agente 3 (ver Tabela 39) na ativação das pozolanas 1 é evidenciada na Figura 70.

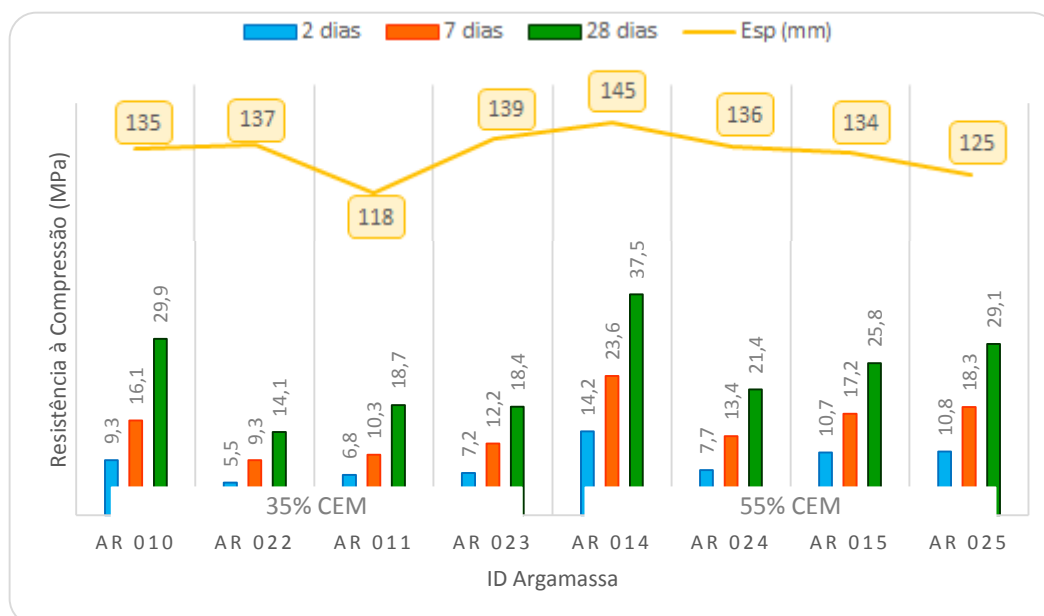


Figura 70 – Ativação alcalina das pozolanas 1: Ativação agente 3

Apresentação e Discussão dos Resultados

A utilização do agente ativador com carbonato de sódio não se mostrou benéfica. As amostras sem ativação e sem incorporação de gesso (AR 010 e AR 014) foram aquelas que apresentaram um melhor desempenho mecânico e reológico. A ativação das misturas com incorporação de gesso (AR 023 e AR 025) tiveram um comportamento mecânico muito semelhante ao obtido nas misturas com gesso e sem ativação (AR 011 e AR 015). No entanto, a ativação das misturas sem incorporação de gesso (AR 022 e AR 024) apresentaram uma quebra considerável no comportamento mecânico. A nível de consistência as argamassas apresentaram uma fluidez muito semelhante, exceto a AR 011 que tem uma trabalhabilidade muito baixa. A utilização deste agente também não conduziu aos resultados esperados, não atuando como ativador da reação pozolânica.

5.2.1.4. ATIVAÇÃO COM AGENTE 4, 5 E 6

Neste ponto foi avaliado o efeito dos agentes 4, 5 e 6 (ver Tabela 39), assim como a viabilidade de utilização de CaO. Esta última adição com o intuito de verificar se o aumento do calor de hidratação provocado pela hidratação do CaO, favorecia a ocorrência da geopolimerização e com isso o aumento das resistências mecânicas. Na Figura 71 apresenta-se a influência destes fatores na resistência à compressão e reologia das argamassas.

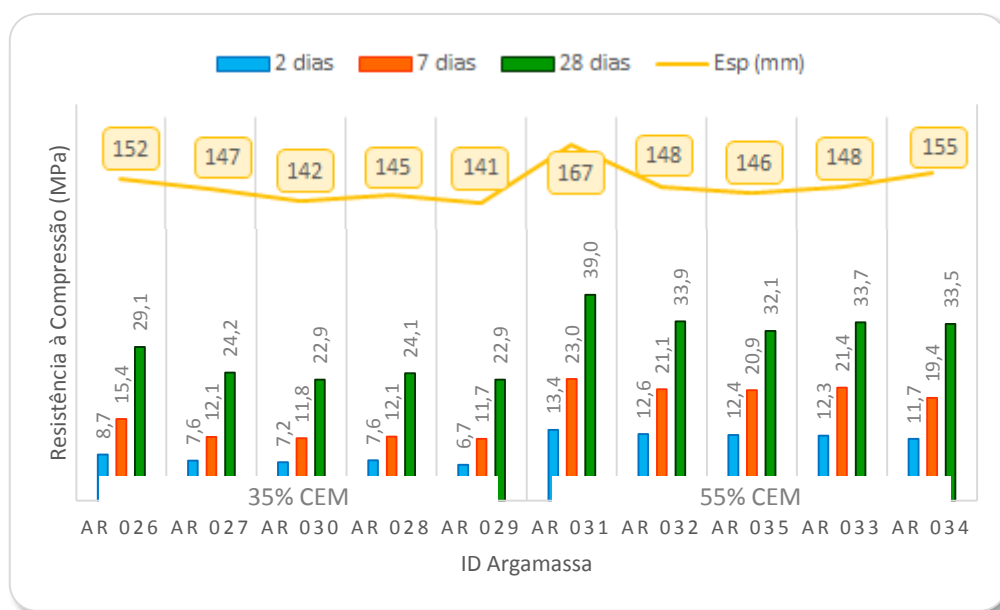


Figura 71 – Ativação alcalina das pozolanas 1: Ativação agente 4, 5 e 6

Apresentação e Discussão dos Resultados

Da análise da Figura 71 verificou-se que a presença de CaO (AR 030 e AR 035), que iria aumentar o calor de hidratação e consequentemente favorecer a geopolimerização (de acordo com a literatura uma cura a temperatura superior à ambiente favorece o processo de geopolimerização), não se traduziu numa melhoria das resistências pois apresentaram valores semelhantes aos obtidos sem CaO (AR 027 e AR 032).

A influência do agente 4 (AR 027 e AR 032) não melhorou as resistências, sendo que foram mesmo inferiores às obtidas pelas argamassas sem ativação (AR 026 e AR 031). O mesmo aconteceu com a utilização do agente 5 (AR 028 e AR 033) e do agente 6 (AR 029 e AR 034).

Os três agentes apresentaram um comportamento semelhante entre si, o que se verificou no facto de apresentarem valores de resistência muito próximos. Com estes agentes pretendia-se que a adição de compostos com Ca (cálcio) favorecesse a reação com a sílica das pozolanas e desta forma acelerasse a reação pozolânica, mas tal não verificou muito possivelmente devido a recombinação com outros compostos ou à sua estabilidade química.

A reologia das amostras preparadas diminuiu quando se realizou ativação, sendo tal mais notado para as misturas com maior teor de cimento. No entanto, as argamassas continuaram a apresentar-se trabalháveis.

5.2.1.5. AGENTES 7 E 8

As experiências com os agentes 7 e 8 (ver Tabela 39) não foram possíveis de realizar, dado ter ocorrido uma incompatibilização entre os compostos usados na mistura.

Aquando da mistura dos compostos líquidos (Na_2SiO_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) com a água ocorreu a formação instantânea de um precipitado, o que tornou impossível a execução das argamassas (ver Figura 72). O precipitado resulta da reação entre o silicato de sódio e sulfato de alumínio conduzindo à formação de um silicato insolúvel.

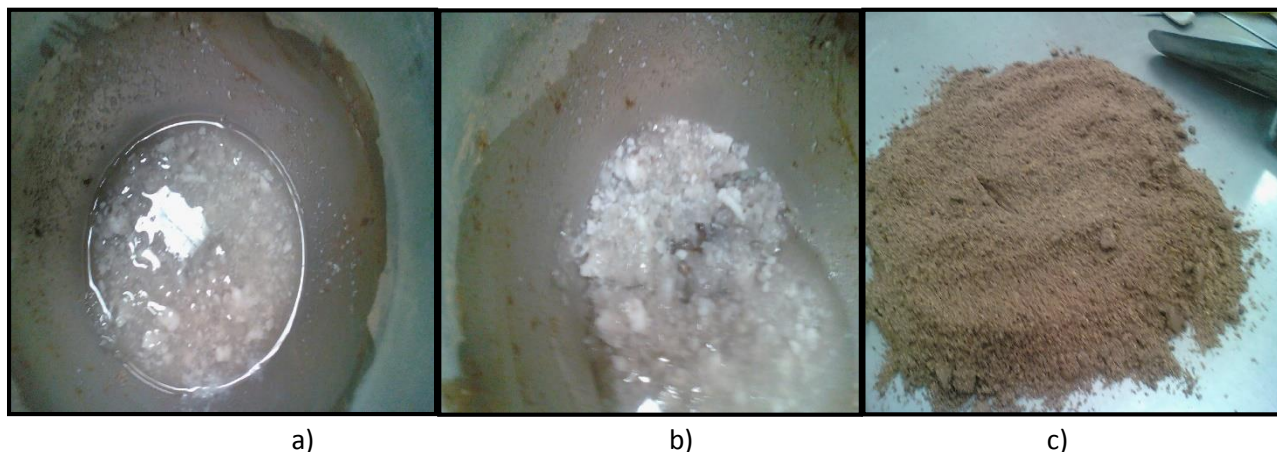


Figura 72 – Incompatibilização dos agentes 7 e 8
a) mistura dos compostos líquidos com a água e formação instantânea do gel; b) gel formado; c) aspeto da argamassa depois de pronta.

5.2.1.6. ATIVAÇÃO COM AGENTE 9 E AGENTE 10

Na Figura 73 apresentam-se os resultados obtidos para a ativação com silicato de sódio e/ou hidróxido de sódio.

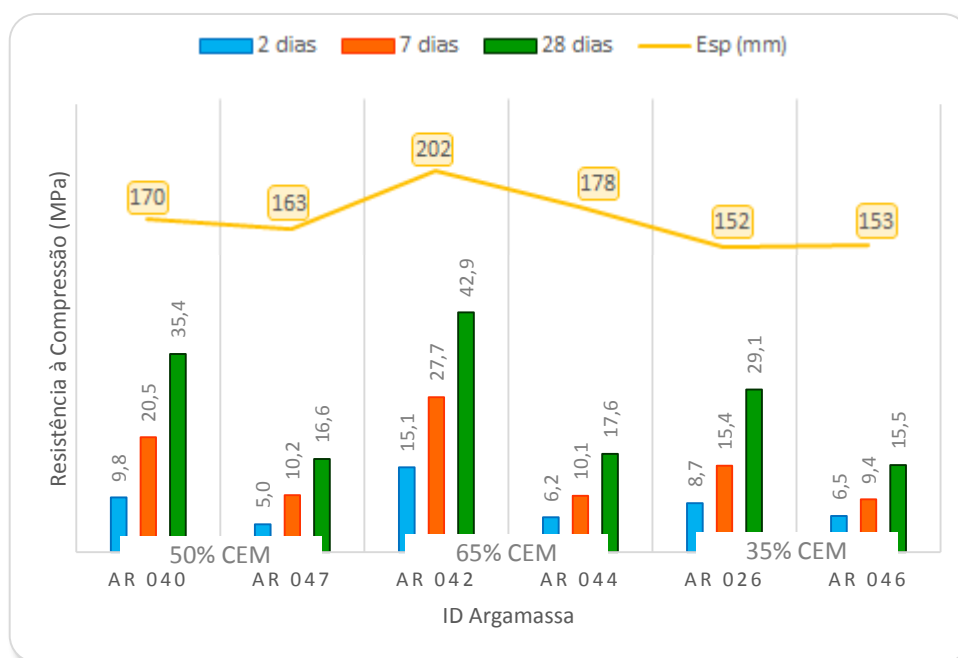


Figura 73 – Ativação alcalina das pozolanas 1: Ativação com agente 9 e 10

Da análise dos resultados verificou-se que a introdução de apenas NaOH (Agente 9) deixou a argamassa muito seca e com muito baixa trabalhabilidade, por isso foi impossível moldar provetes das AR 041, AR 043 e AR 045. Adicionando-se NaOH e Na_2SiO_3 – Agente 10 (AR 047, AR 044 e AR 046) a argamassa ficou mais fluida contudo com consistência inferior à verificada sem ativação (AR 040, AR 042 e AR 026).

Tendo em conta o comportamento mecânico das misturas realizadas, verificou-se que a ativação resultou num decréscimo das resistências mecânicas (AR 047, AR 044 e AR 046 – com ativação conjunta de NaOH e Na_2SiO_3).

De um modo geral, relativamente a esta ativação de acordo com as regras de Davidovits, verificou-se que para o material em causa foi impossível o cumprimento das mesmas. Apesar disso, foram avaliadas as misturas que mais se aproximavam dos valores propostos. Concluiu-se que ocorreu alguma incompatibilização da ativação resultando num decréscimo da resistência à compressão. Relativamente ao desempenho dos agentes ativadores, concluiu-se que foi o agente 2 que apresentou melhores, contudo, como é um acelerador de presa (NaAlO_2), levou a uma redução da consistência e da trabalhabilidade.

A incorporação de gesso ou CaO não refletiu qualquer benefício na ativação, sendo que no caso da adição de gesso ocorreu uma acentuada redução da consistência das argamassas e diminuição das resistências.

5.2.2. REDUÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS POZOLANAS: INTRODUÇÃO DE ADITIVOS E ADJUVANTES

5.2.2.1. ESTUDO DE SUPERPLASTIFICANTES APLICADOS ÀS POZOLANAS 1

Como referido anteriormente, um dos maiores problemas apresentados por estes ligantes pozolânicos foi a elevada absorção de água que conduziu a uma menor trabalhabilidade das argamassas preparadas. Verificou-se ainda que no caso das pozolanas 1 este fator não era muito preponderante, contudo a incorporação de superplastificantes tornou-se indispensável para o ajuste de uma reologia adequada e aplicabilidade das argamassas. O estudo de ligantes pozolânicos é recente e ainda sem grande difusão científica.

Apresentação e Discussão dos Resultados

Deste modo optou-se por avaliar compostos utilizados atualmente em cimentos e betões e cujo comportamento em misturas de cimento Portland se encontra definido.

Assim, foi realizado um estudo sobre a aplicabilidade e compatibilidade de vários tipos de superplastificantes a estes ligantes compostos com pozolanas 1. Este estudo incidiu sobre a influência da adição de SP-7, SP-8 e SP-6. As misturas que foram preparadas apresentam a composição indicada na Tabela 40.

Tabela 40 – Estudo de superplastificantes em ligantes com pozolanas 1: Composição dos ensaios

ID Argamassa	% CEM I 42,5R	% Pozolana 1	% SP-8	% SP-7	% SP-6
AR 048	35	64,7	0,3		
AR 049	35	64,6		0,4	
AR 050	35	64,6			0,4
AR 051	55	44,6	0,4		
AR 052	55	44,5		0,5	
AR 053	55	44,5			0,5

Por forma a avaliar a eficiência dos superplastificantes utilizados foram realizados ensaios de desempenho mecânico e consistência. Para facilitar a compreensão da interação dos superplastificantes nos ligantes pozolânicos, as argamassas foram produzidas com razão A/L constante e igual a 0,5 (correspondente a 225 g de água por argamassa).

Na Tabela 41 apresentam-se os resultados obtidos para as misturas preparadas.

Tabela 41 – Ligante com pozolanas 1: Estudo de superplastificantes

ID Argamassa	% CEM I 42,5R	Razão A/L	Espalhamento (mm)	Resistência à Compressão (MPa)		
				2 Dias	7 Dias	28 Dias
AR 048	35	0,5	150	6,3	11,6	21,5
AR 049	35	0,5	149	6,8	13,7	24,5
AR 050	35	0,5	150	6,8	13,2	23,9
AR 051	55	0,5	(1)	10,7	18,9	28,2
AR 052	55	0,5	177	11,4	24,5	39,2
AR 053	55	0,5	167	10,0	22,4	36,1

(1) Argamassa muito aguada, não foi possível medir o espalhamento

Apresentação e Discussão dos Resultados

Analisando os três superplastificantes verificou-se que conduziram a valores similares nas resistências à compressão das argamassas. Relativamente à consistência exibida o SP-8, um superplastificante da última geração, foi aquele que apresentou um maior incremento na consistência. No entanto, e apesar de as dosagens de utilização deste serem inferiores, analisando os resultados globais obtidos e os fatores económicos, considerou-se o SP-7 mais adequado para as misturas pozolânicas avaliadas (AR 049 e AR 052).

Desta forma concluiu-se que para os ligantes com pozolanas 1 a utilização de superplastificantes da família dos poli(naftalenossulfonato) foram os mais adequados para as características pretendidas.

5.2.2.2. COMPARAÇÃO DE POLI(NAFTALENOSSULFONATOS)

Do estudo anterior concluiu-se que os poli(naftalenossulfonatos) eram os mais adequados. Com estes ensaios pretendeu-se avaliar se a natureza química do naftaleno iria influenciar o seu desempenho nos ligantes compostos. Para tal utilizaram-se dois tipos de poli(naftalenossulfonatos), um de base sódica e outro potássica (ver Tabela 42).

Tabela 42 – Designação dos Poli(naftalenossulfonatos) utilizados

Tipo Poli(naftalenossulfonato)	Designação	Marca	Estado	Resíduo Seco (%)
Sódico	SP-4	MC-Bauchemie	Líquido	23,7
	SP-5	MC-Bauchemie	Líquido	40,4
Potássico	SP-7	Chryso	Sólido	-

Foram preparadas as misturas com a composição apresentada na Tabela 43.

Tabela 43 – Ligante com pozolanas 1: Comparação de poli(naftalenossulfonatos)

ID Argamassa	% CEM I 52,5R	% Pozolanas 1	% SP-7	% SP-4	% SP-5
AR 054	50	50	0,2		
AR 055	50	50		0,84	
AR 056	50	50			0,5
AR 057	50	50	0,1		0,25

Apresentação e Discussão dos Resultados

De notar que no caso dos poli(naftalenossulfonatos) líquidos se utilizou o equivalente a ter apenas o poli(naftalenossulfonato) sólido, isto é, em resíduo seco todos foram adicionados numa percentagem de 0,2 % em peso de ligante. Na argamassa AR 057 foi utilizada uma mistura na proporção de 1:1 de SP-7 e SP-5.

As argamassas foram preparadas com uma razão A/L = 0,5, sendo que no caso dos poli(naftalenossulfonatos) líquidos foi descontado da quantidade de água de amassadura a presente no superplastificante. Durante o processo de preparação das argamassas as condições laboratoriais foram mantidas a 20 °C e 65 % HR. De referir que a quantidade de plastificante foi relativa à quantidade de ligante utilizada.

A Figura 74 representa a resistência à compressão e consistência de cada mistura preparada.

Analisando os resultados apresentados, verificou-se que os valores de resistência à compressão dos vários poli(naftalenossulfonatos) às idades de ensaio estudadas foram muito próximos, o que indica que esta pozolana comporta-se de forma semelhante tanto para poli(naftalenossulfonatos) de natureza sódica como potássica. Verificou-se ainda que o poli(naftalenossulfonato) sódico com maior resíduo seco (SP-5) tem um poder fluidificante superior aos restantes.

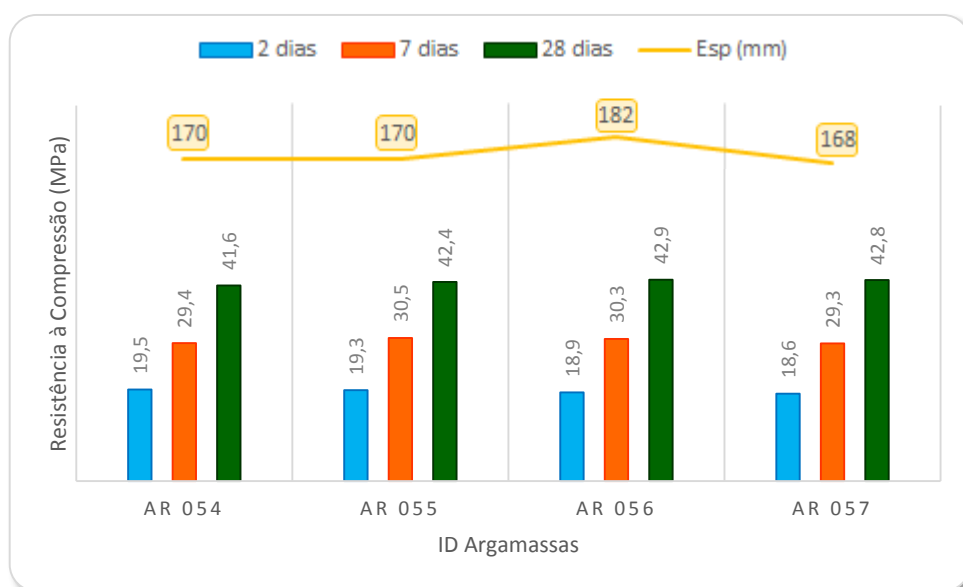


Figura 74 – Ligante com pozolanas 1: Comparação de poli(naftalenossulfonatos)

Concluiu-se, portanto, que para o ligante em análise, a natureza do poli(naftalenossulfonato) usado não teve influência no desenvolvimento das resistências mecânicas.

5.2.2.3. ADITIVOS DE MOAGEM APLICADOS À MOAGEM DAS POZOLANAS

Com o objetivo de reduzir a absorção de água dos ligantes com pozolanas 2 (os mais complicados na aquisição de uma reologia adequada) utilizaram-se diferentes aditivos de moagem. Com estes aditivos pretendia-se favorecer esta redução, de forma a reduzir a necessidade de adjuvantes no produto final e ajustar a reologia de argamassas com cimento pozolânico às necessidades de utilização. Foram analisados dois tipos de aditivos utilizados em três dosagens de moagem diferentes. Estes aditivos de moagem são produtos MAPEI, utilizados nas dosagens de 1000 g/ton, 2000 g/ton e 3000 g/ton e com a seguinte designação (fichas técnicas no Anexo 5):

MA.G.A. C/150 – Adjuvante que permite melhorar as resistências a curto e/ou longo prazo.

MA.G.E./W-PCE3004 – Adjuvante de moagem particularmente recomendado para cimentos com adição de pozolanas, escórias e cinzas volantes. Melhora as resistências e a trabalhabilidade.

Procedeu-se à moagem laboratorial das pozolanas num moinho de bolas, ressaltando que cada moagem utilizou o mesmo tipo e quantidade de carga e teve a mesma duração, variando apenas o aditivo utilizado e a sua quantidade.

A Tabela 44 mostra a caracterização física das várias moagens de pozolanas, sendo indicado também o tipo de aditivo e a dosagem utilizada.

Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 44 – Aditivos de moagem MAPEI: Caracterização física das pozolanas 2

Aditivo de moagem	Dosagem (g/ton)	Resíduo 45 µm (%)	Blaine (cm ² /g)
M.A.G.A. C/150	1000	5,1	9652
	2000	5,2	9170
	3000	4,4	9095
MA.G.E./W-PCE3004	1000	7,5	9537
	2000	6,2	9421
	3000	6,4	9003

A realização de ensaios mecânicos teve como objetivo não apenas a avaliação do desempenho dos aditivos de moagem, mas também verificar a compatibilidade destes com os adjuvantes utilizados no produto final. Na Tabela 45 apresenta-se a composição das argamassas que foram preparadas.

Tabela 45 – Aditivos de moagem MAPEI: Composição dos ensaios

ID Argamassa	% CEM I 52,2R	Pozolanas 2			% SP-7	% SP-8	% SP-5
		Aditivo	Dosagem (g/ton)	% Pozolana			
AR 058	50	MA.G.A C/150	1000	50			
AR 059	50		2000	50			
AR 060	50		3000	50			
AR 061	50	MA.G.E./W-PCE3004	1000	50			
AR 062	50		2000	50			
AR 063	50		3000	50			
AR 064	50		1000	50		0,6	
AR 065	50		2000	50		0,6	
AR 066	50		3000	50		0,6	
AR 067	50		1000	50		0,5	
AR 068	50		2000	50		0,4	
AR 069	50			50		0,5	
AR 070	50		3000	50		0,5	
AR 071	50	1000	50	1,0			
AR 072	50		50	1,5			
AR 073	50		50			3,71	
AR 074	50		50			2,50	

Apresentação e Discussão dos Resultados

Durante o processo de preparação das argamassas as condições laboratoriais foram mantidas a 20 °C e 65 % HR.

A quantidade de superplastificantes foi relativa à quantidade de ligante usada. Utilizaram-se estes superplastificantes pois o seu comportamento em ligantes pozolânicos já havia sido abordado e apresentaram bons resultados. Assim, pretendeu-se verificar a sua adequabilidade para os ligantes com pozolanas 2 e também a sua compatibilidade com os aditivos de moagem utilizados.

De seguida apresenta-se os resultados obtidos, analisando-se primeiramente o desempenho dos aditivos de moagem e depois a sinergia entre estes e superplastificantes.

MA.G.A. C/150 vs. MA.G.E./W-PCE3004

Nesta secção avaliou-se a eficiência dos aditivos de moagem e quantidades utilizadas.

A realização destes ensaios utilizando uma razão A/L = 0,5 foi impossível (argamassa muito seca), por isso procedeu-se ao ajuste da água de amassadura utilizada de modo a obter argamassas com espalhamento de 200±5 mm. Na Figura 75 pode observar-se a resistência à compressão e a razão A/L para cada uma das misturas avaliadas.

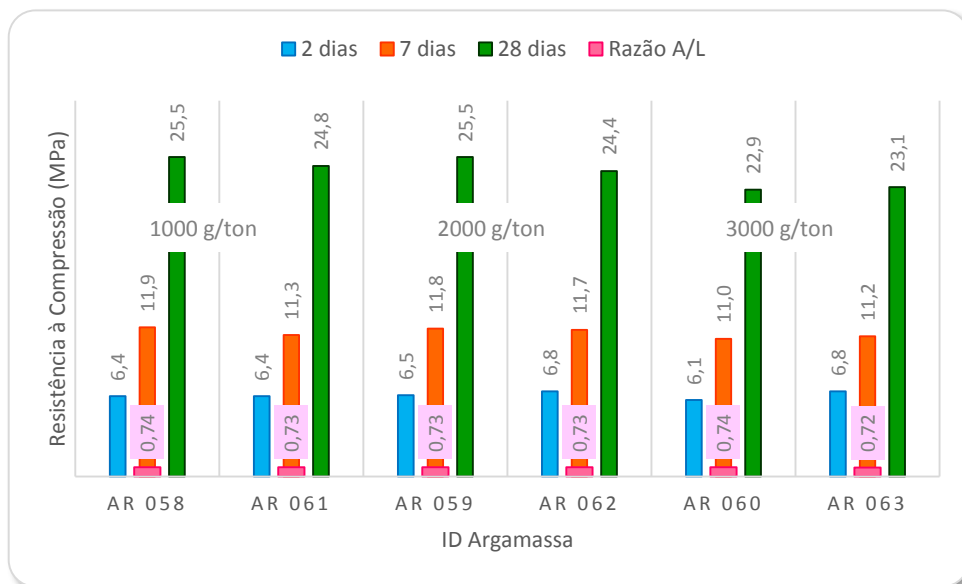


Figura 75 – Ligantes com pozolanas 2: Comparação de aditivos de moagem

Apresentação e Discussão dos Resultados

Analisando os resultados obtidos verificou-se que quantidades de aditivos de moagem superiores a 2000 g/ton conduziram a prejuízos nas resistências mecânicas a 28 dias (menor resistência à compressão). Quanto à eficiência dos aditivos de moagem, eles apresentaram desempenhos semelhantes tanto a nível de redução de absorção de água por parte da pozolana (razões A/L semelhantes para o mesmo espalhamento) como a nível de comportamento mecânico (semelhantes resistências mecânicas). Contudo o aditivo M.A.G.E./W-PCE3004 foi ligeiramente mais eficaz na redução da necessidade de água de amassadura principalmente na dosagem de 3000 g/ton.

Avaliação do Desempenho do Aditivo MA.G.E./W-PCE3004

Para esta segunda série de ensaios foi adicionado um superplastificante de modo a promover a execução das argamassas com uma razão A/L de 0,5. O superplastificante utilizado foi o SP-8, um superplastificante em pó da última geração e com um grande poder de fluidificação, avaliado em dois teores de utilização. Obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 46.

Para estes ensaios utilizaram-se as moagens de pozolanas com o aditivo MA.G.E./W-PCE3004, pois este era o indicado para o material em estudo (pozolanas) e para as especificações pretendidas (redução da absorção de água).

Tabela 46 – Desempenho do aditivo MA.G.E./W PCE3004: Resultados obtidos

ID Argamassa	Pozolanas 2		% SP-8	Razão A/L	Espalhamento (mm)	Resistência à Compressão (MPa)		
	Aditivo	Dosagem (g/ton)				2 Dias	7 Dias	28 Dias
AR 064	MA.G.E./W-PCE3004	1000	0,6	0,5	198	10,3	17,2	31,4
AR 067			0,5	0,5	172	12,4	19,9	35,9
AR 065		2000	0,6	0,5	218	10,6	17,0	30,7
AR 069			0,5	0,5	171	13,9	21,7	37,8
AR 066		3000	0,6	0,5	(1)	10,2	16,3	31,4
AR 070			0,5	0,5	165	13,8	22,2	35,4

(1) Argamassa muito fluída, não foi possível realizar o ensaio de espalhamento

Apresentação e Discussão dos Resultados

Analisando os resultados obtidos concluiu-se que a utilização de 0,5 % de SP-8 era suficiente para as argamassas ficarem com uma boa trabalhabilidade. A utilização de 0,6 % de SP-8 mostrou-se excessiva conduzindo a argamassas com uma elevada fluidez. A dosagem de 0,5 % de SP-8 também foi a que apresentou melhores valores de resistências à compressão.

A nível de dosagem de aditivo de moagem, não se verificaram grandes diferenças nas resistências. Quanto ao espalhamento só foi evidente a influência do aditivo de moagem quando utilizado 0,6 % de SP-8, em que maiores quantidades de MA.G.E./W-PCE3004 conduziram a argamassas mais fluidas. Quando utilizado 0,5 % de SP-8 não existiram diferenças significativas nos espalhamentos exibidos.

Destes resultados verificou-se que para as condições avaliadas a utilização de aditivo de moagem MA.G.E./W-PCE3004 na dosagem de 1000 g/ton era adequada, não existindo vantagens técnicas ou económicas na utilização de dosagens superiores.

Comparação de Poli(naftalenossulfonatos) – SP-7 vs. SP-5

Com estes ensaios pretendeu-se verificar a influência da natureza de poli(naftalenossulfonatos) nestes ligantes, utilizando-se um naftaleno sulfonato de potássio (SP-7) e um naftaleno sulfonato de sódio (SP-5). As dosagens de poli(naftalenossulfonato) foram iguais, sendo que no SP-5 a quantidade adicionada teve em conta o resíduo seco deste (40,4 %). De referir que nas argamassas com adição de SP-5 foi retirada à água correspondente a $A/L = 0,5$ (225 g) a água presente no superplastificante.

Para estes ensaios foi utilizada a moagem de pozolanas com 1000 g/ton do aditivo MA.G.E./W-PCE3004. Optou-se por esta moagem uma vez que o estudo anterior conduziu a esta dosagem ótima e este era aditivo com as especificações requeridas para as pozolanas. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 76.

Apresentação e Discussão dos Resultados

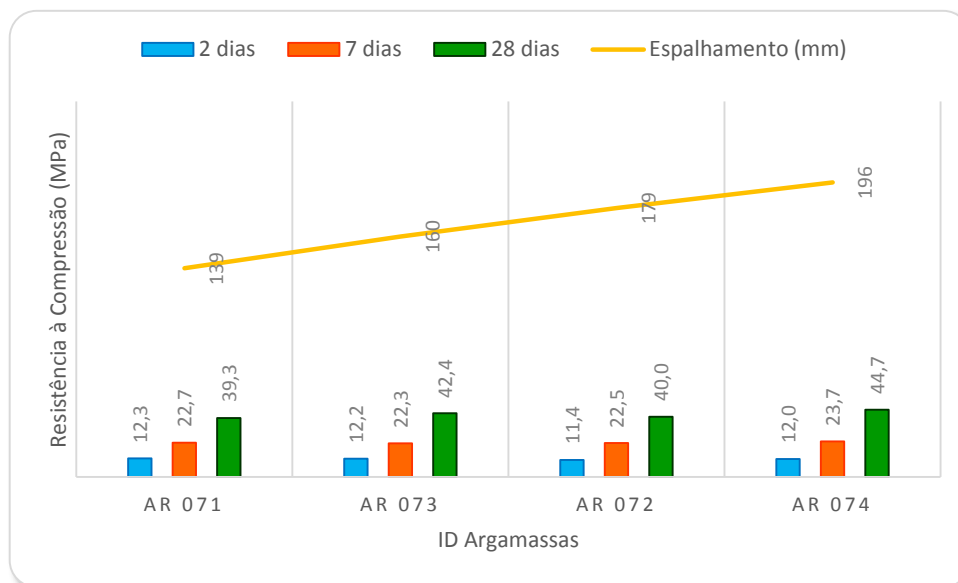


Figura 76 – Ligantes com pozolanas 2: comparação de poli(naftalenossulfonatos)
(Moagem: 1000 g/ton de MA.G.E./W-PCE3004)

Pela análise da Figura 76 verificou-se que o SP-5 foi mais eficiente que o SP-7, tanto a nível mecânico (maiores valores de resistência, principalmente a 28 dias) como a nível fluidez da argamassa (maiores espalhamentos) para iguais dosagens. Para estes ligantes concluiu-se que a natureza química do poli(naftalenossulfonato) influenciou os resultados obtidos, sendo os poli(naftalenossulfonatos) de natureza sódica mais eficazes. Esta maior eficácia do SP-5 pode estar relacionado com o facto de este superplastificante ser adicionado na forma de dispersão aquosa. Este facto facilitou a ação/reação do SP-5 com o ligante pozolânico, uma vez que como as pozolanas 2 apresentavam uma elevada absorção de água pode limitar a solubilização dos pós redispersíveis (SP-7) e desta forma prejudicar a sua atuação nos ligantes em estudo.

Deste estudo puderam retirar-se como principais conclusões: O aditivo MA.G.E./W-PCE3004 apesar de ter as especificações requeridas para a utilização em pozolanas, não se mostrou eficaz na moagem das pozolanas 2; A sua utilização não anulou a elevada absorção de água destas pozolanas nem a necessidade de utilização de superplastificantes; À semelhança do ocorrido nos ligantes com pozolanas 1, os plastificantes de última geração apresentaram um poder fluidificante superior (SP-8). Contudo os superplastificantes de base naftaleno tiveram um papel mais ativo no ganho de resistências, principalmente a 28 dias.

5.2.2.4. AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DISPERSANTES NAS POZOLANAS MODIFICADAS

Mesmo com a utilização de aditivos de moagem inovadores e específicos para utilização em ligantes com pozolanas, não foi possível um ajuste adequado da reologia dos ligantes com pozolanas 2 sem recorrer à utilização de superplastificantes. Desta forma, foram realizados alguns ensaios por forma a tentar minimizar o efeito de absorção de água, nomeadamente a realização de uma modificação das pozolanas 2. Estas pozolanas foram alvo de duas formas de modificação realizadas em fábrica com o objetivo de reduzir a necessidade de adjuvantes e ajustar a reologia das argamassas produzidas com cimento pozolânico. A informação relativa à modificação da pozolana é confidencial pelo que não foi aqui referenciado, nem caracterizado. Estas duas modificações das pozolanas 2 foram designadas doravante por pozolanas modificadas 1 e pozolanas modificadas 2. De referir que esta modificação só abrangeu as pozolanas 2.

De forma a otimizar esta modificação foi avaliado o efeito da adição de dispersantes de base poliálcool poliéter adicionado às pozolanas modificadas 1 como forma de pré-tratamento antes da preparação das argamassas. Com estes ensaios foi avaliado numa primeira perspetiva a trabalhabilidade das argamassas seguida das suas resistências mecânicas.

Os ensaios foram realizados para razão A/L constante e igual a 0,5, com o intuito de, desta forma, visualizar a influência dos vários dispersantes e dosagens, na consistência, fluidez e resistências mecânicas das misturas preparadas. Durante o processo de preparação das argamassas as condições laboratoriais foram mantidas a 20 °C e 65 % HR.

A quantidade de dispersante utilizada foi relativa à dosagem de pozolana na mistura, enquanto a de superplastificantes relativa à dosagem de ligante.

Na Tabela 47 apresentam-se as composições das argamassas que foram preparadas para este estudo.

Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 47 – Pré-tratamento das pozolanas modificadas 1 com polióis poliéteres: Composição dos ensaios

ID Argamassa	% CEM I 52,5R	Pozolanas Modificadas 1			% Pozolana Modificada	% SP-7
		% PG-1	% PG-2	% PG-3		
AR 075	50				50	1,0
AR 076	50				50	1,5
AR 077	50				50	0,4
AR 078	50	0,5			50	0,4
AR 079	50	1			50	0,4
AR 080	50		0,5		50	0,4
AR 081	50		1		50	0,4
AR 082	50		1,5		50	0,4
AR 083	50				50	0,4
AR 084	50	1,0			50	0,4
AR 085	50		0,2		50	0,4
AR 086	50		0,5		50	0,4
AR 087	50		1,0		50	0,4
AR 088	50			0,2	50	0,4
AR 089	50			0,5	50	0,4
AR 090	50			1,0	50	0,4

Numa primeira abordagem foi avaliado o desempenho do dispersante PG-1 vs. PG-2, produtos cujo comportamento em misturas de cimento Portland era conhecido por parte da Secil-CDAC, apesar de utilizados com outra finalidade (patente PT105631 (A) de 18-10-2012) [136]. Numa segunda abordagem foram comparados estes dois produtos com outro polioli poliéter, denominado PG-3.

Os resultados mecânicos destes ensaios foram apresentados sob a forma de índice de atividade pois resultaram de misturas com amostras diferentes de cimento, e, desta forma, tentou-se mitigar o efeito da diferença da resistência do cimento. Os resultados globais obtidos foram apresentados no Anexo 6.

PG-1 vs. PG-2

A Figura 77 representa o índice de atividade e espalhamento obtidos para as argamassas com e sem adição de dispersantes, avaliando-se o efeito de diferentes dosagens de PG-1 e PG-2.

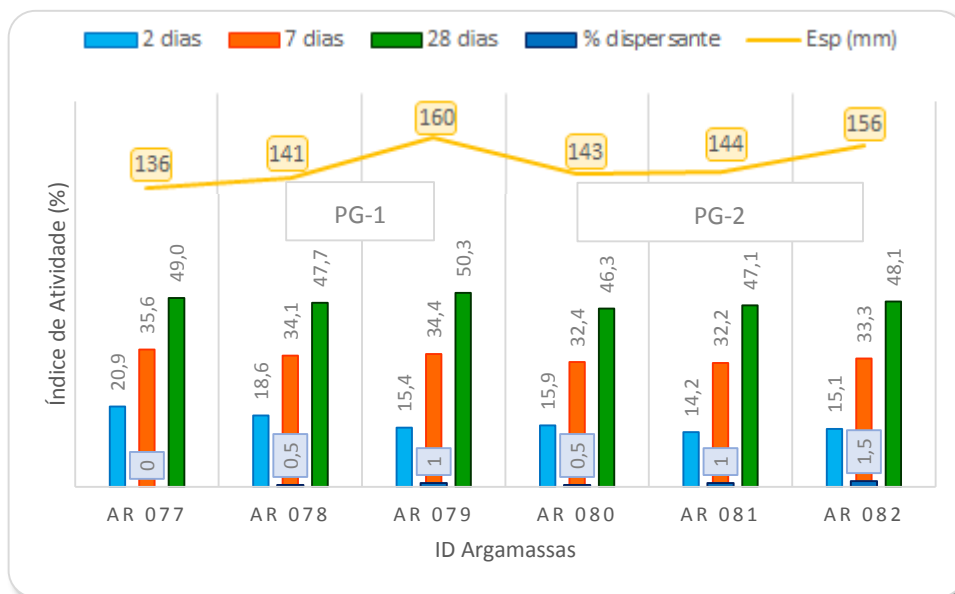


Figura 77 – Pré-tratamento das pozolanas modificadas 1: PG-1 vs. PG-2

Por análise dos resultados obtidos verificou-se que para a gama de dosagens em estudo o tipo e a dosagem de dispersante não apresentaram grande impacto nas resistências mecânicas. A nível de trabalhabilidade existe um aumento desta com o aumento na dosagem de dispersante, mostrando-se o PG-1 mais eficiente.

De uma forma geral, o PG-1 apresentou um comportamento mais favorável na dispersão dos grãos de pozolana, sendo a dosagem de 1 % a mais adequada. À semelhança do apresentado na patente acima referida [136], também aqui foi visível o efeito plastificante e de redução de poeiras que estes compostos de base poliálcool poliéter ramificados tiveram nos ligantes.

PG-1 vs. PG-2 vs. PG-3

Nesta fase, pretendeu-se estudar a influência dos três dispersantes de base poliálcool poliéter na reologia e caracterização mecânica dos ligantes analisados. Para o PG-1 realizou-se apenas um ensaio com dosagem de 1 % no pré-tratamento, pois segundo o estudo anterior parecia ser o mais vantajoso. Como o peso molecular do PG-2 era o dobro do peso molecular do PG-1, convém verificar a sua influência para dosagens inferiores às utilizadas anteriormente (0,2; 0,5; 1 %). Relativamente à utilização do PG-3 foi na mesma gama do PG-2.

Apresentação e Discussão dos Resultados

Na Figura 78 apresentam-se os resultados obtidos para estes ensaios.

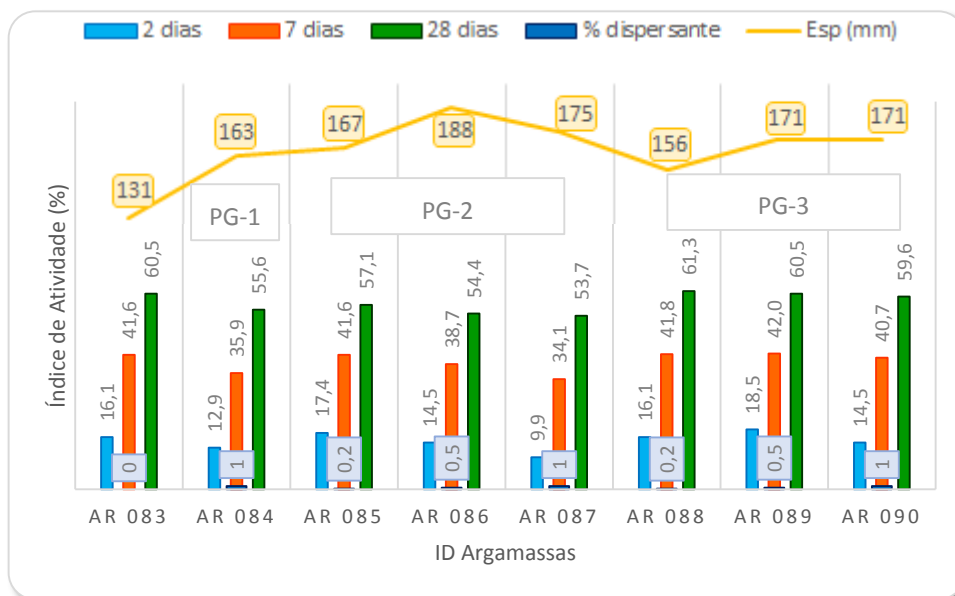


Figura 78 – Pré-tratamento das pozolanas modificadas 1: PG-1 vs. PG-2 vs. PG-3

Analisando os resultados obtidos verificou-se que quando comparados com a amostra AR 083 (sem adição de dispersante), apenas a adição de PG-3 não prejudica as resistências mecânicas. A adição de PG-1 ou PG-2 conduziu a uma ligeira diminuição das resistências das amostras.

Relativamente à trabalhabilidade das amostras, verificou-se, à semelhança do que tinha sido observado anteriormente, que a adição do dispersante tem um contributo bastante positivo (aumento do espalhamento para a mesma razão A/L). O dispersante PG-2 foi o que demonstrou uma atuação mais eficaz na reologia não havendo vantagem em dosagens superiores a 0,5 % em peso de pozolana. Em contrapartida, o aumento da dosagem de PG-2 também se traduziu na diminuição das resistências mecânicas.

Desta forma, concluiu-se que no global (trabalhabilidade e resistências mecânicas) a adição de PG-3 foi a mais vantajosa. No que diz respeito às dosagens de PG-3 utilizadas, concluiu-se que dosagens superiores a 0,5 % em peso de pozolana não conduziram a mais-valias significativas. Desta forma, para as dosagens e condições em estudo a utilização ótima de dispersante corresponde a 0,5 % de PG-3. Esta maior eficácia do PG-3 deveu-se, possivelmente, ao seu maior peso molecular que conduziu a uma melhor dispersão das partículas de pozolanas. O facto de promover uma melhor dispersão das partículas de

pozolanas evitou a agregação das partículas de pozolanas, o que conduziu ao aumento da área de superfície disponível para a ocorrência da reação pozolânica.

Como principais conclusões deste estudo podem referir-se: A realização da modificação das pozolanas 2 associada ao pré-tratamento com dispersantes de poliálcool poliéter ramificados reduziu a necessidade de adição de superplastificantes, contudo com uma ligeira diminuição das resistências mecânicas; Para a gama em estudo, o PG-3 mostrou ser o dispersante mais eficiente, contribuindo favoravelmente para um aumento na trabalhabilidade nas argamassas sem efeitos negativos significativos nas resistências mecânicas.

5.2.2.5. ADIÇÃO DE TENSIOATIVOS E IMPERMEABILIZANTES

Uma outra tentativa de reduzir a absorção de água por parte dos ligantes com pozolanas 2 foi a realização de um pré-tratamento prévio das pozolanas com agentes tensioativos comerciais (tensioativo 1 e tensioativo 2) e também impermeabilizantes (impermeabilizante 1). Em paralelo com o pré-tratamento com estes compostos, em alguns casos foram também utilizadas as pozolanas modificadas 2. O pré-tratamento da pozolana foi realizado da seguinte forma: sempre que foi adicionado impermeabilizante 1 este adicionou-se primeiro à pozolana, procedendo-se a uma agitação do preparado por forma a obter uma mistura homogênea; de seguida era adicionado o tensioativo 1 e/ou o tensioativo 2, misturando tudo homogeneamente. Este preparado foi deixado reagir cerca de uma hora e depois misturou-se e homogeneizou-se com o cimento e realizando-se a amassadura do ligante resultante.

As argamassas foram preparadas para as condições de espalhamento constante e igual a 160mm. Durante o processo de pré-tratamento e preparação das argamassas as condições laboratoriais foram mantidas a 20 °C e 65 % HR. As dosagens dos compostos utilizados no pré-tratamento foram relativas à quantidade de pozolanas 2 ou pozolanas modificadas 2 utilizadas.

Na Tabela 48 apresentam-se as composições das argamassas que foram preparadas neste estudo.

Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 48 – Pré-tratamento das pozolanas 2 com tensioativos e impermeabilizantes: Composição dos ensaios

ID Argamassa	% CEM I 42,5R	Pozolanas 2				
		% Pozolanas 2	% Pozolanas Modificadas 2	% Impermeabilizante 1	% Tensioativo 1	% Tensioativo 2
AR 093	50	50				
AR 094	50	50		1		
AR 095	50		50	1		
AR 096	50		50	2		
AR 097	50	50			1	
AR 098	50	50		1	1	
AR 099	50	50				1
AR 100	50	50		1		1
AR 101	50		50	1	1	0,2 ⁽¹⁾

(1) -Dosagem relativa à quantidade de ligante

Obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 49, onde se indica a resistência à compressão e água adicionada a cada argamassa.

Tabela 49 – Pré-tratamento das pozolanas 2 com tensioativos e impermeabilizantes: Resultados obtidos

ID Argamassa	Razão A/L	Espalhamento (mm)	Resistência à Compressão (MPa)		
			2 Dias	7 Dias	28 Dias
AR 093	0,68	157	5,1	15,9	31,4
AR 094	0,65	157	5,9	18,0	34,5
AR 095	0,63	156	6,4	18,2	31,9
AR 096	0,63	159	5,3	17,3	32,6
AR 097	0,65	155	5,1	16,6	32,9
AR 098	0,64	157	4,7	16,1	32,2
AR 099	0,63	159	2,7	9,2	16,3
AR 100	0,64	159	4,3	14,1	26,2
AR 101	0,67	165	4,6	15,2	29,5

Verificou-se que qualquer um dos pré-tratamentos realizados conduziu a uma redução da absorção de água (AR 093 sem pré-tratamento), sendo aparentemente mais eficientes os

Apresentação e Discussão dos Resultados

pré-tratamentos com tensioativo 2 (AR 099) ou com impermeabilizante 1 (AR 095 e AR 096). No entanto, a nível de resistências mecânicas o pré-tratamento com tensioativo 2 conduziu a uma redução da resistência à compressão relativamente à mistura sem pré-tratamento (AR 093). Este facto deve estar relacionado com a elevada incorporação de ar verificada durante a preparação das argamassas tanto pelo aspeto como pelo aumento de volume verificado (Figura 79).



Figura 79 – Pré-tratamento com tensioativo 2: AR 099 após amassadura

Assim, pode salientar-se que o melhor pré-tratamento foi o resultante da adição de 1% de impermeabilizante 1 às pozolanas modificadas 2 (AR 095), apesar de a nível mecânico o pré-tratamento das pozolanas 2 sem modificação com a mesma dosagem de impermeabilizante 1 (AR 094) ser mais eficaz. Contudo, nenhum dos pré-tratamentos realizados conduziu à possibilidade de preparação de argamassas com uma razão A/L de 0,5, para tal ser possível teria que se recorrer ao ajuste da reologia das argamassas com superplastificantes. Assim, concluiu-se que o pré-tratamento não conduziu aos objetivos requeridos, ajustar a reologia para os valores de utilização normal.

5.2.3. OTIMIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DOS LIGANTES POZOLÂNICOS: ADIÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS E OUTROS ADITIVOS

5.2.3.1. INCREMENTADORES DE RESISTÊNCIA

Os ligantes pozolânicos estudados apresentaram, além das dificuldades a nível de uma reologia adequada e absorção de água, baixas resistências às idades iniciais. Por forma a contornar esta limitação foram incorporados nas argamassas incrementadores de resistências. Como incrementadores de resistências foram utilizadas sílicas pirogênicas com

Apresentação e Discussão dos Resultados

diferentes superfícies específicas. A sílica pirogênica utilizada era da marca CABOT com as características apresentadas anteriormente no ponto “5.1.1.4 – Caracterização da Sílica Pirogênica”.

Tanto no caso dos ligantes pozolânicos com incorporação de pozolanas 1 como nos com pozolanas 2 foi usado SP-7 como superplastificante. Para o caso dos ligantes pozolânicos com pozolanas 2 este ensaio foi realizado com as pozolanas modificadas 1, uma vez que esta modificação resultou numa redução da absorção de água e iria facilitar a utilização deste ligante. As pozolanas modificadas 1 foram misturadas previamente com a sílica pirogênica, sendo depois a mistura resultante pré-tratada com 0,5 % de PG-3 (dosagem relativa à quantidade de pozolanas). Esta mistura foi de seguida submetida a ultrasonificação durante 24 h, de forma a promover uma boa dispersão das partículas de microsíllica com as de pozolanas. Também as pozolanas 1 foram misturadas com a sílica e sujeitas a ultrasonificação durante 24 h. Após este período de tempo misturou-se o cimento e o superplastificante às misturas de microsíllica e pozolanas, sendo depois iniciada a preparação das argamassas.

A Tabela 50 apresenta as composições dos provetes preparados.

Tabela 50 – Adição de sílica pirogênica em ligantes pozolânicos: Composição dos ensaios

ID Argamassa	% CEM I 42,5R	% Pozolanas 1	% Pozolanas Modificadas 1 ⁽¹⁾	% SP-7	% CAB-O-SIL M5	% CAB-O-SIL H5	% Ebroxil PD	Condições amassadura
AR 102	50 ⁽²⁾	50		0,2				A/L = 0,5
AR 103	50 ⁽²⁾	50		0,2	1			A/L = 0,5
AR 104	50		50	0,4				A/L = 0,52
AR 105	50		50	0,4	1			A/L = 0,52
AR 106	50		50	0,4		1		A/L = 0,52
AR 107 ⁽³⁾	50		50	0,4		1		A/L = 0,52
AR 108	50		50	0,4			0,5	A/L = 0,52
AR 109	50		50	0,4			1	A/L = 0,52
AR 110	50		50	0,4			3	A/L = 0,55 ⁽⁴⁾

(1) -Pozolanas modificadas 1 pré-tratadas com 0,5 % PG-3 no dia anterior à preparação das argamassas

(2) -Utilizado CEM I 52,5R;

(3) -Microsíllica misturada com o cimento;

(4) -Impossível realização da argamassa com A/L = 0,52, adicionada mais água por forma a argamassa ficar com alguma trabalhabilidade.

Apresentação e Discussão dos Resultados

As argamassas foram preparadas com as condições de razão A/L indicadas na Tabela 50. Durante o processo de preparação das argamassas as condições laboratoriais foram mantidas a 20 °C e 65 % HR.

De salientar que a quantidade de dispersante utilizada foi relativa à quantidade de pozolana na mistura, enquanto a quantidade de superplastificante e sílica pirogênica foi relativa à quantidade de ligante.

Em semelhança ao ocorrido numa situação anterior, também para estes ensaios foram utilizadas amostras de cimento diferentes, por isso, de forma a eliminar este fator os resultados foram apresentados na forma de índice de atividade. Os resultados globais encontram-se no Anexo 7.

Na Figura 80 mostra-se a evolução do índice de atividade e espalhamento para cada uma das amostras, assim como a dosagem de sílica utilizada.

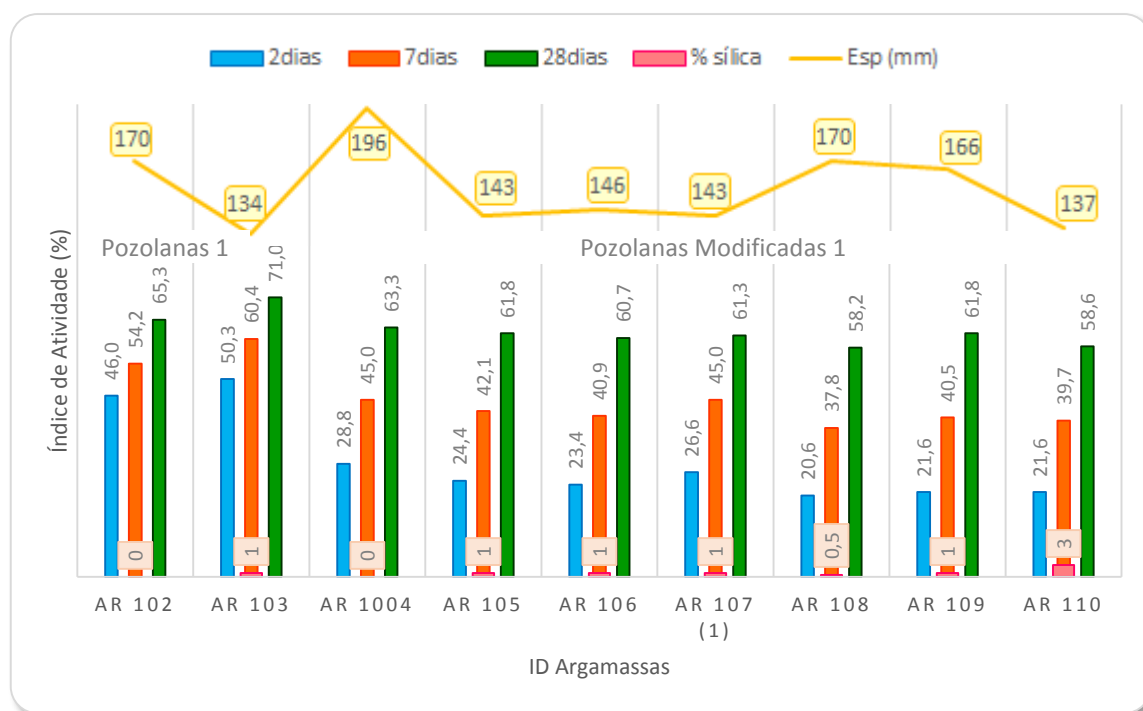


Figura 80 – Adição de sílica pirogênica a ligantes pozolânicos [(1) -Sílica misturada com o cimento]

Analisando os resultados verificou-se que a adição de sílica pirogênica se traduziu numa redução da trabalhabilidade da argamassa. A nível de resistências mecânicas foi analisada separadamente a influência no ligante com pozolanas 1 e no ligante com pozolanas modificadas 1.

Apresentação e Discussão dos Resultados

Nos ensaios com pozolanas 1 verificou-se que a adição de sílica confere um efeito positivo na resistência à compressão, traduzido por um incremento no índice de atividade de cerca de 5 %. No entanto, é preciso ressaltar que a adição de sílica conduziu a uma perda de trabalhabilidade (cerca de 35 mm no ensaio de espalhamento). Apesar do bom desempenho da sílica pirogénica nas amostras de ligante com pozolanas 1, não foi possível retirar grandes ilações uma vez que foi realizado um único ensaio.

Por opção centrou-se este estudo para os ligantes com pozolanas modificadas 1, pois os ligantes compostos com estas pozolanas foram aqueles que apresentaram maiores dificuldades de otimização. Sendo assim, verificou-se que nos ensaios com pozolanas modificadas 1 a adição de sílica prejudica as resistências mecânicas (amostra sem sílica, AR 104, foi a que apresentou melhor desempenho mecânico, verificado pelo maior índice de atividade). Analisando os resultados parece ser mais vantajoso não realizar o pré-tratamento da sílica (AR 107); a dosagem ótima de sílica foi a de 1 % e a sílica que apresentou melhor desempenho foi a CAB-O-SIL M5 (AR 105), apesar da maior absorção de água.

Os maus desempenhos evidenciados nos ensaios com pozolanas modificadas 1 podem dever-se numa primeira abordagem ao facto de estas pozolanas já possuírem um teor de sílica suficiente para as condições de reação. Isto é, para a quantidade de hidróxido de cálcio libertada pela hidratação do cimento, a sílica existente nas pozolanas era suficiente promover a reação pozolânica, funcionando a sílica adicionada como uma espécie de *filler*. Este facto, associado ao decréscimo da trabalhabilidade e maior dificuldade de execução das argamassas, pode explicar o decréscimo verificado nas resistências.

5.2.3.2. ADIÇÃO DE ACELERADORES DE PRESA

Por forma a atingir melhores comportamentos mecânicos para as idades iniciais foram abordadas otimizações de ligantes com incorporação de pozolanas 2 recorrendo à adição de aceleradores de presa, tendo cuidado com o impacto destes na trabalhabilidade das misturas. Como aceleradores de presa foram utilizados o CAC um aluminato de cálcio amorfo, e o acelerador 1 um aluminato de sódio. De forma a evitar o efeito de presa instantânea foi adicionado um retardador de presa, designado por retardador 1.

Apresentação e Discussão dos Resultados

Dada a elevada necessidade de água das pozolanas 2 foram realizados alguns ensaios com pozolanas modificadas 2 pré-tratadas com poliol poliéter (PG-2), sendo ainda utilizado um superplastificante, neste caso optou-se pelo SP-6.

De referir ainda que em algumas composições foram ainda adicionados ao ligante outros aditivos minerais como foi o caso do gesso industrial, *filler* calcário e/ou *filler* calcário descarbonatado.

A composição das misturas preparadas foi a apresentada na Tabela 51.

Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 51 – Adição de aceleradores de presa: Composição dos ensaios

ENSAIOS COM CAC										
ID Argamassa	% CEM I 42,5R	% Pozolana 2	Pozolana Modificada 2		% CAC	% Retardador 1	% SP-6			
			% PG-2	% Pozolana Modificada						
AR 113	100									
AR 114	84,7				15	0,3				
AR 115	50	50								
AR 116	49,6	49,6								0,8
AR 117	41,95	41,95			15	0,3				0,8
AR 118	40,9	40,9			17	0,4				0,8
AR 119	46,175	46,175			7	0,15				0,5
AR 120	46,175		1	46,175	7	0,15				0,5
AR 121	46,175		1,5	46,175	7	0,15				0,5

ENSAIOS COM ALUMINATO ACELERADOR 1											
ID Argamassa	% CEM I 42,5R	% Pozolana 2	Pozolana Modificada 2		% Gesso Industrial	% Filler calcário	% Filler calcário decarbonatado	% Acelerador 1	% Retardador 1	% SP-6	% SP-2
			% PG-2	% Pozolana Modificada							
AR 122	100										
AR 123	45,0	48,2			2,2			11,2	0,321	0,5	1,1
AR 124	45,0	45,5			2,2	3,5	1,5	5,0	0,072	0,5	4,4
AR 125	45,0		1	45,5	2,2	3,5	1,5	5,0	0,072	0,5	5,8
AR 126	45,0	51,6			2,2	3,5	1,5	2,0	0,057	0,5	2,7
AR 127	45,0	46,6			2,2	3,5	1,5	2,0	0,029	0,5	2,0
AR 128	45,0		1	46,6	2,2	3,5	1,5	2,0	0,029	0,5	1,4

Apresentação e Discussão dos Resultados

De salientar que nos ensaios com CAC as argamassas foram preparadas para espalhamento 160mm, adicionando ou retirando água para tal. No caso dos ensaios com acelerador 1 foi utilizada a água necessária para obtenção da mesma razão A/L (a razão utilizada foi de 0,52 e 0,51, conforme os ensaios; para a determinação desta razão A/L foi contabilizada a água total presente no momento da amassadura, e adicionado SP-2 até obtenção de espalhamento 160 mm. No caso das argamassas apresentadas com CEM I 42,5R estas foram preparadas para razão A/L = 0,5. O índice de atividade foi determinado com base nas resistências destas amostras referência.

Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 52 – Adição de aceleradores de presa: Resultados obtidos

ENSAIOS COM CAC

ID Argamassas	H ₂ O adicionada (g)	Razão A/L	Espalhamento (mm)	Resistência à Compressão (MPa)			Índice Atividade (%)		
				2 Dias	7 Dias	28 Dias	2 Dias	7 Dias	28 Dias
AR 113	225	0,50	175	32,0	48,9	60,8			
AR 114	189,6	0,42	159	41,4	72,3	83,5	129,4	147,9	137,3
AR 115	290	0,64	156	7,7	18,5	36,3	24,1	37,8	59,7
AR 116	236	0,52	150	9,7	23,4	41,1	30,3	47,9	67,6
AR 117	227	0,50	160	10,4	13,5	54,2	32,5	27,6	89,1
AR 118	230	0,51	156	12,5	15,3	50,7	39,1	31,3	83,9
AR 119	225	0,50	123	10,1	35,1	54,0	31,6	71,8	88,8
AR 120	233,3	0,52	153	10,7	30,4	46,6	33,4	62,2	76,6
AR 121	225	0,50	130	9,8	26,8	45,2	30,6	54,8	74,3

ENSAIOS COM ACELERADOR 1

ID Argamassas	H ₂ O adicionada (g)	Razão A/L	Espalhamento (mm)	SP-2 (g)	Resistência à Compressão (MPa)			Índice Atividade (%)		
					2 Dias	7 Dias	28 Dias	2 Dias	7 Dias	28 Dias
AR 122	225	0,50	177		25,6	41,3	52,8			
AR 123	283 + 32 ⁽¹⁾	0,70	(2)	4,95	10,0	21,0	29,0	39,0	50,8	54,9
AR 124	221,8 + 14,3 ⁽¹⁾	0,52	120	19,70	15,9	30,7	45,2	62,1	74,3	85,6
AR 125	213,6 + 14,3 ⁽¹⁾	0,52	154	26,11	13,5	26,5	38,9	52,7	64,2	73,7
AR 126	223,7 + 5,7 ⁽¹⁾	0,51	130	12,20	13,3	27,4	47,4	51,8	66,3	89,8
AR 127	223,7 + 5,7 ⁽¹⁾	0,51	135	9,20	15,2	30,4	48,0	59,2	73,6	90,9
AR 128	215,3 + 5,7 ⁽¹⁾	0,51	156	6,20	14,6	29,7	47,6	57,1	71,9	90,2

(1)-Água presente na solução de aluminato

(2)- Mistura muito seca, não foi possível determinar espalhamento

Verificou-se pelos resultados apresentados na Tabela 52 que nas argamassas com incorporação de pozolanas 2, as dosagens de 7 e 15 % de CAC (AR 119 e AR 120, respectivamente) foram as que apresentaram melhores resultados. No entanto, com 15 % de CAC (AR 117) o desenvolvimento das resistências a 2, 7 e 28 dias é atípico (RC 7 dias muito próxima da RC 2 dias, sendo que o desenvolvimento de resistências normalmente apresenta um crescimento logarítmico). Desta forma, constatou-se que a dosagem de 7 % foi a mais vantajosa. Quando realizado o pré-tratamento das pozolanas modificadas 2 com PG-2 existiu uma melhoria na trabalhabilidade, no entanto existe um decréscimo nas resistências mecânicas não sendo por isso viável a realização do pré-tratamento. Esta inviabilidade do pré-tratamento pode dever-se à possibilidade de existir reação/degradação do CAC com o PG-2. A utilização de uma dosagem de SP-6 da ordem dos 0,8 % mostrou-se necessária para as dosagens de CAC e pozolanas 2 em estudo.

Comparando o desempenho das argamassas com adição de acelerador 1 (aluminato de sódio) relativamente às com CAC, a adição de acelerador 1 traduziu-se em resistências à compressão mais baixas a 28 dias, mas aos 2 dias apresentaram valores mais adequados. De ressaltar que a dosagem utilizada de acelerador 1 foi bastante inferior à de CAC o que pode ser economicamente vantajoso. No entanto, é importante referir que os ensaios com adição de acelerador 1 requerem uma dosagem de superplastificante muito elevada para obtenção de uma reologia apropriada. O pré-tratamento das pozolanas modificadas 2 com PG-2 resultou numa melhoria da consistência e também numa redução da necessidade de superplastificantes, o que, apesar da ligeira diminuição nas resistências, parece ser vantajoso.

5.2.3.3. OTIMIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES COM ADIÇÃO DE ACELERADOR 1

Devido aos bons resultados evidenciados anteriormente com adição do acelerador 1 de base aluminato de sódio, foi avaliado a influência dos vários componentes por forma a otimizar a composição. Sendo assim, foi avaliado o efeito da adição de *filler* calcário, gesso industrial, retardador 1 e acelerador 1, conforme o apresentado na Tabela 53.

Dada a elevada necessidade de água das pozolanas 2, os ensaios foram realizados com pozolanas modificadas 2 pré-tratadas com poliol poliéter (PG-2), sendo ainda utilizado como superplastificante o SP-6.

Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 53 – Otimização adição acelerador 1: Composição dos ensaios

ENSAIOS COM ACELERADOR 1									
ID Argamassas	% CEM I 42,5R	Pozolana Modificada 2		% Gesso Industrial	% Filler calcário	% Acelerador 1	% Retardador 1	% SP-6	% SP-2
		% PG-2	% Pozolana Modificada						
AR 129	45,0	1,5	48,8	0,0	5,0	2,0	0,029	0,5	3,27
AR 130	45,0	1,5	46,6	2,2	5,0	2,0	0,029	0,5	0,98
AR 131	45,0	1,5	43,8	5,0	5,0	2,0	0,029	0,5	0,72
AR 132	45,0	1,5	38,8	10,0	5,0	2,0	0,029	0,5	0,46
AR 133	45,0	1,5	51,6	2,2	0,0	2,0	0,029	0,5	1,36
AR 134	45,0	1,5	41,6	2,2	10,0	2,0	0,029	0,5	0,75
AR 135	45,0	1,5	36,6	2,2	15,0	2,0	0,029	0,5	0,84
AR 136	45,0	1,5	46,6	2,2	5,0	2,0	0,014	0,5	1,87
AR 137	45,0	1,5	46,6	2,2	5,0	2,0	0,057	0,5	1,16
AR 138	45,0	1,5	47,3	2,2	5,0	0,0	0,029	0,5	0,58
AR 139	45,0	1,5	46,9	2,2	5,0	1,0	0,029	0,5	0,53
AR 140	45,0	1,5	46,2	2,2	5,0	3,0	0,029	0,5	4,12

Apresentação e Discussão dos Resultados

Instantes antes de proceder à amassadura misturaram-se as pozolanas modificadas 2 pré-tratadas com PG-2 com os restantes componentes sólidos até obtenção de uma mistura homogénea. De salientar que nestes ensaios foi adicionada a água necessária para a obtenção de razão A/L de 0,51 (sendo contabilizada e descontada das 229,5 g necessárias a água contida na solução de acelerador 1) e adicionado SP-2 até obtenção de espalhamento de aproximadamente 160 mm.

Os resultados globais encontram-se no Anexo 8, sendo de seguida avaliados cada um dos componentes separadamente.

Na Figura 81 representa-se a influência da incorporação de gesso industrial na resistência à compressão, aqui apresentada sob a forma de índice de atividade.

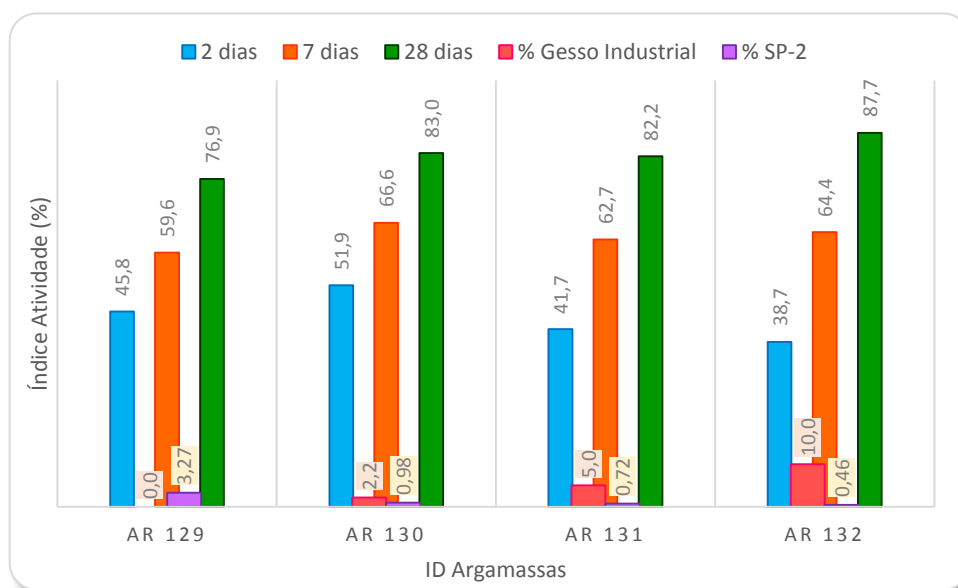


Figura 81 – Adição de aceleradores de presa: Influência do Gesso Industrial

Analisando primeiramente a necessidade de incorporação de SP-2 para obtenção de espalhamento 160 mm verificou-se que a adição de SP-2 diminui com o aumento da incorporação de gesso industrial. Relativamente ao índice de atividade, verificou-se que aos 28 dias a mistura que apresentou um melhor desempenho foi a AR 132 (incorporação 10 % de gesso industrial) o que aliado ao facto de ser a que apresentou menor adição de SP-2 poderia considerar-se a situação mais favorável. No entanto, as resistências iniciais desta mistura foram muito baixas, existindo claramente um retardo no endurecimento da argamassa

Apresentação e Discussão dos Resultados

provocado pelo gesso industrial (um aumento do teor de P_2O_5 proveniente do gesso industrial contribui para um aumento do tempo de presa) [137]. Assim, concluiu-se que a amostra que apresentou um melhor desempenho global foi a AR 130 com uma incorporação de 2,2 % de gesso industrial.

Relativamente à influência da incorporação de *filler*, também verificou que para um mesmo espalhamento, a quantidade de SP-2 adicionada diminui com o aumento da incorporação de *filler* (na AR 135 existe um ligeiro aumento da dosagem de SP-2, contudo tal deveu-se ao facto de o espalhamento ser ligeiramente superior ao das restantes misturas e não a uma maior absorção de água). Na Figura 82 apresentaram-se os resultados obtidos.

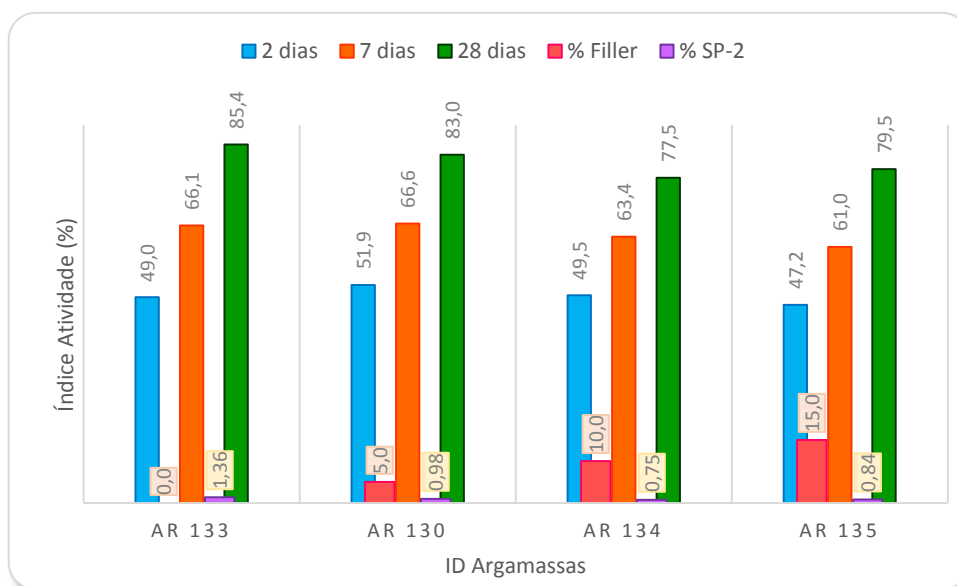


Figura 82 – Adição de aceleradores de presa: Influência do *filler* calcário

Conciliando os resultados de espalhamento, necessidade de adição de SP-2 e índice de atividade, concluiu-se que a mistura AR 130 (incorporação de 5 % de *filler* calcário) foi a que, globalmente, apresentou um melhor desempenho.

A Figura 83 apresenta a influência da incorporação de retardador 1.

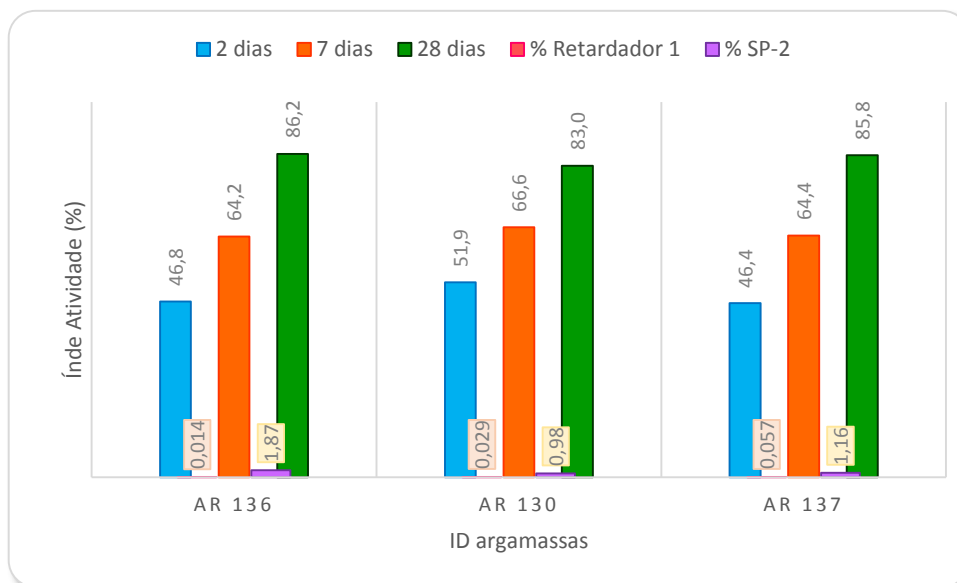


Figura 83 – Adição de aceleradores de presa: Influência do retardador 1

O retardador 1 foi utilizado como retardador de presa, no entanto por conhecimento de estudos anteriores realizados pela empresa Secil-CDAC, sabe-se que este apresenta também um efeito fluidificante. Contudo este efeito plastificante não foi visível na quantidade de SP-2 adicionada, pois os espalhamentos obtidos não foram idênticos (AR 130 apresentou um espalhamento 20 mm inferior ao das restantes amostras, logo a quantidade de SP-2 adicionada deveria ser maior ao apresentado). Um outro fator que contribuiu para a impercetibilidade do efeito fluidificante do retardador 1, relacionou-se com o facto de as dosagens utilizadas e suas variações serem muito pequenas no global da mistura, o que dificultou a avaliação do seu comportamento. Se as condições de espalhamento fossem semelhantes em todas as misturas, era espectável que a quantidade de SP-2 adicionada diminuísse com o aumento da incorporação de retardador 1 mesmo que ligeiramente. Analisando os índices de atividade, o comportamento das várias amostras foi muito semelhante, no entanto, devido principalmente às resistências iniciais, a amostra AR 130 com 0,029 % de incorporação de retardador 1 foi a que apresentou melhor comportamento global.

Por fim analisou-se a influência da incorporação de acelerador 1 (Figura 84).

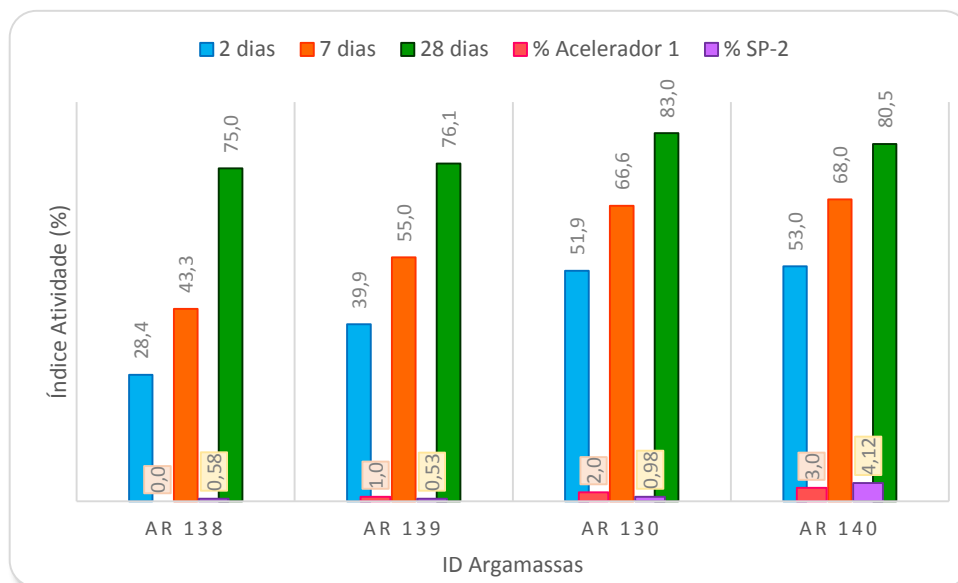


Figura 84 – Adição de aceleradores de presa: Influência do acelerador 1

O aumento da incorporação de acelerador 1 traduziu-se numa maior necessidade de adição de SP-2 para um mesmo espalhamento. Analisando o índice de atividade verificou-se que a melhor amostra foi a AR 130 com 2 % de incorporação. Esta amostra, para as idades iniciais competiu com a amostra AR 140, no entanto aos 28 dias o índice de atividade desta última decresce ligeiramente. Esta última argamassa (AR 140), devido principalmente à elevada incorporação de acelerador 1, necessitou de uma dosagem muito elevada de SP-2 para ficar trabalhável. A elevada adição de SP-2 foi desvantajosa economicamente mas também devido à elevada plasticidade conferida pelo superplastificante à argamassa o que dificultou a sua utilização e aplicabilidade.

De acordo com os resultados apresentados anteriormente, constatou-se que:

Influência do Gesso Industrial: a mistura com 10 % de incorporação apresentou melhores resistências a 28 dias e menor necessidade de adição de SP-2, no entanto verificou-se um retardo no endurecimento provocado pelo aumento do teor de P_2O_5 , evidenciado pelas baixas resistências iniciais. Deste modo, e analisando o desempenho global, a incorporação ótima de gesso industrial situou-se nos 2,2 %.

Apresentação e Discussão dos Resultados

Influência do Filler: a necessidade de adição de SP-2 diminuiu com aumento do teor de *filler*. Apesar da mistura com incorporação 0 % de *filler* apresentar um comportamento mecânico muito semelhante ao obtido com incorporação de 5 % de *filler*, esta última teve a vantagem de reduzir em cerca de 25 % a utilização de SP-2 para igual consistência. Portanto, os melhores resultados globais foram obtidos com uma incorporação de 5 % de *filler*.

Influência do retardador 1: o retardador 1 atuou como retardador de presa mas também como fluidificante. A nível mecânico as amostras apresentaram um comportamento muito semelhante, contudo, principalmente devido às resistências iniciais, o valor ótimo de retardador 1 situou-se nos 0,029 %.

Influência do acelerador 1: o aumento da incorporação de acelerador 1 traduziu-se num aumento da perda de trabalhabilidade, aumentando, por isso, a adição de SP-2. Deste modo, a incorporação de 2 % foi a que teve melhor desempenho global.

Deste estudo concluiu-se que a otimização do ligante com adição de acelerador 1 coincidiu com a amostra AR 130 com a composição indicada no Tabela 54.

Tabela 54 – Otimização adição acelerador 1: Composição ótima

ID Argamassa	% CEM I 42,5R	Pozolana Modificada 2		% Gesso Industrial	% Filler calcário	% Acelerador 1	% Retardador 1	% SP-6	% SP-2
		% PG-2	% Pozolana Modificada						
AR 130	45,0	1,5	46,6	2,2	5,0	2,0	0,029	0,5	0,98

5.2.3.4. OTIMIZAÇÃO DA REATIVIDADE DAS POZOLANAS 2

Com base nos resultados obtidos anteriormente, nomeadamente os obtidos com adição de sílica pirogénica (ver ponto 5.2.3.1), concluiu-se que a incorporação adicional de sílica não favorecia a reação pozolânica. Este facto teve como principal justificação a reatividade pozolânica ser limitada pelo teor de hidróxido de cálcio libertado e não pelo teor de sílica disponível. Desta forma, e tendo em conta os níveis de substituição de cimento nestes

Apresentação e Discussão dos Resultados

ligantes, tentou otimizar-se a quantidade de hidróxido de cálcio disponível, através da incorporação de óxido de cálcio (CaO) nas misturas. De forma a minimizar a absorção de água destes ligantes, e com base nos resultados obtidos anteriormente, avaliou-se em simultâneo a incorporação de *filler* calcário. A Tabela 55 apresenta as composições das amostras que foram preparadas neste estudo.

Tabela 55 – Reatividade dos ligantes com pozolanas 2: Composição dos ensaios

ID Argamassa	% CEM I 42,5R	Pozolana 2 pré-tratada		% <i>Filler</i> calcário	% CaO	% SP-6
		% PG-2	% Pozolana			
AR 141	45	1	53,93			1,07
AR 142	45	1	49,0	5		1,0
AR 143	45	1	44,16	10		0,84
AR 144	45	1	48,98		5	1,02
AR 145	45	1	44,18		10	0,82
AR 146	45	1	44,16	5	5	0,84
AR 147	45	1	39,2	10	5	0,8
AR 148	45	1	39,2	5	10	0,8
AR 149	45	1	34,2	10	10	0,8

De referir que para estes ensaios foi realizado o pré-tratamento das pozolanas 2 com poliol poliéter PG-2 (dosagem de PG-2 em peso de pozolana). A preparação das argamassas foi realizada para uma razão A/L de 0,5, sendo adicionado um superplastificante (SP-6) até obtenção de um espalhamento entre 150 – 170 mm.

A Figura 85 apresenta graficamente os resultados obtidos, nomeadamente o índice de atividade, dosagem de CaO e dosagem de *filler* por amostra. No Anexo 9 encontram-se os resultados globais.

Apresentação e Discussão dos Resultados

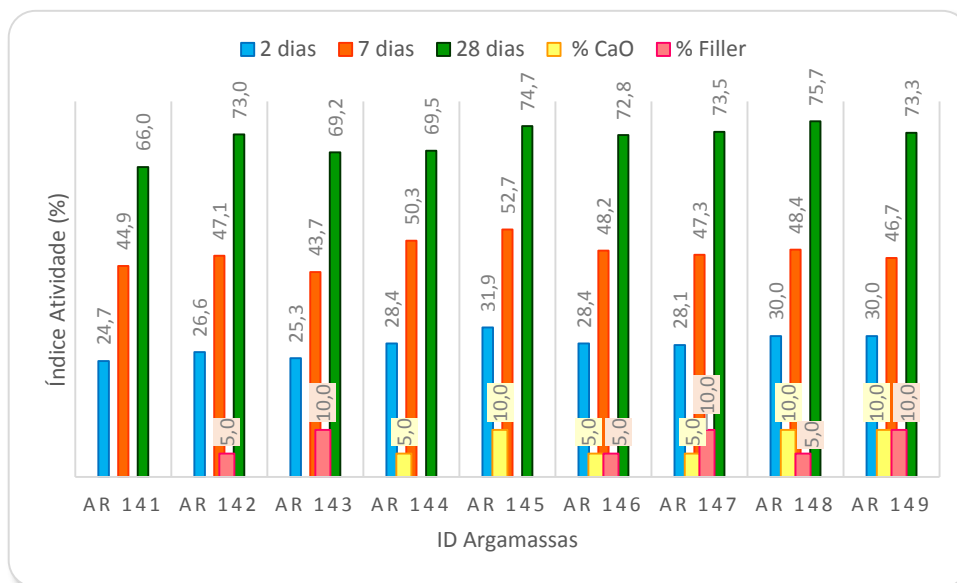


Figura 85 – Reatividade de ligantes com pozolanas 2: Influência adição de *filler* e/ou CaO

Analisando os resultados apresentados verificou-se que a adição de CaO foi vantajosa, traduzindo-se num aumento do índice de atividade em cerca de 3 % para a dosagem de 5 % de CaO e cerca de 7 % para a dosagem de 10 % de CaO. A nível de trabalhabilidade (ver Figura 86) verificou-se uma redução da necessidade de superplastificante, contudo com um espalhamento 30mm inferior (AR 141 comparada com AR 144 e AR 145). Posto isto, pode afirmar-se que a nível de redução da absorção de água, a adição de CaO não se mostrou muito eficiente. Esta melhoria nas resistências mecânicas quando adicionado CaO revelou que para o teor de substituição de clínquer a quantidade de hidróxido de cálcio libertado era insuficiente para promover a ocorrência da reação pozolânica. Esta reação foi beneficiada pela introdução de CaO que por combinação com a água de amassadura originou hidróxido de cálcio livre para reagir com a sílica das pozolanas.

Apresentação e Discussão dos Resultados

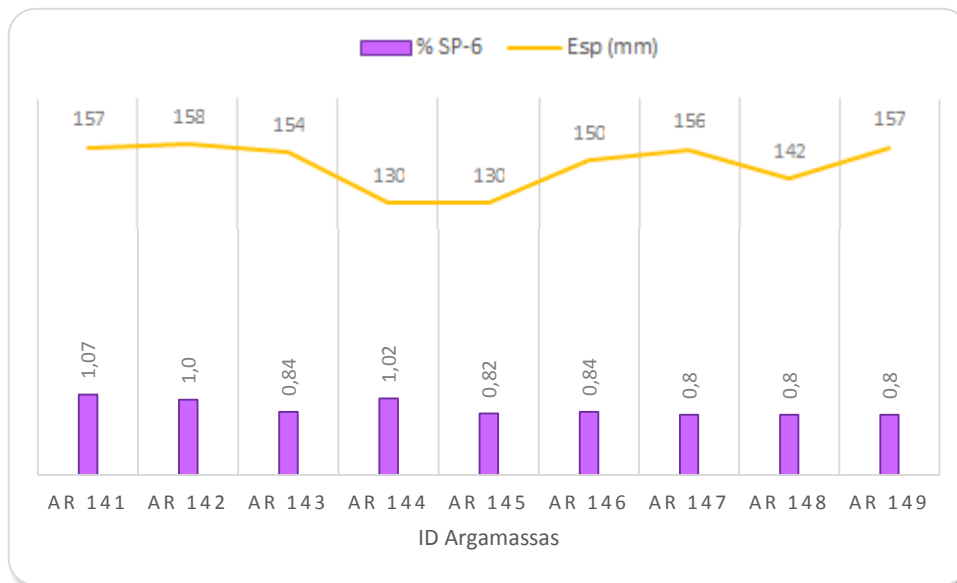


Figura 86 – Reatividade de ligantes com pozolanas 2: Espalhamento vs. % SP-6

Relativamente à adição de *filler* calcário, o aumento da sua incorporação traduziu-se numa redução da necessidade de superplastificante para uma trabalhabilidade idêntica. A nível de comportamento mecânico a incorporação de 10 % de *filler* não foi benéfica, pois verificou-se uma redução do índice de atividade relativamente à dosagem de 5 % de *filler* (AR 143 vs. AR 142).

Por forma a otimizar o desempenho da incorporação de CaO e *filler* calcário, foram realizados ensaios com combinações de incorporação destes compostos (AR 146 a AR 149), mostrando-se a nível global (resistências e trabalhabilidade) a incorporação de 10 % de CaO e 10 % de *filler* a mistura mais favorável (AR 149). Porque, por um lado a adição de *filler* reduziu a absorção de água e ajudou na manutenção da reologia, por outro a adição de CaO resultou num aumento da concentração de hidróxido de cálcio no meio reacional o que otimizou a ocorrência da reação pozolânica.

Em forma de conclusão, todos os ensaios apresentados anteriormente envolveram a simples aplicação e combinação de produtos comerciais com o intuito de adquirir experiência e *know-how* relativamente ao comportamento destes quando aplicados aos ligantes pozolânicos estudados. A sequência de experiências teve como fio condutor a tentativa de ultrapassar as lacunas apresentadas por estes ligantes quando comparados com os cimentos correntes, utilizando-se para tal os conhecimentos da Secil-CDAC nesta área assim como o

encontrado no estado-da-arte. Apesar de todas as tentativas verificou-se que, para as pozolanas 2, caso mais complicado e por isso o analisado maioritariamente neste trabalho, o ideal era um produto que funcionasse simultaneamente como redutor de água e promovesse as reações de hidratação e pozolânica. Desta forma seria possível a obtenção de um ligante mais reativo com desempenhos mecânicos mais próximos dos obtidos pelos cimentos correntes. Foi neste seguimento de ideias que surgiu o desenvolvimento de novos polímeros para serem aplicados aos ligantes compostos com pozolanas 2.

5.3. NOVOS ADITIVOS POLIMÉRICOS

Após o estudo de alguns produtos comerciais e qual o seu comportamento nas misturas cimentícias em estudo, foram realizadas algumas sínteses de novos produtos e modificações dos produtos comerciais utilizados, por forma a melhorar o seu desempenho quando adicionados aos ligantes pozolânicos avaliados.

5.3.1. ENSAIOS COM PEG-NA-AL

Tendo em conta os resultados obtidos na ativação de pozolanas com ativadores de aluminato de sódio e também o poder fluidificante dos polióis poliéteres, foi sintetizado um poliglicol que possuísse grupos alumínio e sódio ao longo da cadeia. Assim, idealizou-se a síntese por forma a dopar com alumínio ou sódio os grupos hidróxido (OH) existentes na cadeia do poliol.

Este novo polímero, denominado por PEG-Na-Al, foi incorporado em vários teores no ligante pozolânico (resultante da substituição parcial de clínquer por pozolanas 2). Em algumas composições, por forma a reduzir a quantidade de água adicionada na amassadura foi utilizado SP-7 como superplastificante. Na Tabela 56 apresentam-se as composições das amostras preparadas.

Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 56 – Adição de PEG-Na-Al em ligantes com pozolanas 2: Composição dos ensaios

ID Argamassa	% CEM I 42,5R	% Pozolana 2	%PEG-Na-Al	% SP-7
AR 151	100			
AR 152	50	50		
AR 153	50	50	0,5	
AR 154	50	50	1,0	
AR 155	50	50	1,5	
AR 156	50	50	10,0	
AR 157	50	50		0,4
AR 158	50	50	1,0	0,4
AR 159	50	50	2,0	0,4

As argamassas foram preparadas para uma consistência constante, sendo adicionada a água necessária para obtenção de um espalhamento 160 mm, com exceção da AR 151 que foi para razão A/L = 0,5. De referir, que o SP-7 foi misturado com cimento e pozolana, sendo o PEG-Na-Al adicionado no momento de amassadura juntamente com a água de amassadura inicial. Durante o processo de preparação das argamassas as condições laboratoriais foram mantidas a 20 °C e 65 % HR.

Obtiveram-se os resultados indicados na Tabela 57.

Tabela 57 – Adição de PEG-Na-Al em ligantes com pozolanas 2: Resultados obtidos

ID Argamassa	Razão A/L	Espalhamento (mm)	Resistência à Compressão (MPa)			Índice de Atividade (%)		
			2 Dias	7 Dias	28 Dias	2 Dias	7 Dias	28 Dias
AR 151	0,50	185	32,0	48,9	60,8			
AR 152	0,66	160	7,4	20,2	36,8	23,1	41,3	60,5
AR 153	0,65	160	8,3	19,0	29,1	25,9	38,9	47,9
AR 154	0,62	159	8,3	18,7	32,5	25,9	38,2	53,5
AR 155	0,63	160	8,0	18,4	32,4	25,0	37,6	53,3
AR 156	0,56	155	7,5	17,3	33,0	23,3	35,5	54,3
AR 157	0,61	166	8,8	20,6	39,0	27,5	42,1	64,1
AR 158	0,57	162	10,1	22,8	39,6	31,6	46,6	65,1
AR 159	0,57	166	9,6	21,7	38,5	30,0	44,4	63,3

Apresentação e Discussão dos Resultados

Como se verificou pelos resultados obtidos, e devido ao efeito plastificante conhecido dos polióis, a adição de PEG-Na-Al apresentou uma redução na quantidade de água adicionada para a obtenção de uma consistência igual. A nível de resistências, e apesar da redução de água verificada, não houve um aumento significativos dos valores obtidos. Contudo, apesar da redução verificada, a necessidade de água destas misturas continuou a ser bastante elevada, não apresentando o PEG-Na-Al o efeito desejado (razão A/L = 0,5).

Analisando os resultados obtidos verificou-se que a incorporação de 1 % de PEG-Na-Al foi aquela que apresentou um melhor desempenho mecânico, não sendo dosagens superiores a esta aparentemente viáveis. Assim, concluiu-se que a utilização de PEG-Na-Al não foi eficaz para os ligantes em estudo nos objetivos propostos.

5.3.2. ENSAIOS COM PG-3 MODIFICADO

Verificou-se anteriormente que o pré-tratamento com PG-3 das pozolanas modificadas 2 conduziram a uma melhor dispersão das partículas de pozolanas conferindo melhores desempenhos reológicos e mecânicos às amostras preparadas. Por isso, foi realizada a modificação do poliálcool poliéter PG-3 com aluminato de sódio e/ou óxido de cálcio, de forma a tentar que estes compostos confirmem um incremento às resistências iniciais.

Com estes polímeros foram realizados os ensaios apresentados na Tabela 58. De referir que os polímeros sintetizados anteriormente foram utilizados no pré-tratamento das pozolanas modificadas 2.

Tabela 58 – Pré-tratamento da pozolana modificada 2 com PG-3 modificado: Composição dos ensaios

ID Argamassa	% CEM I 42,5R	Pozolana Modificada 2				% Pozolana Modificada
		% PG-3	% PG-Al	% PG-Ca	% PG-Al-Ca	
AR 160	100					
AR 161	50					50
AR 162	50	1				50
AR 163	50		1			50
AR 164	50			1		50
AR 165	50				1	50
AR 166	50		0,5	0,5		50

Apresentação e Discussão dos Resultados

As dosagens de componentes utilizados no pré-tratamento referem-se à quantidade de pozolanas na mistura.

As argamassas foram preparadas para espalhamento constante e igual a 160 mm, sendo tal acerto realizado por ajuste da água de amassadura, com exceção da AR 160 a qual foi preparada com razão A/L = 0,5. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 59.

Tabela 59 – Pré-tratamento da pozolana modificada 2 com PG-3 modificado: Resultados obtidos

ID Argamassa	Razão A/L	Espalhamento (mm)	Resistência à Compressão (MPa)			Índice de Atividade (%)		
			2 Dias	7 Dias	28 Dias	2 Dias	7 Dias	28 Dias
AR 160	0,50	187	32,0	46,5	57,7			
AR 161	0,66	161	7,9	16,1	31,0	24,8	34,7	53,7
AR 162	0,65	168	7,7	15,6	29,2	24,2	33,5	50,6
AR 163	0,64	167	8,0	15,9	28,9	24,9	34,1	50,1
AR 164	0,64	169	8,0	15,9	29,7	24,9	34,1	51,5
AR 165	0,64	167	7,7	15,4	29,5	24,0	33,1	51,1
AR 166	0,64	170	7,7	15,4	28,8	24,2	33,1	49,9

Dos resultados apresentados na Tabela 59 verificou-se que a modificação do PG-3 não conduziu a mais-valias no pré-tratamento das pozolanas modificadas 2, pois como se apurou os resultados obtidos com e sem modificação do PG-3 foram muitos semelhantes entre si. Desta forma, concluiu-se que a modificação realizada não produziu os efeitos desejados nas resistências mecânicas dos ligantes pozolânicos, sendo por isso inviável esta situação.

5.3.3. ENSAIOS COM SUPERPLASTIFICANTES COMERCIAIS MODIFICADOS

De forma a tentar adequar produtos comerciais às necessidades dos ligantes pozolânicos em estudo, procedeu-se à modificação dos superplastificantes comerciais com outros produtos químicos que possam provocar uma alteração na cinética de hidratação destes ligantes contribuindo para um melhor comportamento mecânico mas também para uma reologia adequada. Assim, foram utilizados superplastificantes de base naftaleno e melanina sulfonatos, policarboxilatos e também poliglicóis, os quais foram modificados com silicato de sódio e/ou sulfato de alumínio. Foram selecionados estes superplastificantes pois

Apresentação e Discussão dos Resultados

foram os mais estudados com estes ligantes e cujos comportamentos se tinham avaliado. A modificação com silicato de sódio e/ou sulfato de alumínio surgiu devido aos resultados obtidos, onde se verificou que a adição de sílica ou aluminato poderiam favorecer o comportamento mecânico dos ligantes pozolânicos, por ativação da reação pozolânica.

De forma a avaliar o desempenho dos novos polímeros resultantes da modificação dos superplastificantes comerciais, realizaram-se ensaios com incorporação destes em misturas de cimento CEM I 42,5R e em misturas com ligante pozolânico, sendo que este ligante resulta da substituição parcial de clínquer por pozolanas 2. A influência destes polímeros foi avaliada tanto a nível de consistência das argamassas preparadas como de resistências mecânicas exibidas.

Foram ainda realizados ensaios de comparação entre a aplicação dos polímeros e dos seus reagentes, aplicados nas dosagens utilizadas para a síntese. Desta forma pretendeu-se avaliar se a síntese conduzia a vantagens quando comparada com a simples adição dos vários elementos no momento de amassadura. De referir que esta comparação apenas foi realizada para alguns dos polímeros em estudo.

5.3.3.1. APLICAÇÃO DOS ADITIVOS POLIMÉRICOS EM CEM I 42,5R

Para avaliação do comportamento destes novos aditivos em cimentos foram preparadas argamassas com CEM I 42,5R para um espalhamento constante e igual a 160mm às quais foi adicionado 1 % destes novos produtos. Durante o processo de preparação das argamassas as condições laboratoriais foram mantidas a 20 °C e 65 % HR.

A Figura 87 apresenta os resultados obtidos para a resistência à compressão e razão A/L para as misturas sem adição de polímeros e com adição de 1 % destes novos produtos.

Analisando os resultados obtidos verificou-se que a nível de redução de água, apenas os polímeros 1 e 5 reduziram a água utilizada para o mesmo espalhamento obtido, sendo o polímero 5 o mais eficaz nessa redução (cerca de 11 %). Para os polímeros 2 e 7 foi necessária uma quantidade de água superior à da mistura sem adição de polímeros, o que levou a concluir que estes polímeros contribuem para o aumento da absorção de água. Este facto foi possivelmente devido à presença de um composto contendo sulfato de alumínio que é um sal muito ácido. Esta situação associada a uma possível a destruição da malha hidratada das argamassas conduziu a resistências mecânicas mais baixas, principalmente às idades iniciais.

Apresentação e Discussão dos Resultados

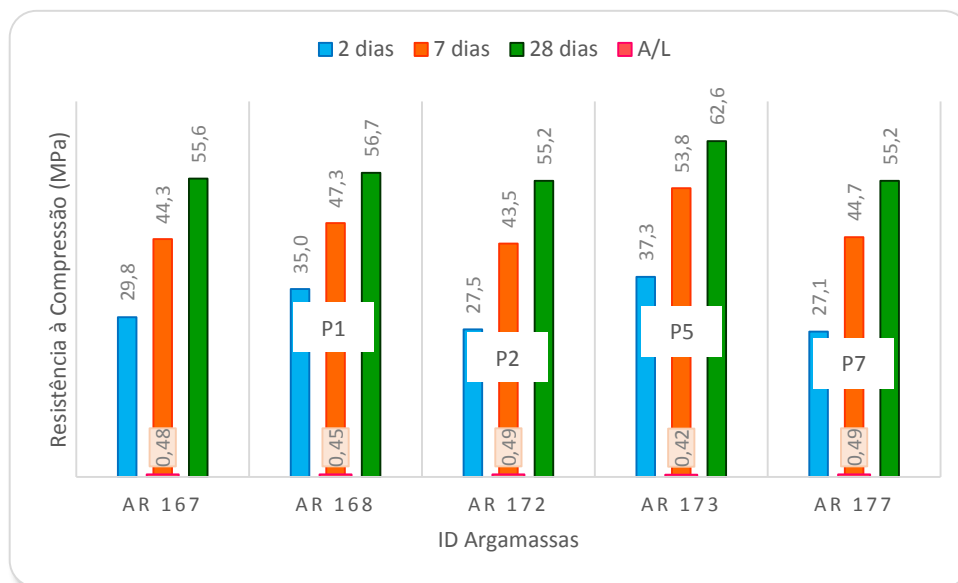


Figura 87 – Desempenho dos superplastificantes modificados em CEM I (dosagem 1 %)

Os polímeros P1 e P5 contribuem positivamente para um incremento nas resistências sendo substancialmente superior às idades iniciais, proporcionado pela reação entre o silicato e o hidróxido de cálcio libertado pela hidratação, mas também pela redução na água de amassadura. O P5 também neste caso foi o que se comportou de forma mais favorável (aumento de 25 % a 2 dias e 21 % a 7 dias).

Seguidamente, apresentou-se o estudo relativo à adição de polímeros vs. mistura dos seus reagentes no momento de amassadura, assim como de cada um dos reagentes isolados nas dosagens de síntese em argamassas de CEM I 42,5R.

Os resultados apresentados na Figura 88 representam a influência do polímero P1 e seus elementos constituintes.

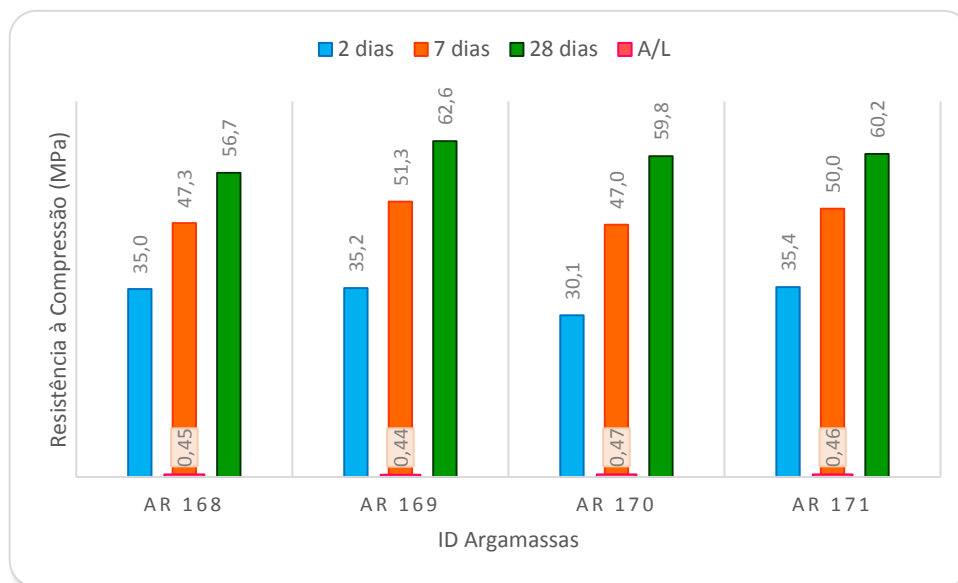


Figura 88 – CEM I: Polímero 1 vs. elementos constituintes
(AR 168 – P1; AR 169 – Na₂SiO₃ + SP-6; AR 170 – Na₂SiO₃; AR 171 – SP-6)

Como se verificou pelos resultados apresentados, a mistura dos dois componentes no momento da amassadura parece ser mais eficaz que a adição do polímero, tanto a nível de redução de água como de resistências mecânicas. No entanto, o polímero apresenta a vantagem técnica de poder ser incorporado em argamassas secas, o que associado a um processo simples de modificação pode não implicar um aumento significativo de custos.

Na Figura 89 representam-se os resultados obtidos com adição do polímero P5 e dos seus constituintes base.

Neste caso, contrariamente ao que aconteceu com o polímero P1, os resultados obtidos com o polímero, tanto em redução da água como de resistências mecânicas foram mais favoráveis que a mistura dos componentes base no momento de amassadura. Verificou-se ainda que o efeito plastificante advém maioritariamente o SP-3, mas com vantagem para a adição de P5.

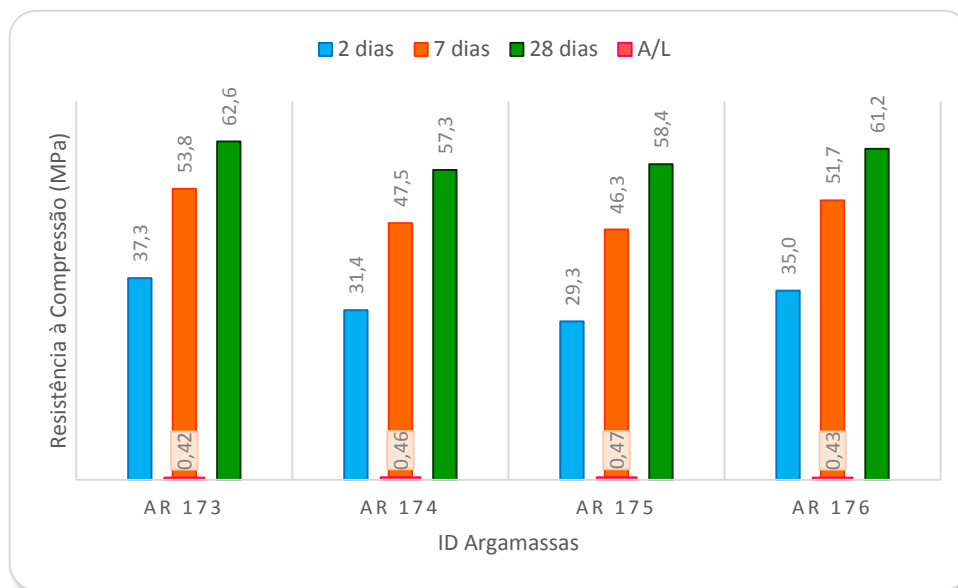


Figura 89 – CEM I: Polímero 5 vs. elementos constituintes
(AR 173 – P5; AR 174 – Na₂SiO₃ + SP-3; AR 175 – Na₂SiO₃; AR 177 – SP-3)

Com estes ensaios verificou-se que a modificação de P5 foi vantajosa quando aplicada a misturas de CEM I 42,5R, sendo mais eficiente tanto a nível reológico como mecânico que a adição do SP-3.

5.3.3.2. APLICAÇÃO DOS ADITIVOS POLIMÉRICOS EM LIGANTES POZOLÂNICOS

Com estes ensaios pretendeu-se avaliar não apenas o desempenho dos polímeros sintetizados mas também a simples mistura dos seus elementos constituintes em amostras de ligante pozolânico. Este ligante resultou da substituição parcial de CEM I 42,5R por pozolanas 2 em partes iguais, isto é o ligante era constituído por 50 % CEM I 42,5R e 50 % Pozolanas 2.

À semelhança do ocorrido para as misturas de CEM I 42,5R, também nesta situação as argamassas foram preparadas para um espalhamento constante e igual a 160 mm. Durante o processo de preparação das argamassas as condições laboratoriais foram mantidas a 20 °C e 65 % HR. Os resultados globais obtidos foram apresentados no Anexo 10.

Na Figura 90 apresentam-se os resultados obtidos para o índice de atividade e razão A/L para as misturas com e sem adição dos novos polímeros sintetizados, sendo adicionados numa dosagem de 1%.

Apresentação e Discussão dos Resultados

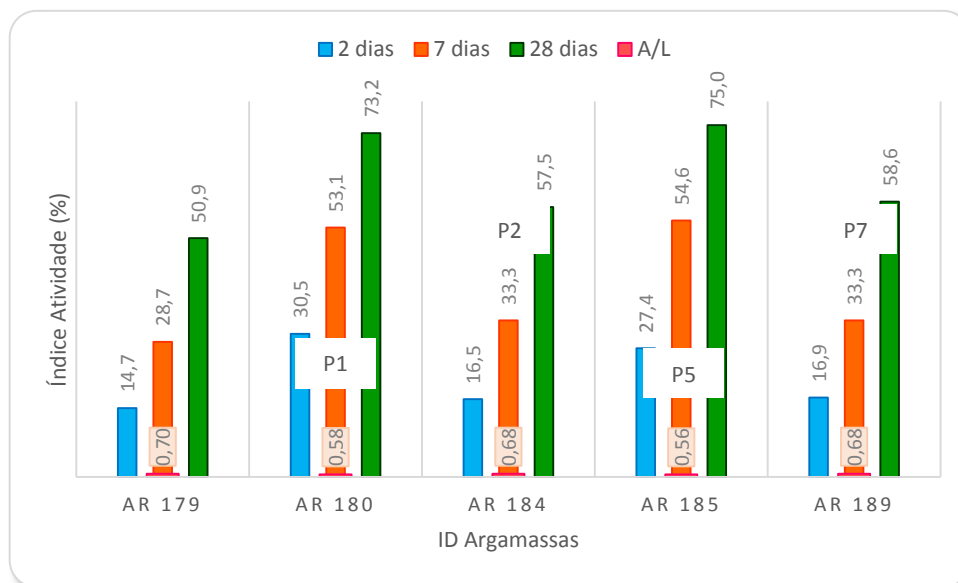


Figura 90 – Desempenho dos superplastificantes modificados em ligantes com pozolanas 2 (dosagem 1 %)

Analisando os resultados obtidos verificou-se que todos os polímeros contribuem favoravelmente para a redução da necessidade de água de amassadura, sendo que os polímeros P1 e P5 foram os que apresentaram uma maior redução (cerca de 17 e 20 % respetivamente, de redução na razão A/L comparando com AR 179). Esta redução da necessidade de água contribuiu favoravelmente para o aumento das resistências mecânicas nas misturas com incorporação de polímeros. Contudo, também para este caso, o desempenho dos polímeros P2 e P7 foi menos vantajoso que o evidenciado pelos polímeros P1 e P5. Esta menor eficácia dos polímeros P2 e P7 deveu-se ao facto de estes serem constituídos por sulfato de alumínio que é um sal muito ácido e que em contacto com o cimento, que apresenta pH alcalino, pode prejudicar a hidratação e consequentemente a formação e interpenetração dos compostos hidratados.

Comparando o desempenho entre os polímeros P1 e P5, este último foi o que apresentou uma maior redução de água e maiores resistências a 7 e 28 dias, contudo a 2 dias fica aquém dos resultados obtidos com o polímero P1.

Na Figura 91 apresentam-se os resultados obtidos com adição do polímero 1 e dos seus constituintes base.

Apresentação e Discussão dos Resultados

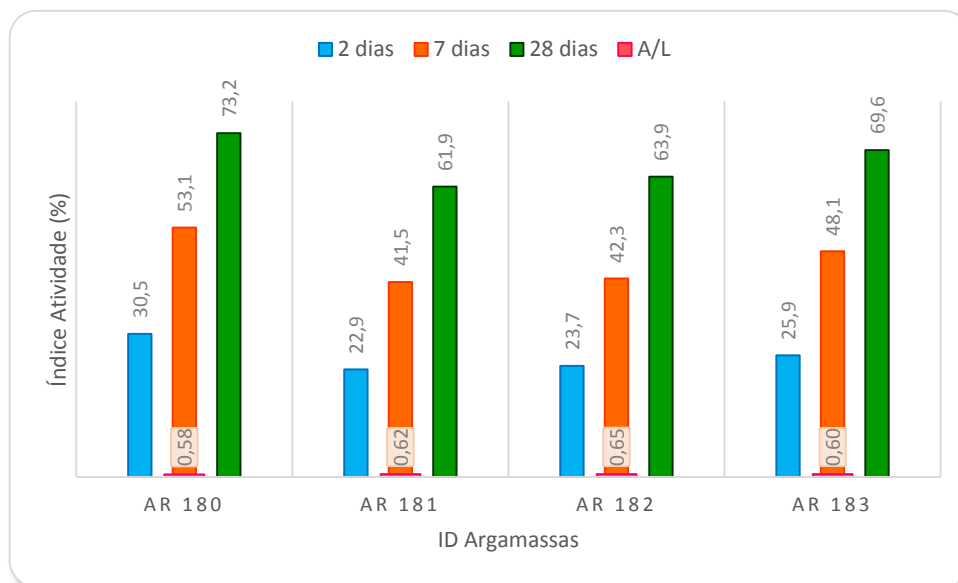


Figura 91 – Ligante com pozolanas 2: Polímero 1 vs. elementos constituintes (AR 180 – P1; AR 181 – Na_2SiO_3 + SP-6; AR 182 – Na_2SiO_3 ; AR 183 – SP-6)

Os resultados apresentados na Figura 91 mostraram que para esta mistura de ligante pozolânico o polímero P1 foi mais eficaz na redução da necessidade de água e também no incremento das resistências mecânicas (principalmente para as idades iniciais) que a mistura dos seus componentes base no momento de amassadura. Comparando estas duas situações (AR 180 vs. AR 181) verificou-se que a AR 180 (adição de Polímero P1) apresentou um aumento no índice de atividade de aproximadamente 10 % e uma redução de cerca de 6 % na água de amassadura necessária. A adição de P1 também foi mais eficiente que a adição de apenas SP-6 na dosagem de síntese (AR 183). Porque, como já referido, este polímero resultou da modificação do P1 com silicato de sódio, promovendo a sílica presente no P1 a reação com o hidróxido de cálcio livre, isto é favorece a ocorrência da reação pozolânica.

Na Figura 92 representam-se os resultados obtidos com adição do polímero P5 e dos seus constituintes base.

Apresentação e Discussão dos Resultados

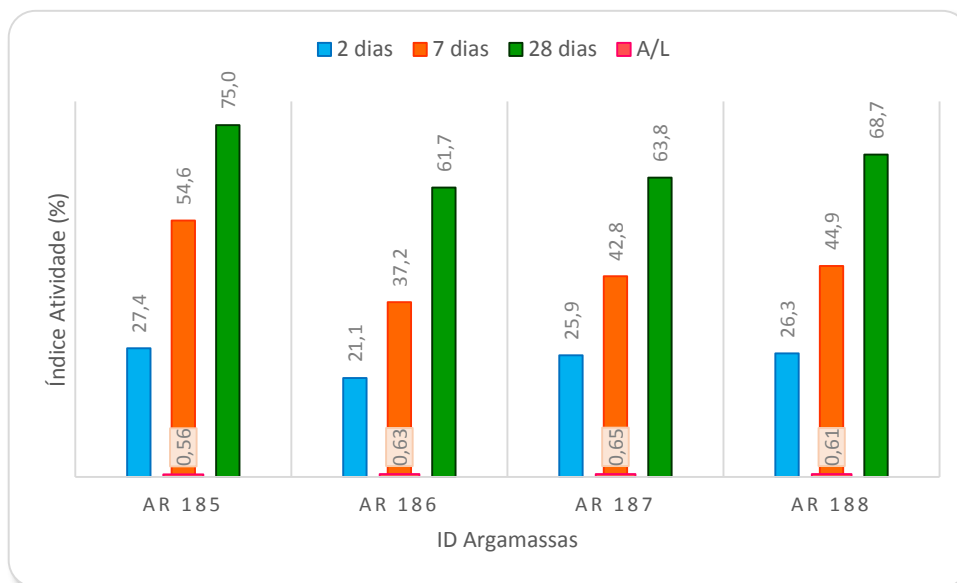


Figura 92 – Ligante com pozolanas 2: Polímero 5 vs. elementos constituintes (AR 185 – P5; AR 186 – Na₂SiO₃ + SP-3; AR 187 – Na₂SiO₃; AR 188 – SP-3)

Como aconteceu com o polímero P1, também nesta situação a aplicação de polímero P5 nos ligantes pozolânicos conduziu a melhores desempenhos mecânicos e de redução da necessidade de água que a dos seus componentes base adicionados no momento de amassadura. A utilização de 1 % de P5 traduziu-se num aumento de cerca de 7-15 % no índice de atividade e cerca de 11 % de redução na necessidade de água (AR 185 vs. AR 186). A adição de P5 foi mais eficiente que a adição de apenas SP-3 na dosagem de síntese (AR 188). Também neste caso a justificação desta vantagem resulta do facto de a sílica presente no P5 promover a reação com o hidróxido de cálcio livre e desta forma favorecer a reação pozolânica.

Os bons resultados evidenciados anteriormente pela utilização de superplastificantes de base melamina e naftaleno sulfonado na alteração da reologia dos ligantes pozolânicos justificaram o interesse na modificação destes materiais. A aposta gerada pela evidência anterior que a utilização de um composto com silicato iria promover a reação pozolânica foi bem-sucedida neste caso. Pelos resultados obtidos verificou-se que a utilização de P1 e P5 conduziu a resultados reológicos e mecânicos mais adequados, sendo mais vantajosos que os superplastificantes que lhes deram origem, SP-6 e SP-3 respetivamente. Assim, concluiu-se que para os ligantes pozolânicos em análise os polímeros mais adequados foram o P1 e o P5, apresentando-se este último mais eficaz para os objetivos pretendidos.

5.4. OTIMIZAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE LIGANTES POZOLÂNICOS: ADIÇÃO DOS NOVOS ADITIVOS POLIMÉRICOS

De um modo geral, verificou-se que as pozolanas 2 eram as que apresentavam um comportamento mais difícil para incorporação em ligantes pozolânicos, sendo por isso essencialmente o estudo centrado na otimização de ligantes pozolânicos com substituição parcial de clínquer por pozolanas 2.

Dos estudos realizados verificou-se que devido à elevada absorção de água o uso de um agente superplastificante seria indispensável. Concluiu-se também que a incorporação de óxido de cálcio e *filler* calcário não contribuem apenas para uma redução da necessidade de superplastificantes ou água como também contribuem favoravelmente para um aumento das resistências mecânicas. O óxido de cálcio com um papel preponderante na produção de hidróxido de cálcio para a reação pozolânica e o *filler* com um papel importante na nucleação dos compostos hidratados.

Aliado a este facto e aos desempenhos obtidos pelos polímeros sintetizados P1 e P5, foi realizado um estudo de otimização de composições com incorporação de *filler* calcário e óxido de cálcio nas dosagens ótimas do estudo referenciado no ponto “5.2.3.4 – Otimização da Reatividade das Pozolanas 2”. No caso do polímero P1 foram ainda avaliadas diferentes proporções dos elementos constituintes, que originaram os polímeros P11 e P12.

A Tabela 60 evidencia as composições utilizadas nas diferentes amostras preparadas.

Apresentação e Discussão dos Resultados

Tabela 60 – Ligantes pozolânicos - Otimização utilização superplastificantes modificados: Composição dos ensaios

ID Argamassa	% CEM I 42,5R	% Pozolanas 2	% CaO	% Filler calcário	% P1	% P5	% P11	% P12
AR 190	45	35	10	10				
AR 191	45	34	10	10	1			
AR 192	45	34	10	10			1	
AR 193	45	34	10	10				1
AR 194	45	34	10	10		1		
AR 195	45	33,5	10	10	1,5			
AR 196	45	33,5	10	10			1,5	
AR 197	45	33,5	10	10		1,5		
AR 198	45	32	10	10	3			
AR 199	45	32	10	10			3	
AR 200	45	32	10	10		3		
AR 201	45	33,5 ⁽¹⁾	10	10			1,5	
AR 202	45	33,5 ⁽²⁾	10	10			1,5	

(1) Pozolana 2 pré-tratada com 0,1 % de retardador 1 + 1 % impermeabilizante 1 (dosagens em peso de pozolana);

(2) Pozolana modificada 2 pré-tratada com 1 % PG-2 (dosagem em peso de pozolana).

A Figura 93 apresenta a influência que as proporções de SP-6 e silicato de sódio apresentaram no comportamento dos polímeros na reologia e desempenho mecânico das argamassas. Os ensaios foram realizados com uma dosagem de 1 % dos polímeros P1, P11 e P12.

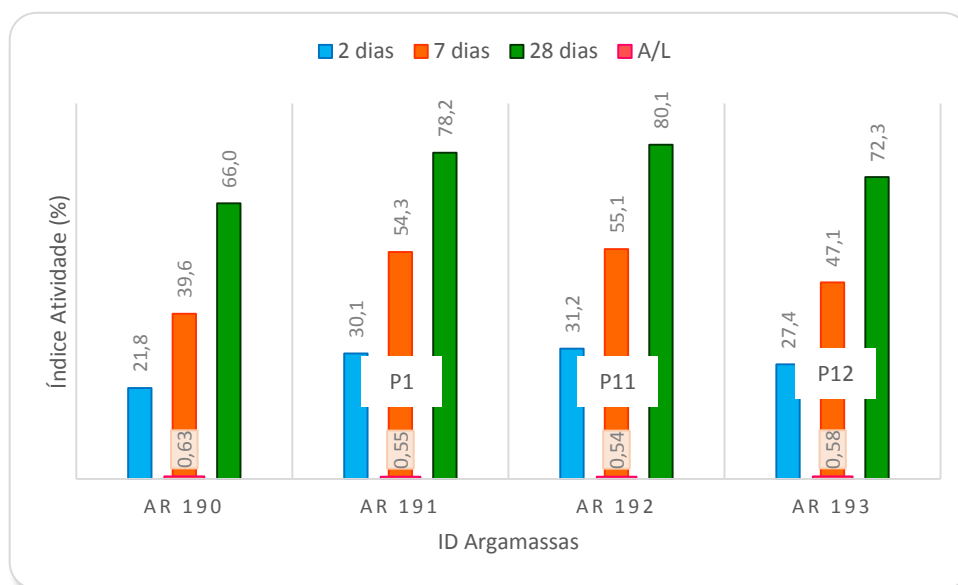


Figura 93 – Ligantes pozolânicos - Otimização utilização superplastificantes modificados: P1 vs. P11 vs. P12 (dosagem 1 %)

A nível de comportamento reológico e mecânico, o polímero P11 (AR 192) foi o que apresentou um melhor desempenho. Assim, pode-se dizer que uma menor quantidade de silicato favoreceu as reações polimérica e pozolânica nos ligantes. Dosagens de silicato de sódio superiores às utilizadas no P1 não foram benéficas na modificação do SP-6 (AR 193), pois conduzem a piores resultados, mas mesmo assim melhores que sem a adição de qualquer polímero. Esta conclusão relativamente à dosagem de silicato gerou a conclusão que a recombinação do SP-6 com o silicato apresenta um limite. Isto é, dosagens de silicato superiores às utilizadas no P1 conduziram possivelmente à obtenção de um excesso de sílica no polímero P12, o que devido ao elevado teor de sílica das pozolanas e à quantidade de hidróxido de cálcio no meio reacional prejudicou a reação pozolânica e o desenvolvimento de resistências mecânicas.

Seguidamente apresenta-se o estudo de otimização das dosagens dos polímeros nos ligantes em análise. Este estudo realizou-se para os polímeros P1, P5 e P11.

5.4.1. OTIMIZAÇÃO DA DOSAGEM DE POLÍMERO P1

Para estes ensaios foi avaliado a incorporação de polímero P1 nas dosagens de 1, 1,5 e 3 % num ligante composto por cimento, óxido de cálcio, *filler* calcário e pozolanas conforme

Apresentação e Discussão dos Resultados

indicado na Tabela 63. Os ensaios foram realizados para obtenção de um espalhamento de 160 mm sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 94.

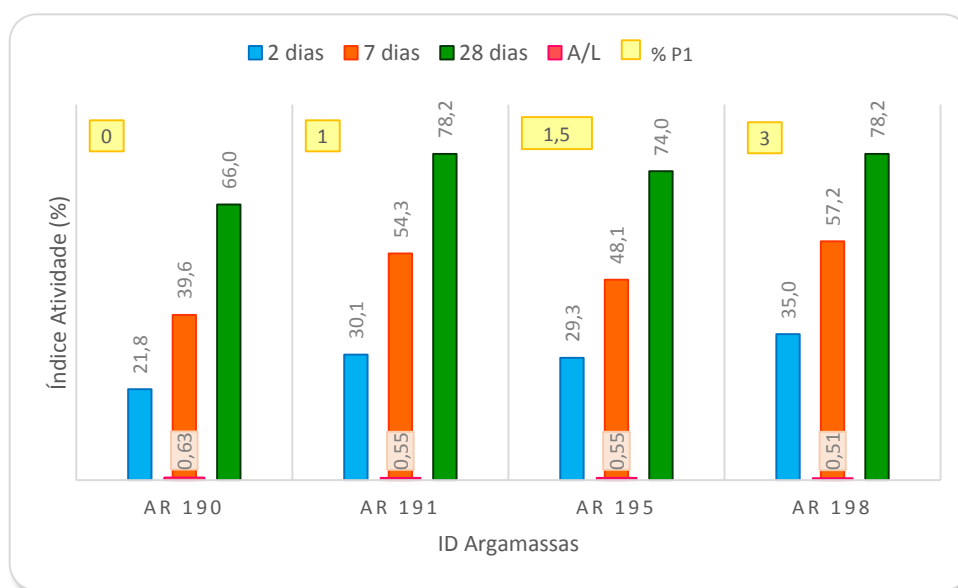


Figura 94 – Ligantes pozolânicos: Otimização dosagem polímero P1

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que o aumento da dosagem de polímero P1 melhorou o comportamento mecânico das argamassas assim como reduziu a necessidade de água das misturas. Contudo, mesmo com a dosagem mais elevada foi impossível a obtenção de uma razão A/L de 0,5, valor necessário para o cumprimento da norma especificada para as resistências mecânicas (NP EN 196-1:2006). Dosagens superiores a 3 % deste produto também não foram viáveis uma vez que o efeito plástico adquirido pelas argamassas impossibilita a adequada utilização e aplicação das mesmas.

5.4.2. OTIMIZAÇÃO DA DOSAGEM DE POLÍMERO P5

Também nesta situação foi avaliada a incorporação de 1, 1,5 e 3 % de polímero P5 em ligantes compostos por cimento, óxido de cálcio, *filler* calcário e pozolanas de acordo com a composição indicada na Tabela 63. Realizaram-se ensaios para obtenção de uma consistência de 160 mm obtendo-se os resultados apresentados na Figura 95.

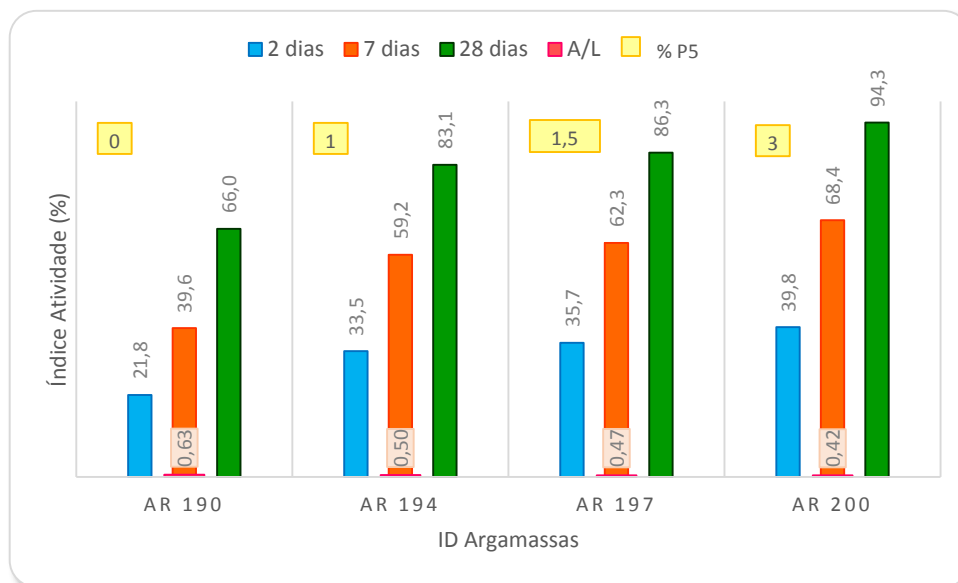


Figura 95 – Ligantes pozolânicos: Otimização dosagem polímero P5

Verificou-se que com o aumento da incorporação de P5 existe um aumento nas resistências obtidas, sendo este devido principalmente à redução de água de amassadura proporcionada por este produto. Contudo, uma dosagem de 1 % foi a necessária para a realização das argamassas com razão A/L de 0,5 (valor especificado na NP EN 96-1:2006 para caracterização de cimentos). De referir que a amostra AR 200 apresentou um espalhamento bastante superior a 160 mm pois, dado a elevada dosagem de polímero, a argamassa apresentava um ponto de viragem de seco para fluído muito sensível à quantidade de água, tornando-se bastante difícil o acerto da consistência requerida.

5.4.3. OTIMIZAÇÃO DA DOSAGEM DE POLÍMERO P11

Os ensaios de otimização com utilização de polímero P11 apresentaram a composição anteriormente indicada na Tabela 63, sendo avaliadas incorporações de 1, 1,5 e 3 % deste composto no ligante. De forma idêntica ao ocorrido para os restantes polímeros em estudo, também estas argamassas foram preparadas por forma a obter-se um espalhamento de 160 mm, sendo apresentados os resultados na Figura 96.

Apresentação e Discussão dos Resultados

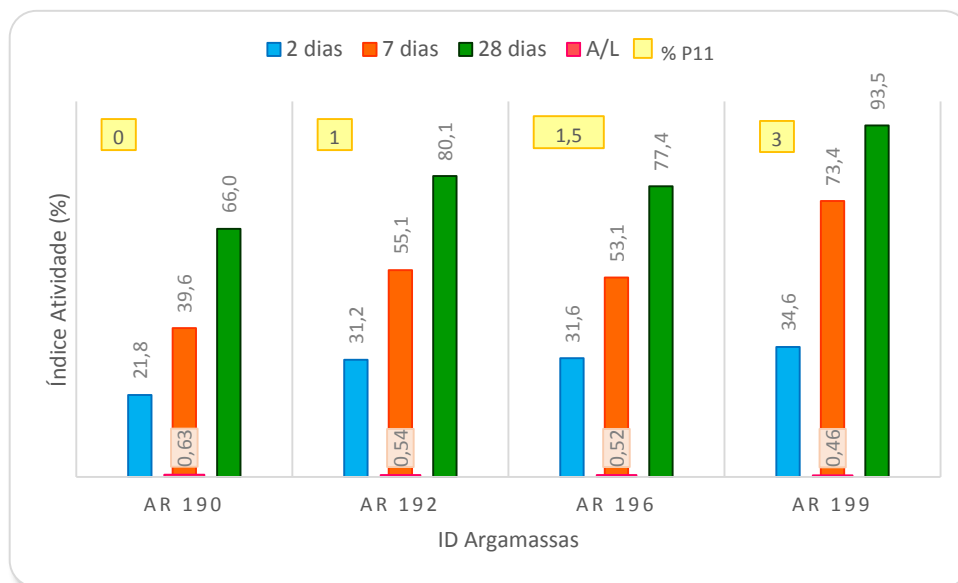


Figura 96 – Ligantes pozolânicos: Otimização dosagem polímero P11

Com os dados da Figura 96 verificou-se que o aumento da dosagem de 1 para 1,5 % de P11 tem um contributo bastante positivo para a redução da necessidade de água, mas a nível mecânico existe uma ligeira descida das resistências. A dosagem de 3 % foi aquela que contribuiu para um melhor comportamento mecânico e para uma maior redução de água. Com a dosagem de 1,5 % ainda não foi possível a obtenção de razão A/L de 0,5.

De acordo com os dados apresentados pode afirmar-se que a utilização do polímero P1 não pareceu viável para a matriz cimentícia em análise, uma vez que para o cumprimento da razão A/L de 0,5 a sua dosagem teria que ser superior a 3 %, o que tanto a nível de comportamento reológico (comportamento mais plástico proporcionado às argamassas) como a nível económico não é vantajoso.

O polímero P5 foi o mais eficiente para este tipo específico de ligante, dos três polímeros avaliados, sendo que a dosagem de 1 % foi o necessário para cumprimento do normativo de caracterização mecânica de cimentos.

Relativamente ao polímero P11 verificou-se ser mais eficiente que o P1. No entanto, apesar de próximo do objetivo a dosagem de 1,5 % não foi suficiente para preparação de argamassas com a razão A/L requerida na NP EN 196-1:2006. Assim, com este polímero foi abordado uma outra tentativa de mitigar o efeito de absorção de água, sendo para tal realizado o pré-tratamento das pozolanas. Foram utilizadas duas formas de pré-tratamento,

Apresentação e Discussão dos Resultados

uma consiste na adição de 0,1 % de retardador 1 e 1 % de impermeabilizante 1 às pozolanas 2 (AR 201) e a outra resulta no pré-tratamento das pozolanas modificadas 2 com 1 % de PG-2 (AR 202). De referir que as pozolanas modificadas 2 resultaram de uma alteração realizada em fábrica às pozolanas 2 sendo por isso os ensaios comparáveis com os obtidos pelas pozolanas 2.

A Figura 97 apresenta os resultados obtidos com adição de P5 e P11 ao ligante, nas dosagens de 1 e 1,5 %, respetivamente, sendo os ensaios realizados para uma razão A/L de 0,5 e com pré-tratamento das pozolanas no caso dos ligantes com P11.

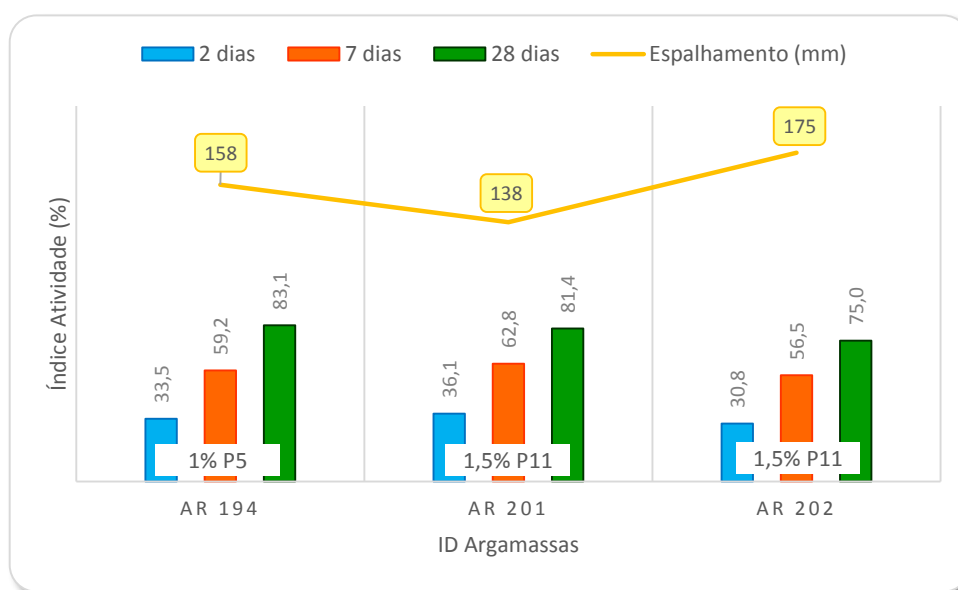


Figura 97 – Ligantes pozolânicos: Caracterização mecânica

Verificou-se que a realização do pré-tratamento das pozolanas 2 conduziu efetivamente à redução da absorção de água, sendo a pré-tratamento das pozolanas modificadas 2 com PG-2 mais eficaz nesta situação. Contudo, este tratamento levou a piores desempenhos mecânicos, resultando em resistências mais baixas que as obtidas pelo outro tratamento.

Comparando os resultados obtidos pelos três ligantes, pode concluir-se que o polímero P5 foi o mais eficiente a nível global, sendo também o mais económico pois apresenta um menor teor de incorporação no ligante.

6. CONCLUSÕES

Este estudo centrou-se na otimização de novos materiais cimentícios compostos, por forma a desenvolver novos cimentos com propriedades adequadas e mais sustentáveis ambientalmente. Este novo ligante resultou da substituição de parte de clínquer por pozolanas artificiais e outras adições, resultando desta substituição uma economia do consumo de recursos naturais e também uma redução na libertação de CO₂ para a atmosfera, o que transformou estes ligantes em produtos ambientalmente sustentáveis. Este trabalho de investigação permitiu também um estreitamento da sinergia existente entre materiais cimentícios e materiais poliméricos, tentando adequar produtos existentes a estes novos ligantes. Isto sucedeu através da simples modificação de algumas características de produtos comerciais ou então a conceção de novos produtos, por forma a melhorar as características químicas, reológicas e mecânicas dos ligantes compostos com pozolanas.

Foram estudados dois tipos de pozolanas artificiais, pozolanas 1 e pozolanas 2. Os ligantes compostos por pozolanas 1 apresentaram como principais limitações as baixas resistências mecânicas iniciais, sendo por isso necessário otimizar/acelerar as reações de hidratação e pozolânica às idades iniciais, por forma a aumentar as suas resistências iniciais. Para o caso dos ligantes compostos por pozolanas 2, além da necessidade de aumento das resistências iniciais, apresentaram ainda uma elevada absorção de água o que diminuiu a sua reologia e trabalhabilidade para condições de utilização semelhantes às dos cimentos atuais. Desta forma, e por serem as pozolanas mais complicadas, este trabalho de investigação centrou-se principalmente no estudo de otimização dos ligantes com pozolanas 2.

Esta investigação foi desenvolvida em três fases principais. A primeira fase teve como objetivo uma melhor compreensão das características destes novos ligantes e quais as relações de compatibilidade existentes entre estes ligantes e os adjuvantes comerciais comumente aplicados aos cimentos correntes. Sendo também verificada qual a aplicabilidade de algumas soluções de investigação realizadas em materiais semelhantes a estes. Desta primeira fase concluiu-se que existiam alguns problemas de compatibilidade com as soluções normalmente aplicadas a cimentos e outras existentes na literatura. De referir, por exemplo a tentativa de ativação alcalina dos ligantes com pozolanas 1, realizada com o objetivo de acelerar as reações de hidratação e melhorar as resistências iniciais, ocorrendo a incompatibilização destes ligantes com a ativação. Este facto pode ser devido à

Conclusões

características químicas destas pozolanas não terem permitido a adequabilidade com as razões molares propostas por Davidovits, ou então a sua formulação química e estrutural não permitir a ativação. Um outro fator pode estar relacionado com uma possível otimização da sua composição formulada durante o seu fabrico que da resultou na obtenção de uma reatividade máxima o que conduziu a que não fosse possível esta ativação. Das ativações realizadas apenas a executada com aluminato de sódio (acelerador de presa) parece ter contribuído para uma melhoria das resistências iniciais. No entanto, este acréscimo deve atribuir-se essencialmente à aceleração das reações de hidratação do cimento e não propriamente a ativação das reações pozolânicas, além de serem verificadas perdas significativas na reologia e trabalhabilidade do ligante. Relativamente aos ligantes com pozolanas 2 concluiu-se que: a elevada absorção de água era um fator limitante ao bom desempenho destes ligantes; e a moagem com aditivos específicos não trouxe mais-valias existindo até uma possível incompatibilização entre estes e os adjuvantes comerciais ou com as pozolanas. A utilização de superplastificantes nestes ligantes mostrou-se essencial, contudo requeriam dosagens de incorporação elevadas. Foi avaliada uma outra forma de redução da necessidade de água ou de incorporação de superplastificantes a estes ligantes, que consistiu na utilização de um pré-tratamento com dispersantes nas pozolanas 2. Contudo, a utilização de polióis poliéteres conduziram a uma melhoria acentuável da reologia das argamassas preparadas mas com ligeiros prejuízos nas resistências mecânicas. Verificou-se ainda que a substituição de parte das pozolanas 2 por *filler* conduzia a uma redução da necessidade de água, e que a adição de CaO favorecia as resistências iniciais, por incremento da concentração de hidróxido de cálcio em solução e aceleração da cinética das reações pozolânicas. Desta forma, otimizou-se a composição do ligante com pozolanas 2, concluindo-se que um ligante com 40 % de clínquer (45 % CEM I 42,5R), 10 % de *filler*, 10 % CaO e 35 % de pozolanas 2 era o mais vantajoso.

Apesar dos estudos realizados e das melhorias alcançadas na fase anterior, os valores obtidos ainda estavam aquém dos desejados, tornando-se necessário um novo estudo que consistiu na síntese de novos produtos e/ou modificação dos produtos comerciais avaliados. O principal objetivo centrou-se na obtenção de um único produto que conciliasse simultaneamente o efeito superplastificante e incrementador de resistências iniciais e/ou acelerador de presa. Desta forma, foram sintetizados novos produtos baseados nos resultados

Conclusões

obtidos contudo, nem todos se mostraram adequados para os objetivos requeridos. Os polímeros mais interessantes foram os resultantes da modificação de alguns superplastificantes comerciais modificados, através da incorporação na sua estrutura de grupos silicato, por forma a promover a hidratação dos silicatos cálcicos da mistura e melhorar as resistências, aproveitando as boas características plastificantes demonstradas pelos adjuvantes comerciais. Verificou-se que em ligantes compostos apenas por cimento CEM I 42,5 R, a adição de 1 % de polímero 5, conduziu aos melhores resultados obtidos com uma redução da necessidade de água de 11 % e um incremento de cerca de 20 % nas resistências às idades iniciais. Quando aplicados em ligantes compostos por cimento e pozolanas em iguais proporções também o polímero P5 se mostrou mais eficiente, conduzindo a uma redução de 20% na necessidade de água e a um aumento de, em média, 20 % no índice de atividade. De referir, que em ambos os ligantes, o polímero P5 apresentou melhores desempenhos que o superplastificante comercial que lhe deu origem, tendo a vantagem técnica de poder ser incorporado em argamassas e betões secos.

Na última fase, foi realizada uma otimização com base nos melhores resultados obtidos na primeira e segunda fase, avaliando-se o comportamento dos melhores polímeros sintetizados na segunda fase no ligante otimizado na primeira etapa. Da sinergia do comportamento de materiais cimentícios e materiais poliméricos resultou o ligante com a composição e caracterização mecânica apresentada na Tabela 61.

Tabela 61 – Otimização ligante com pozolanas 2: Composição e caracterização (caracterização segundo NP EN 196-1 – A/L = 0,5)

Composição do Ligante (%)					
CEM I 42,5 R			45		
Pozolanas 2			34		
<i>Filler</i> calcário			10		
CaO			10		
Polímero P5			1		

Caracterização mecânica					
Resistência à Compressão (MPa)			Índice Atividade (%)		
2 Dias	7 Dias	28 Dias	2 Dias	7 Dias	28 Dias
8,9	24,5	43,8	33,5	59,2	83,1

Conclusões

É importante ressaltar que aliado aos bons desempenhos mecânicos e reológicos do ligante obtido e caracterizado na Tabela 61, este é alcançado com uma incorporação de apenas 40 % de clínquer, o que comparado com os atuais 65 % de clínquer dos cimentos correntes (CEM II/B-L ou CEM IV/A) conduziu a uma redução de 25 % na teor de clínquer. Este facto resultaria num acentuado decréscimo das emissões de CO₂ por tonelada produzida deste ligante. No entanto, as resistências a 2 dias ainda continuam baixas face à dosagem de cimento (com este teor de cimento esperava-se valores mínimos na ordem dos 11 MPa) e também ao relativamente às resistências dos cimentos correntes (20 MPa para os CEM II/B-L e CEM IV/A – dados médios de qualidade da fábrica Secil Outão).

Como sugestões de trabalho futuro pode indicar-se:

1ª Fase – Dado os resultados evidenciados por este projeto era conveniente a otimização do ligante, nomeadamente no que diz respeito à incorporação de alguns aceleradores de presa de base aluminato de sódio. Deste modo pretende-se encontrar a sinergia perfeita entre dosagem de P5 e aluminato vs. resistências e trabalhabilidade.

2ª Fase – Após os ensaios anteriores, era interessante fazer uma caracterização completa do ligante, segundo as normas de especificação de produto (NP EN 197-1) de modo a enquadrá-lo nos produtos comerciais e comparar a sua caracterização e desempenho com o evidenciado pelos cimentos correntes. Seria interessante avaliar o seu comportamento quando preparado betão.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] – Gemert, D.; Czarnecki, L.; Maultzsch, M.; Schorn, H.; Beeldens, A.; Lukowski, P.; Knapen, E.; “*Cement concrete and concrete-polymer composites: Two merging worlds. A report from 11th ICPC Congress in Berlin, 2004*”; Cement & Concrete Composites; Vol. 27; pp. 926-933; 2005.
- [2] – Fowler, D. W.; “*Polymers in concrete: a vision for the 21st century*”; Cement & Concrete Composites; Vol.21; pp. 449-452; 1999.
- [3] – SECIL; “<http://www.secil.pt>” [consultado em 13-04-2014].
- [4] – LACTEC Curitiba; “*SEMA – Workshop Avanços da tecnologia de co-processamento de resíduos*”; Curitiba, Brasil; 2009.
- [5] – CEMBUREAU; “*Activity report – The Cement Sector: a Strategic Contributor to Europe’s Future*”; 2012.
- [6] – SECIL; “*Relatório do Conselho de Administração 2012*”; 2012.
- [7] – Ramachandran, V. S.; “*Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology*”; 2nd edition; Noyes Publications; Chapter 4; 1995.
- [8] – SECIL; “*Manual de Gestão da Qualidade, Ambiente e Segurança, Cap. II – Apresentação da empresa*”; Edição 4; 2013.
- [9] – EN 206:2013; “*Concrete. Specification, performance, production and conformity*”; IPQ; 2013.
- [10] – Coutinho, A. de Sousa; “*Fabrico e Propriedades do Betão*”; Volume I; Laboratório Nacional de Engenharia Civil; Lisboa; 1997.
- [11] – Coutinho, J. S.; “*Ciência de Materiais – Ligantes e agregados*”; Universidade do Porto – FEUP; 2002.

Bibliografia

- [12] – Gago, Pedro; *“Programa de formação Acolhimento de Quadros: Betões”*; SECIL; 2010.
- [13] – Porto Editora; *“Dicionário online de Língua Portuguesa”*; Infopedia: www.infopedia.pt/lingua-portuguesa/ [consultado em 13-04-2014].
- [14] – Silva, Maria Helena; *“Programa de Formação Continuada de Quadros: Processo I”*; SECIL; 2009.
- [15] – Neto, Cláudia; *“Programa de Formação Continuada de Quadros: Qualidade I”*; SECIL; 2008.
- [16] – Taylor, H. F. W.; *“Enciclopédia de lá Química Industrial, La Química de los Cementos”*; Volume I; Ediciones Urmo; Bilbao; 1967.
- [17] – NP EN 197-1:2012; *“Cimento. Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes”*; IPQ; 2012.
- [18] – SECIL; Relatório de Sustentabilidade do Grupo SECIL; 2005.
- [19] – Gago, Pedro; *“Microscopia óptica de clínqueres, as potencialidades na caracterização de clínqueres e o impacto a nível do cimento”*; Relatório de Estágio SECIL-Outão: Ordem dos Engenheiros; Colégio de Engenharia Química; 2004.
- [20] – Gomes, A.; Pinto, A. P. F.; Pinto, J. B.; *“Cimento Portland e Adições”*; Texto de apoio às aulas de Materiais de Construção, Eng. Materiais; IST; 2013.
- [21] – Taylor, H. F. W.; *“Cement Chemistry”*; 2nd edition; Thomas Telford; Londres; 1997.
- [22] – World Business Council for Sustainable Development (WBCSD); *“Cement Industry Energy and CO₂ Performance: Getting the Numbers Right. The cement sustainable initiative”*; 2009.

Bibliografia

[23] – Ballim, Y.; Graham, P. C.; “*Early-age heat evolution of clinker cements in relation to microstructure and composition: implications for temperature development in large concrete elements*”; *Cements & Concrete Composites*; Vol. 26; pp. 417 – 426; 2004.

[24] – Schepper, M.; Buysser, K.; Driessche, I.; Belie, N.; “*The regeneration of cement out of completely recyclable concrete: clinker production evaluation*”; *Construction and Building Materials*; Vol. 38; pp. 1001-1009; 2013.

[25] – Gobbo, L. A.; “*Os compostos do clínquer Portland: Sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento de Rietveld*”, Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia; Universidade de São Paulo; São Paulo; 2003.

[26] – Mindess, Sidney; “*Concrete Construction Engineering Handbook. Cap. 1: Concrete Constituent Materials*”; 2nd edition; CRC Press; Boca Raton; 2008.

[27] – Domone, P.; Illston, J.; “*Construction Materials: Their nature and behavior. Cap. 13: Portland cements*”; 4th edition; Spon Press; 2010.

[28] – Neville, A. M.; “*Properties of Concrete*”; 3rd ed.; Longman Scientific & Technical; Londres; 1995.

[29] – Odler, I.; “*Lea’s Chemistry of Cement and Concrete. Cap. 6: Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement*”; 4th edition; Elsevier Science & Technology Books; 2004.

[30] – EN 196-2:2013; “*Method of testing cement. Part 2: Chemical analysis of cement*”; IPQ; 2013.

[31] – Jackson, P. J.; “*Lea’s Chemistry of Cement and Concrete. Cap. 2: Portland Cement: Classification and Manufacture*”; 4th edition; Elsevier Science & Technology Books; 2004.

[32] – Waddell, J. J.; “*Concrete construction handbook*”; 3rd edition; McGraw-Hill; 1993.

[33] – DNP CEN/TR 196-4:2011; “*Métodos de ensaio de cimentos. Parte 4: Determinação quantitativa dos constituintes*”; IPQ; 2011.

Bibliografia

- [34] – Skoog, D. A.; *“Princípios de análise instrumental”*; 5ª edição; Bookman; 2002.
- [35] – LNEC E 64; *“Cimentos. Determinação da massa volúmica”*; LNEC; Lisboa; 1979.
- [36] – NP EN 196-6:2010; *“Métodos de ensaio de cimentos. Parte 6: Determinação da finura”*; IPQ; 2010.
- [37] – NP EN 196-3:2005+A1:2009; *“Métodos de ensaio de cimentos. Parte 3: Determinação do tempo de presa e expansibilidade”*; IPQ; 2009.
- [38] – EN 1015-3:1999; *“Methods of test for mortar for masonry. Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)”*; IPQ; 1999.
- [39] – NP EN 196-1:2006; *“Métodos de ensaio de cimentos. Parte 1: Determinação das resistências mecânicas”*; IPQ; 2006.
- [40] – Aïtcin, Pierre Claude; *“Binders for Durable and Sustainable concrete”*; Modern Concrete Technology – 15; Taylor&Francis; 2008.
- [41] – Torre, A. G.; Aranda, M. A. G.; Aza, A. H.; Pena, P.; Aza, S.; *“Belite Portland Clinkers. Synthesis and Mineralogical Analysis”*; Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio; 44 [3]; pág. 185-191; 2005.
- [42] – Diouri, A.; Boukhari, A.; Aride, J.; Puertas, F.; Vázquez, T.; *“Elaboración de un clínker belítico fosfático com α_1' -C₂S. Estudio de su actividad hidráulica”*; Materiales de Construcción; Vol. 48; nº 249; 1998.
- [43] – Hewlett, P.; *“Lea's Chemistry of Cement and Concrete”*; 4th edition; Elsevier Science & Technology Books; 2004.
- [44] – Velten, R. Z.; Sant'Ana, A. P.; Lima, D. C.; Silva, C. H. C.; Carvalho, C. A. B.; Couto, L. G.; Machado, C. C.; *“Caracterização mecânica de misturas solo-escórias de alto-forno granulada moída para aplicações em estradas florestais”*; Revista Árvore, Viçosa – MG; Vol. 30; nº 2; pp. 235-240; 2006.

Bibliografia

[45] – ASTM C618-12a; “*Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*”; ASTM; 2012

[46] – Velosa, Ana L. P. L.; “*Argamassas de cal com pozolanas para revestimento de paredes antigas*”; Tese apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil; 2006.

[47] – Gray, R. J.; Atwater, J. W.; Dunbar, W. Scott; “*The potencial use of natural pozzolans in British Columbia as supplementary cementitious materials*”; CMP Technologies Ltd.; 2003.

[48] – Santos, Sílvia; “*Produção e Avaliação do Uso de Pozolana com Baixo Teor de Carbono Obtida da Cinza de Casca de Arroz Residual para Concreto de Alto Desempenho*”; Tese de Pós Graduação em Engenharia Civil; Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis; 2006.

[49] – Netto, Rafael Mantuano; “*Materiais Pozolânicos*”; Monografia Curso de Especialização em Construção Civil; Universidade Federal de Minas Gerais; Belo Horizonte; 2006.

[50] – Velosa, Ana; “*Argamassas com pozolanas para aplicação na conservação de edifícios*”; Oficinas Técnicas Tradicionais de Revestimento; Beja; 2007.

[51] – Gomes, C. F.; “*Argilas. O que são e para que servem*”; Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa; 1986.

[52] – Sabir, B. B.; Wild, S.; Bai, J.; “*Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review*”; Cement and Concrete Composites; Vol. 23;No. 6; pp. 441-454; 2001.

[53] – Souza, P. S. L.; Molin, D. C. C. D.; “*Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity*”; Cement and Concrete Research; Vol. 35; No. 10; pp. 1993-1998; 2005.

[54] – Paiva, H.; Velosa, A.; Cachim, P.; Ferreira, V. M.; “*Effect of metakaolin dispersion on the fresh and hardened state properties of concrete*” Cement and Concrete Research; Vol. 42; No. 4; pp. 607-612; 2012.

Bibliografia

[55] – Said-Mansour, M.; Kadri, E. H.; Kenai, S. Ghrici, M.;Bennaceur, R.; *“Influence of calcined kaolin on mortar properties”*; Construction and Building Materials; Vol. 25; No. 5; pp. 2275-2282; 2011.

[56] – Wild, S.; Khatib, J. M.; Jones, A.; *“Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete”*; Cement and Concrete Research; Vol. 26; No. 10; pp. 1537-1544; 1996.

[57] – Lagier, F.; Kurtis, K. E.; *“Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin”*; Cement and Concrete Research; Vol. 37; No. 10; pp. 1411-1417; 2007.

[58] – Siddique, R.; Klaus, J.; *“Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review”*; Applied Clay Science; Vol. 43; No. 3-4; pp. 392-400; 2008.

[59] – Caldarone, M. et al; *“High reactivity metakaolin: a new generation mineral admixture”*; Concrete International; 16; pp. 37-40; 1994.

[60] – Coelho, A. D. V. S.; *“Betão com incorporação de elevadas percentagens de cinza volante”*; Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil; IST-UTL; Lisboa; 2007.

[61] – NP EN 450-1:2012; *“Cinzas volantes para betão. Parte 1: Definição, especificações e critérios de conformidade”*; IPQ; 2012.

[62] – Ciência e Tecnologia da Borracha: Sílica Pirogénica;
http://www.ctb.com.pt/?page_id=3903 [consultada em 30-06-2014].

[63] – Rodrigues, M. P. S. F. F.; *“Argamassas de revestimentos para alvenarias antigas. Contribuição para o estudo da influência dos ligantes”*; Tese apresentada para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil; FCT/UNL; Lisboa; 2004.

Bibliografia

[64] – Sousa Coutinho, A.; *“Pozolanas, betões com pozolanas e cimentos pozolânicos”*; Memória 136; LNEC; Lisboa; 1958.

[65] – Moraes, R. C.; *“Efeitos Físico e Pozolânico das Adições Mineraias sobre a Resistência Mecânica do Concreto”*; Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil; Universidade Federal de Santa Maria; Santa Maria, RS, Brasil; 2001.

[66] – Donatello, S.; Tyrer, M.; Cheeseman, C. R.; *“Comparison of test methods to assess pozzolanic activity”*; Cement and Concrete Composites; Vol. 32; No. 2; pp. 121-127; 2010.

[67] – Montanheiro, T.; Yamamoto, J. K.; Kihara, Y.; *“Proposta de pré-qualificação pozolânica de materiais geológicos: difratometria de raios-x como método alternativo”*; Revista do Instituto Geológico; Vol. 24; No. 1/2; pp. 1-9; 2003.

[68] – Massazza, F.; *“Pozzolanic cements”*; Cement and Concrete Composites; Vol. 15; No. 4; pp. 185-214; 1993.

[69] – Shi, C.; Day, R. L.; *“Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators. Part I – Reaction kinetics”*; Cement and Concrete Research; Vol. 30; No. 1; pp. 51-58; 2000.

[70] – Shi, C.; Day, R. L.; *“Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators. Part II – Reaction products and mechanism”*; Cement and Concrete Research; Vol. 30; No. 4; pp. 607-613; 2000.

[71] – Ministério de Minas e Energia – Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral; *“Produto RT 38 – Perfil do Calcário”*; Projeto ESTAL; Brasil; 2009.

Bibliografia

[72] – Pimentel, N; “*As formas de relevo e a sua origem. In Portugal: Perfil Geográfico*”; Editorial Estampa; pp. 29 – 50; Lisboa; 1994 (imagem retirada de: <http://turmacontente.blogspot.pt/2013/04/tipos-de-rocha-em-portugal-e-que.html>)

[consultado em 29-06-2014].

[73] – Tejo Energia; “*Declaração Ambiental 2011 Central Termoelétrica do Pego*”, 2011.

[74] – EDP; “*Declaração Ambiental 2012 Central Termoelétrica de Sines*”; 2012.

[75] – Reis, R. J. A. C.; “*Betões Eco-Eficientes com Cinzas Volantes e Metacaulino*”; Dissertação de Metrado em Engenharia Civil; Universidade do Minho; Guimarães; 2009.

[76] – NP EN 934-2:2009+A1:2012; “*Adjuvantes para betão, argamassa e caldas de injeção. Parte 2: Adjuvantes para betão. Definições, requisitos, conformidade, marcação e etiquetagem*”; IPQ; 2012.

[77] – Rodrigues, M. P.; Almeida, I.; “*Adjuvantes superplastificantes para o betão: Características e identificação por espectrofotometria de infravermelhos*”; LNEC; Lisboa; 1989.

[78] – NP EN 12620:2002+A1:2010; “*Agregados para betão*”; IPQ; 2010.

[79] – 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; 2003.

[80] – Gonçalves, R. P. L.; “*Normalização do betão*”; Universidade do Minho; Guimarães; 2006.

Bibliografia

[81] – Katz, David A.; “Polymers”; 1998. Disponível em <http://www.Chymist.com/Polymers.pdf>.

[82] – Stevens, M. P.; “*Polymer Chemistry: An Introduction*”; 3rd edition; Oxford University Press; New York; 1999.

[83] – Sperling, L. H.; “*Introduction to Physical Polymer Science*”; 4th edition; John Wiley & Sons, Inc.; New Jersey; 2006.

[84] – Billmeyer, Jr, F. W.; “*Textbook of Polymer Science*”; 3rd edition; John Wiley & Sons; New York; 1984.

[85] – Odian, G.; “*Principles of Polymerization*”; 4th edition; John Wiley & Sons, Inc.; New Jersey; 2004.

[86] – Revuelta, D.; Fernández, L.; Dorrego, F.; Luxán, M. P.; “*Influencia de los aditivos de molienda de clinker en las características intrínsecas del cemento y en el comportamiento de morteros*”; *Materiales de Construcción*; Vol. 53; No. 271-272; pp. 81-90; 2003.

[87] – Katsioti, M.; Tsakiridis, P. E.; Giannatos, P.; Tsibouki, Z.; Marinos, J.; “*Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance*”; *Construction and Building Materials*; Vol. 23; No. 5; pp. 1954-1959; 2009.

[88] – Grace Construction Products; “*Formação: Adjuvantes de Moagem*”; SECIL; 2014.

[89] – Assaad, J. J.; Issa, C. A.; “*Effect of clinker grinding aids on flow of cement-based materials*”; *Cement and Concrete Research*; Vol. 63; pp. 1-11; 2014.

[90] – Chandra, S.; Ohama, Y.; “*Polymers in Concrete*”; Boca Raton: CRC Press; 1994.

Bibliografia

[91] – Ohama, Y.; *“Polymer-based Admixtures”*; Cement & Concrete Composites; 20; 1998.

[92] – Ohama, Y.; Ramachandran, V. S.; *“Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Tecnology”* – Chapter 9; 2nd edition; Noyes Publications; 1995.

[93] – Ohama, Y.; *“Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars. Properties and Process Techonology”*; Noyes Publications; 1995.

[94] – Ribeiro, Cristina; *“Betões e Argamassas com Polímeros”*; Apontamentos da disciplina Construção com Novos Materiais do Mestrado em Estruturas de Engenharia Civil da FEUP; 2006.

[95] – Riley, V. R.; Razl, I.; *“Polymer Additives for Cement Composites: A Review”*; Composites; Vol. 5; No. 1; pp. 27 - 33; 1974.

[96] – Ohama, Y.; *“Principle of Latex Modification and Some Typical Properties of Látex-Modified Mortars and Concretes”*; ACI Materials Journal; pp. 511 - 518; 1987.

[97] – Polymer-Modified Concrete; Reported by ACI Committee 548; ACI 548.3R-03; 2003.

[98] – Walters, D.; *“Comparison of Latex-Modified Portland Cement Mortars”*; ACI Materials Journal; pp. 371 - 377; 1990.

[99] – Aggarwal; L. K.; Thapliyal P. C.; Karade, S. R.; *“Properties of polymer-modified mortars using epoxy and acrylic emulsions”*; Construction and building Materials; Vol. 21; No. 2; pp. 379 - 383; 2007.

[100] – Ohama, Y.; *“Recent Progress in Concrete-Polymer Composites”*; Advanced Cement Based Materials; Vol. 5; No. 2; pp. 31 - 40; 1997.

[101] – Afridi, M. U. K.; Chaudhary, Z. U.; Ohama, Y.; Demura, K.; Iqbal, M. S.; *“Strength and elastic properties of powdered and aqueous polymer-modified mortars”*; Cement and Concrete Research; Vol. 24; No. 7; pp. 1199 - 1213; 1994.

Bibliografia

- [102] – Fried, Joel R.; *“Polymer Science & Technology”*; 3rd Edition; Prentice Hall; 2014.
- [103] – Banthia, N.; *“Fiber Reinforced Concrete”*; American Concrete Institute; ACI SP-142; 1994.
- [104] – Ramachandran, V. S.; Malhotra, V. Mohan; *“Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Tecnology”* – Chapter 7; 2nd edition; Noyes Publications; 1995.
- [105] – Cyr, M; Legrand, C.; Mouret, M.; *“Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives”*; Cement & Concrete Research; Vol. 30; No. 9; pp. 1477-1483; 2000.
- [106] – Griesser, A.; *“Cement-Superplasticizer Interactions at Ambient Temperatures. Rheology, Phase Composition, Pore Water and Heat of Hydration of Cementitious Systems”*; Dissertação para obtenção do Grau de Doutor; Swiss Federal Institute of Technology; Zurich; 2002.
- [107] – Collepari, M.; *“Admixtures-Enhancing Concrete Performance”*; 6th International Congress; Global Construction; Ultimate Concrete Opportunities; Dundee; U.K.; 2005.
- [108] – Ervanne, H.; Hakanen, M.; *“Analysis of Cement Superplasticizers and Grinding Aids. A literature Survey”*; Working Report 2007-15; Posiva; 2007.
- [109] – Ramachandran, V. S.; Malhotra, V. M.; Jolicoeur, C.; Spiratos, N.; *“Superplasticizers: Properties and applications in concrete”*; Materials Technology Laboratory; CANMET; Ottawa; Canada; 1998.
- [110] – Kauppi, A.; Andersson, K. M.; Bergström, L.; *“Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique”*; Cement and Concrete Research; Vol. 35; No. 1; pp. 133-140; 2005.
- [111] – Areskog, D.; *“Structural Modifications of Lignosulphonates”*; Tese Doutorameto; Royal Institute of Technology, School of Chemical Science and Engineering, Department of Fibre & Polymer Technology, Division of Wood Chemistry and Pulp Technology; Stockholm; 2011.
-

Bibliografia

[112] – Sjostrom, Eero; *“Wood Chemistry: Fundamentals and Applications”*; 2nd edition; Academic Press; 1993.

[113] – Roncero, Joana; *“Effect of superplasticizers on the behavior of concrete in the fresh and hardened states: implications for high performance concretes”*; Tese de Doutoramento; Universitat Politècnica de Catalunya, Escola Tècnica Superior D’Enginyers de Camins, Canals I Ports de Barcelona; Barcelona; 2000.

[114] – Fiat, D.; Lazar, M.; Baciú, V.; Hubca, G.; *“Superplasticizer Polymeric Additives used in Concrete”*; Materiale Plastice; Vol. 49; No. 1; pp. 62-67; 2012.

[115] – Vikan, Hedda; *“Rheology and reactivity of cementitious binders with plasticizers”*; Tese de Doutoramento; Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Materials Science and Engineering; 2005.

[116] – Milstein, Norman; *“Process for making alkyl naphthalene sulfonate surfactants”*; European Patent Specification: EP 0 593 551 B1; 1992.

[117] – Feldman, Dorel; *“Polymeric Building Materials”*; Elsevier Applied Science; 1989.

[118] – Akovali, Güneri; *“Polymers in Construction”*; Rapra Techonology Limited; 2005.

[119] – Halliwell, Sue; *“Polymers in Building and construction”*; Report 154; Vol. 13; No. 10; Rapra Review Reports; 2002.

[120] – Ferreira, A. J. M.; *“Introdução aos Betões e Argamassas Poliméricas”*; Apontamentos da disciplina Novos Materiais do Mestrado de Estruturas em Engenharia Civil na FEUP; 2006.

[121] – Tavares, C. M. L.; Guedes, R. J. C.; Ferreira, A. J. M.; *“Análise do Comportamento de Betões Poliméricos Reforçados com Varões de Materiais Compósitos, sujeitos a Fluência em Flexão”*; Mecânica Experimental; No. 6; pp. 63 - 68; 2001.

[122] – Pinto, A. T.; *“Introdução ao Estudo dos Geopolímeros”*; Geo-Pol – Cimento Geopolimérico; UTAD; Vila Real; 2006.

Bibliografia

- [123] – Sepúlveda, J.; “Geopolímeros”; 2007; retirado de: <http://engenhariacivil.wordpress.com/2007/07/03/geopolimeros/> [consultado em 23-06-2014].
- [124] – Davidovits, J.; “Geopolymer Cement a review”; Institut Géopolymère; 2013.
- [125] – Davidovits, J.; “Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials”; Journal of Thermal Analysis; Vol. 37; pp. 1633-1656; 1991.
- [126] – Silva, P.; Sagoe-Crenstil, K.; Sirivivatnanon, V.; “Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 ”; Cement and Concrete Research; Vol. 37; No. 4; pp. 512-518; 2007.
- [127] – Davidovits, J.; “Properties of Geopolymer Cements”; Proceedings First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev State Technical University; Kiev; pp. 131-149; 1994.
- [128] – Procedimento técnico IT L 04 33 03; “Determinação do teor em sulfatos (SO_3) no cimento, método gravimético”; Versão 05; 2014. (Documento interno SECIL)
- [129] – Procedimento técnico IT L 04 26 03; “Determinação do resíduo insolúvel, em ácido clorídrico e hidróxido de sódio, no cimento”; Versão 05; 2014. (Documento interno SECIL)
- [130] – NP EN 480-8:2012; “Adjuvantes para betão, argamassa e caldas de injeção; Métodos de ensaio; Parte 8: Determinação do teor de resíduo seco”; IPQ; 2012.
- [131] – Morrison, R.; Boyd, R.; “Química Orgânica”; 13ª edição; Fundação Calouste Gulbenkian.
- [132] – Silverstein, R.; Webster, F.; Kiemble, D.; “Spectrometric identification of organic compounds”; 7th edition; John Wiley & Sons, Inc.; USA; 2005.
- [133] – De-guang, CAO; Da-gen, SU; “Structure characterization for the geopolymer of sodium silicate and metakaolin”; J. Chongqing Univ. Eng. Ed.; Vol. 4; No. 2; pp. 70 – 73; 2005.

Bibliografia

[134] – Medvedev, E. F.; Komarevskaya, A. Sh.; *“IR Spectroscopic Study of the Phase Composition for Sodium Silicate Synthesized in Aqueous Medium”*; Glass and Ceramics; Vol. 64; Nos. 1 – 2; pp. 7 – 11; 2007.

[135] – Joseph Davidovits - Biography; [“http://www.davidovits.info/joseph-davidovits-biography/”](http://www.davidovits.info/joseph-davidovits-biography/) [consultado em 10-02-2015].

[136] – Patente SECIL, publicação nº PT 105631 B; *“Composição de ligantes de partículas finas usada na construção civil compreendendo oligómeros ramificados de polioxialquilenoglicol”*; 2013.

[137] – Pereira, Raquel; *“Incorporação do fosfogesso como substitute do gesso natural no processo de fabric de cimento Portland”*; Tese para obtenção do grau de mestre apresentada à FCT-UNL; 2010.

Anexos

Anexo I

Caracterização Materiais Utilizados: Cimento e Aditivos Minerais

CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO

Ao longo deste trabalho experimental foram utilizados dois tipos de cimento, o CEM I 42,5R e o CEM I 52,5R. A sua caracterização química, física e mecânica foi a apresentada na Tabela 62. É preciso salientar que foram usadas várias amostras de cimento ao longo do decorrer deste projeto, pelo que os valores indicados dizem respeito a valores médios.

Tabela 62 – Caracterização dos cimentos

Caracterização Química (%)		
	CEM I 42,5R	CEM I 52,5R
SiO ₂	18,75	19,16
Al ₂ O ₃	4,94	4,53
Fe ₂ O ₃	3,60	3,67
CaO	63,20	64,16
MgO	1,52	1,90
Na ₂ O eq ⁽¹⁾	0,51	0,80
Cl	0,06	0,06
SO ₃	2,97	3,26
Cr (IV)	1,8	
Cal Livre	1,62	
Perda ao Fogo	2,81	1,84
Resíduo Insolúvel	0,98	1,19
Caracterização Física		
Resíduo Peneiração, 45µm	3,6 %	0,85 %
Superfície específica	4105 cm ² /g	4803 cm ² /g
Água de Pasta	28,9 %	30,4 %
Início de presa	133 min	170 min
Fim de presa	192 min	228 min
Expansibilidade	0,5 mm	0,83 mm

Tabela 62 (continuação) – Caracterização dos cimentos

Caracterização Mecânica			
		CEM I 42,5R	CEM I 52,5R
Resistência à compressão (MPa)	2 dias	30,8	37,2
	7 dias	45,9	51,0
	28 dias	56,9	61,9

CARACTERIZAÇÃO FILLER CALCÁRIO

O *filler* calcário utilizado é o usado na produção dos cimentos compostos calcários e apresenta a caracterização química indicada na Tabela 63.

Tabela 63 – Caracterização *Filler* Calcário

Caracterização química do *Filler* Calcário (%)

SiO ₂	3,95
Al ₂ O ₃	1,51
Fe ₂ O ₃	0,80
CaO	51,50
MgO	0,56
K ₂ O	0,41
Na ₂ O	0,04
CaCO ₃	91,96
Cl	0,08
SO ₃	0,50
CO ₂	37,01
Perda ao Fogo	38,71
Humidade	0,2

Na Figura 98 apresenta-se a sua curva granulométrica, obtida por granulometria laser.

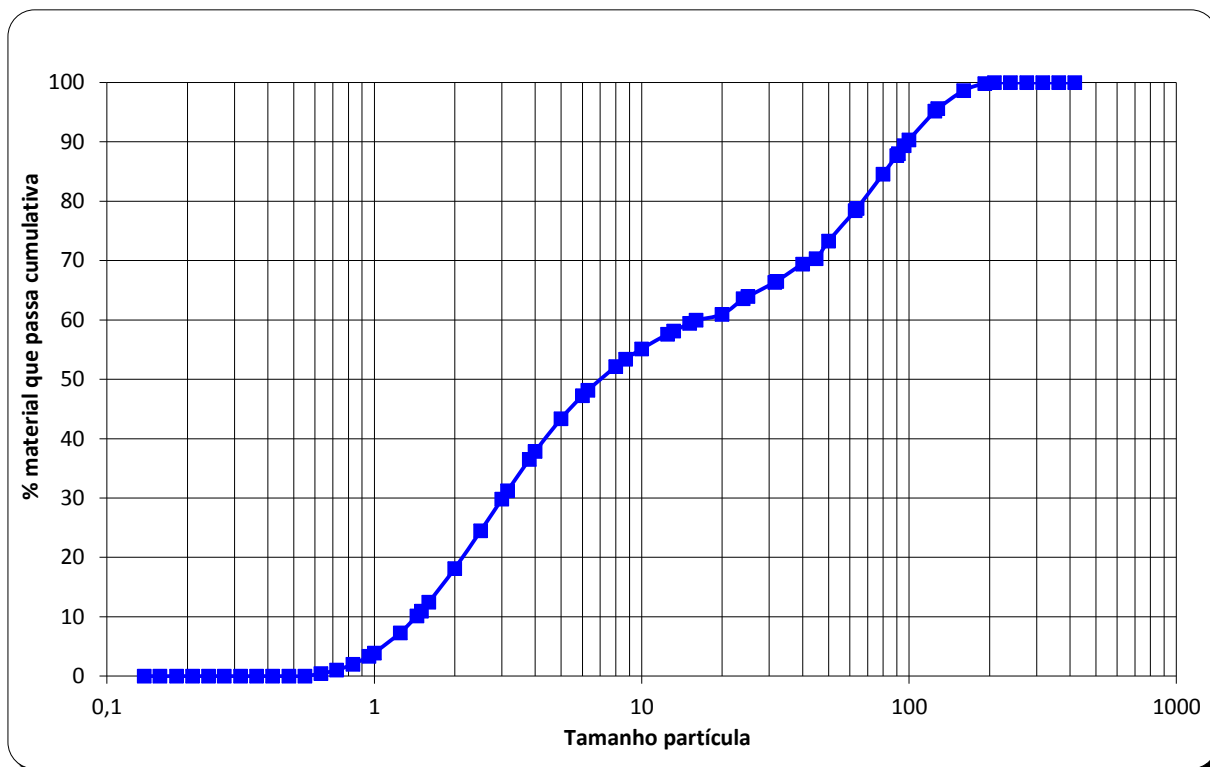


Figura 98 – Distribuição granulométrica do *Filler* Calcário

CARACTERIZAÇÃO OUTROS MATERIAIS

Numa tentativa de otimizar a trabalhabilidade das argamassas preparadas e atuar também a nível de tempo de presa, foram incorporados ainda outras adições minerais como o gesso industrial (retardador de presa), CAC (cimento de aluminato de cálcio) e óxido de cálcio. A caracterização química do gesso industrial e do CAC apresenta-se na Tabela 64. De referir ainda que a óxido de cálcio resulta da calcinação do carbonato de cálcio e considera-se que é um composto puro.

Anexo I – Caracterização Cimento e Aditivos Minerais

Tabela 64 – Caracterização Química do Gesso Industrial e CAC

Caracterização Química Gesso Industrial (%)		Caracterização Química CAC (%)	
SiO ₂	1,05	SiO ₂	1,86
Al ₂ O ₃	0,39	Al ₂ O ₃	22,98
Fe ₂ O ₃	0,11	Fe ₂ O ₃	0,41
CaO	49,33	CaO	48,81
MgO	ND	MgO	0,23
K ₂ O	0,04	K ₂ O	0,17
Na ₂ O	ND	Na ₂ O	0,03
P ₂ O ₅	0,76	P ₂ O ₅	0,03
TiO ₂	0,04	TiO ₂	1,46
MnO	ND	MnO	ND
Cl	ND	Cl	ND
SO ₃	41,70	SO ₃	27,97
Perda ao Fogo	21,29	Perda ao Fogo	0,82
Resíduo Insolúvel	1,87	CO ₂	0,22

Anexo II – Resultados Obtidos: Desempenho Mecânico das Pozolanas

Anexo II

Resultados Obtidos: Desempenho Mecânico das Pozolanas

Anexo II – Resultados Obtidos: Desempenho Mecânico das Pozolanas

Tabela 65 – Desempenho pozolanas artificiais: Resultados globais

ID Argamassa	Razão A/L	Espalhamento (mm)	Resistência à Compressão (MPa)			Índice Atividade (%)		
			2 Dias	7 Dias	28 Dias	2 Dias	7 Dias	28 Dias
AR 001	0,50	-	9,9	18,9	30,9	30,2	39,3	52,3
AR 002	0,83	170	1,9	5,2	13,7	6,4	11,4	22,9
AR 003	0,50	155	14,9	25,2	4,1	50,2	55,3	68,8
AR 004	0,78	176	4,5	11,3	25,7	15,2	24,7	42,9
AR 005	0,5	165	19,3	30,8	44,4	64,8	67,6	74,2
AR 006	0,5	175	21,1	33,8	47,1	70,9	74,3	78,8
AR 007	0,69	167	11,0	21,6	35,6	37,0	47,4	59,4
AR 008 ⁽¹⁾	0,50	-	32,8	48,2	59,0			
AR 009 ⁽²⁾	0,50	195	29,7	45,5	59,8			

(1) CEM I 42,5R utilizado nos ensaios com pozolanas 1

(2) CEM I 42,5R utilizado nos ensaios com pozolanas 2

Anexo III

Fichas técnicas da sílica pirogénica



CABOT GmbH,
Postfach 1227
79602 Rheinfelden
Kronenstr. 2
79618 Rheinfelden
DEUTSCHLAND

Telefon: +49 (0) 76 23/707 - 0
Telefax: +49 (0) 76 23/707
Verwaltung/Administration - 530
Versand/Shipping - 555
Instandhaltung - 350

CAB-O-SIL®

Abnahmeprüfzeugnis 3.1 (DIN EN 10204)

Inspection Certificate

Kunde / Company	Mario Coehlo R.Tenente Valadim, 113 Porto,4100-479 Portugal		
Lieferschein-Nr./ Delivery Note No.	sample can		
CAB-O-SIL Type / Grade	M-5		
Chargennummer / Lot number	1573855		
Menge / Quantity	kg	0,2	
<i>Prüfmethode / Test Method</i>			
Oberfläche / Surface Area	BET, m ² /g	215	CTM-203
pH-Wert / pH	-	4,00	CTM-100
Trocknungsverlust / Loss on Heating	% (2h/105°C)	Max 1.0 Typischer Wert	Typical Property CTM-231
Stampfdichte / Tamped Density	g/l	Max 60 Typischer Wert	Typical Property CTM-211
Siebrückstand / 325 Mesh Residue	% (45µm sieve)	0,003	CTM-120
Herstellungsdatum / Date of Manufacture	29.03.2011		

Shelf Life: 2 years from the date of manufacture, under normal storage conditions

Storage Temperature: Ambient

Obige Angaben basieren auf Ergebnissen von Proben, die während der Produktion und/oder Beladung dieser Lieferung nach den genannten Prüfmethoden ermittelt wurden. Wir können nicht garantieren, daß andere Laboratorien zu den gleichen Ergebnissen kommen und können deshalb eine Verbindlichkeit nicht übernehmen.

The data above was obtained from tests on samples taken during the time of production and/or packaging of this shipment using the above mentioned test methods. We do not guarantee the same results will be obtained by others in other laboratories and we disclaim liability from use of the contents of this report.

CABOT GmbH

Beate Scheidemantel, Lab Manager Application Development & Quality

i. A.

Cabot GmbH
D - 79618 Rheinfelden

Datum
Date 18.04.2011



Sitz der Gesellschaft: Rheinfelden
Amtsgericht Freiburg i.Br. HRB 705834

Geschäftsführer: Dr. Norbert Krummien, Janet Ryan · Internet: www.cabot-corp.com
USt-IdNr.: DE 113537145 · Steuer-Nummer des USt: Omerträgere: 35 295 045 48



CABOT GmbH,
Postfach 1227
79602 Rheinfelden
Kronenstr. 2
79618 Rheinfelden
DEUTSCHLAND

Telefon: +49 (0) 76 23/707 - 0
Telefax: +49 (0) 76 23/707
Verwaltung/Administration - 530
Versand/Shipping - 555
Instandhaltung - 350

CAB-O-SIL®

Abnahmeprüfzeugnis 3.1 (DIN EN 10204) Inspection Certificate

Kunde / Company	Mario Coehlo R.Tenente Valadim, 113 Porto,4100-479 Portugal		
Lieferschein-Nr. / Delivery Note No.	sample can		
CAB-O-SIL Type / Grade	H-5		
Chargennummer / Lot number	1445896		
Menge / Quantity	kg	0,2	
<u>Prüfmethode / Test Method</u>			
Oberfläche / Surface Area	BET, m ² /g	312,5	CTM-203
pH-Wert / pH	-	3,910	CTM-100
Trocknungsverlust / Loss on Heating	% (2h/105°C)	<1.0	Typischer Wert Typical Property CTM-231
Stampfdichte / Tamped Density	g/l	60.0 max	Typischer Wert Typical Property CTM-211
Siebrückstand / 325 Mesh Residue	% (45µm sieve)	0,0030	CTM-120
Herstellungsdatum / Date of Manufacture	23.07.2010		

Shelf Life: 2 years from the date of manufacture, under normal storage conditions

Storage Temperature: Ambient

Obige Angaben basieren auf Ergebnissen von Proben, die während der Produktion und/oder Beladung dieser Lieferung nach den genannten Prüfmethoden ermittelt wurden. Wir können nicht garantieren, daß andere Laboratorien zu den gleichen Ergebnissen kommen und können deshalb eine Verbindlichkeit nicht übernehmen.

The data above was obtained from tests on samples taken during the time of production and/or packaging of this shipment using the above mentioned test methods. We do not guarantee the same results will be obtained by others in other laboratories and we disclaim liability from use of the contents of this report.

CABOT GmbH

Beate Scheidemantel, Lab Manager Application Development & Quality

i. A.

Egreiner

Cabot GmbH
D-79618 Rheinfelden

Datum
Date 18.04.2011

ISO 9001
ISO 14001
OHSAS 18001
BUREAU VERITAS
Certification



Sitz der Gesellschaft: Rheinfelden
Amtsgericht Freiburg i.Br. HRB 705834

Geschäftsführer: Dr. Norbert Krummen, Janet Ryan · Internet: www.cabot-corp.com
USt-IdNr.: DE 113537145 · Steuer-Nummer des ISt. Organträgers: 35 295 045 48

EBROSIL®

White reinforcing fillers for rubber

n° CAS 112926-00-8

n° EINECS 231-545-4

NATURE

Amorphous precipitated silica, SiO₂.

TECHNICAL DATA

Ebrosil®	Mean values		
	PD/GR	S-125 PD/GR	H-175 MP/GR
SiO ₂ content (%)	98	98	98
Loss on drying (%)	6	6	6
Loss on ignition (%)	11	11	11
Water soluble salts (%)	1.5	1.5	1.5
pH (5% water suspension)	6.5	6.5	6.5
BET specific surface (m ² /g)	180	125	175
Dispersability	Good	Very good	Excellent
Reinforcement	High	Medium	High

PROPERTIES

- Products available with high and low reinforcement.
- Easy processability in S-125 types.
- Easy dispersability in H-175 types.
- Wide range of presentations and packaging. Available in granules to minimize dust generation.

Anexo IV

FTIR silicato de sódio

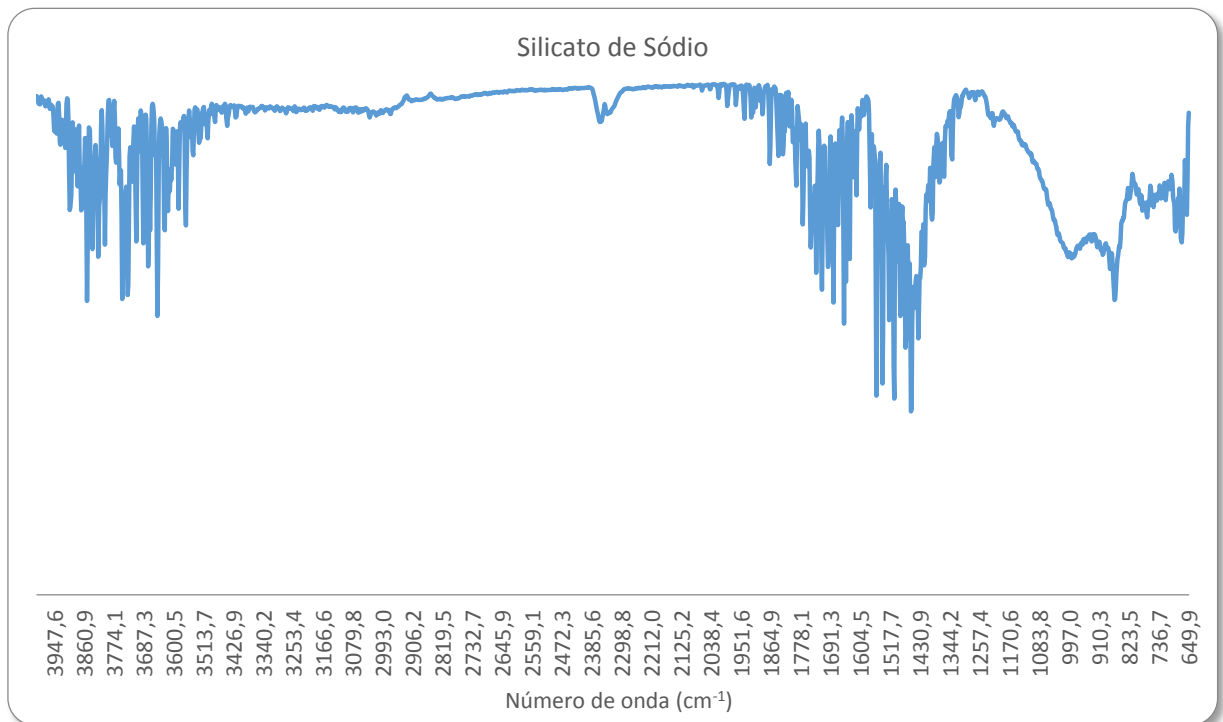


Figura 99 – Espectro FTIR do silicato de sódio

Anexo V

Fichas técnicas aditivos de moagem Mapei



MAPEI

MA.P.E./W

**MApei Performance
Enhancer/W
Pack set inhibitors,
strengths and
flow enhancers**



DESCRIPTION

MA.P.E./W are highly concentrated grinding aids formulated with only selected raw materials, to guarantee absolute constancy of quality and superior performance.

They are additives formulated to improve cement quality (early and/or ultimate strengths, flow) and to aid cement grinding, increasing mill production.

TECHNICAL CHARACTERISTICS

MA.P.E./W also guarantee, besides all the advantages which come from the usage of the grinding aids (refer to **MA.G.A./C**), remarkable increments in early and ultimate strengths and an improvement of the workability (flow) of the cement paste.

At equal fineness **MA.P.E./W** are able to increase mechanical strengths thank to a better granulometric redistribution of the finished cement and to a higher rate of calcium silicates hydration, which can be significantly modified.

APPLICATION PROCEDURE

MA.P.E./W may be successfully utilized in the grinding of blended cements, (i.e. pozzolanic, blast furnace slag and fly ash cements) and in all cases where it is necessary to improve the cement flow.

MA.P.E./W are generally formulated to reach the

goals placed by the cement factory. The achievable strength increment may be used to improve the quality of the binder or, keeping cement quality unaltered, it is possible to substitute in the mixture up to 4-6% of clinker with blended material.

In normal conditions the strength increases are in the range of 20-50% after one day and 5-15% after 28 days.

The formulations, which are specifically oriented towards improving the water demand of the cement, especially used in the production of pozzolanic cements, allow increases to the flow of up to even 20 points (UNI standard 7044-72).

CHEMICAL-PHYSICAL DATA

Please refer to the appropriate safety data sheets.

DOSAGE

1.0-3.0 kg/t.

We suggest the higher dosage threshold, if the aim is the substitution of clinker points with blended material (i.e. blast-furnace slag, fly ash, pozzolan) or the reduction of the water demand of the cement.

The optimum dosage has, in any case, to be found through a reliable industrial trial, preferably with the help of MAPEI Cement Additives Division technicians.



MA.P.E./W

MA.P.E./W should be added to the clinker on the mill feed conveyor belt or sprayed in the first mill compartment utilising a membrane or piston dosing pump.

PACKAGING

MA.P.E./W are available in plastic tanks (1100 kg net) or in bulk by lorries.

STORAGE

Maintain the additives at a temperature above 2°C. In case of precipitation re-dissolve through a vigorous mixing before using.

In normal conditions MA.P.E./W shelf life is at least 24 months.

TECHNICAL ASSISTANCE

MAPEI Cement Additives Division technicians are available to cement factories in order to optimise the grinding circuit during all the industrial tests and to suggest the most suitable dosage system.

SAFETY INSTRUCTIONS FOR PREPARATION AND APPLICATION

MA.P.E./W is not considered as dangerous according to the European regulation regarding the classification of preparations. It is however recommended to use

protective gloves, eyes protection and to take the usual precaution taken when handling chemical products. The Safety Data Sheet is available upon request for professional users.

FOR PROFESSIONAL USERS.

WARNING

Although the technical details and recommendations contained in this data sheet correspond to the best of our knowledge and experience, all the above information must, in every case, be taken as merely indicative and subject to confirmation after long-term practical application. For this reason, anyone intending to use the product must ensure beforehand that it is suitable for the envisaged application. In every case, the user alone is fully responsible for any consequences deriving from use of the product.

All relevant references for the product are available upon request and from www.mapei.com

Any reproduction of texts, photos and illustrations published here is prohibited and subject to prosecution

3601-10-2009



BUILDING THE FUTURE



MA.G.A./C 150

MApei Grinding Aid /C 150
Adjuvante de moagem para cimento



DESCRIÇÃO

O MA.G.A./C 150 é um adjuvante de moagem de alta eficácia, geralmente utilizado para aumentar a produção do moinho e para melhorar a qualidade do cimento.

Trata-se de um adjuvante de alta concentração, formulado com matéria prima devidamente seleccionada para garantir uma qualidade constante e rendimento superior.

CARACTERÍSTICHE

O MA.G.A./C 150, em virtude da sua natureza polar, reduz significativamente a força de atracção entre as partículas da moagem, que são as principais causas da aglomeração no interior do moinho tubular (pack-set); também pode alterar a estrutura da hidratação (ver foto na contracapa), aumentando a resistência mecânica.

O desaparecimento ou redução significativa dos fenómenos do pack-set alteram favoravelmente a curva granulométrica do produto acabado, resultando num efeito adicional sobre a resistência e sobre a eficácia da separação.

Podem-se obter, assim, importantes aumentos de produção (poupança de kWh/t) ou, com a mesma produção, melhoramento da superfície específica do cimento acabado.

UTILIZAÇÃO

O MA.G.A./C 150 pode ser utilizado com sucesso em todos os casos em que existem fenómenos de pack-set (não devidos à humidade) no interior do moinho, em particular na moagem de cimentos Portland, de cimentos com calcário e compostos.

Os aumentos de produção podem geralmente variar de 10% até 30% em função da finura do cimento, do sistema de moagem disponível, da composição mineralógica, da dosagem do adjuvante, etc.

No caso de cimentos Portland e de cimentos com calcário o MA.G.A./C 150 permite, devidamente doseado, obter prestações comparáveis aos obtidos com os normais incrementadores de resistência.

PROPRIEDADES QUIMICO-FISICAS

Para os dados químico-físicos do produto é favor consultar a respectiva ficha de segurança.

DOSAGEM: 0,1-0,5 kg/t

Cimento Portland normal (2600-3200 cm²/g): 100-200 g/t

Cimento Portland de alta finura (3200-4600 cm²/g): 200-500 g/t

Cimento com calcário – adicionar: 250-500 g/t

A escolha de uma dosagem superior é particularmente recomendada na presença de elevadas percentagens de calcário. A dosagem óptima é determinada, em cada caso, através de um ensaio industrial, de preferência com técnicos da Divisão de Adjuvantes de Moagem da MAPEI.

O MA.G.A./C 150 pode ser adicionado no tapete transportador do clínquer ou introduzido na primeira camera do moinho, utilizando uma bomba doseadora.

EMBALAGEM

O MA.G.A./C 150 está disponível em cisternas de plástico (1.100 kg) ou em granel.

ARMAZENAGEM

Manter o adjuvante a temperaturas >2°C. Em caso de precipitação, agitar energicamente a solução antes da sua utilização.

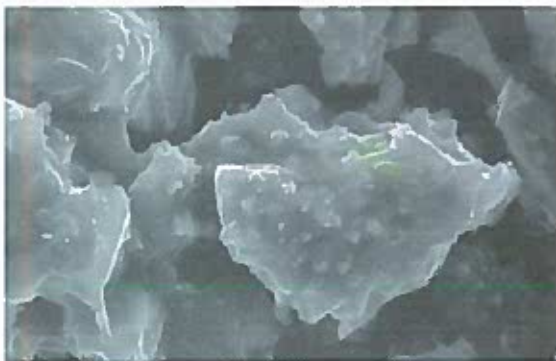


Fig. 1 - Microfotografia a ESEM-FEG; 10.000x
Idratação do cimento (10') em branco

Em condições normais o MA.G.A./C 150 mantém inalterável as características pelo menos durante 24 meses.

ASSISTENCIA TÉCNICA

Os técnicos da Divisão de Adjuvantes de Moagem da MAPEI estão à disposição da cimenteira para otimizar o circuito de moagem durante o ensaio industrial e para sugerir o mais adequado sistema de dosagem.

PRECAUZIONI PER L'IMPIEGO

O produto não é considerado nocivo relativamente à Dir. CEE 88/379 e não contém particulares riscos para os trabalhadores. Para proteger a saúde das pessoas é suficiente que se respeite as usuais normas de higiene industrial e de manipulação de produtos químicos. Para informações adicionais consultar a ficha de segurança.

PRODUTO PARA USO PROFISSIONAL.

ADVERTÊNCIA

As informações e prescrições acima descritas, embora correspondendo à nossa melhor experiência, devem considerar-se, em todos os casos, como puramente indicativas e devem ser confirmadas por aplicações práticas exaustivas; portanto, antes de aplicar o produto, quem tencione dele fazer uso é obrigado a determinar se este é ou não adequado à utilização prevista, assumindo todavia toda a responsabilidade que possa advir do seu uso.

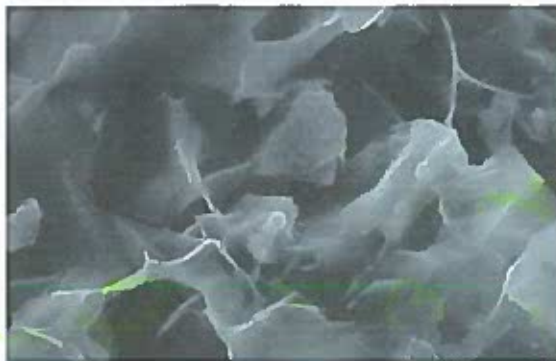


Fig. 2 - Microfotografia a ESEM-FEG; 10.000x
Idratação do cimento (10') com MA.G.A./C 150



Anexo VI – Resultados Globais: Efeito de Dispersantes nas Pozolanas Modificadas

Anexo VI

Resultados globais: Avaliação do efeito de dispersantes nas pozolanas modificadas

Anexo VI – Resultados Globais: Efeito de Dispersantes nas Pozolanas Modificadas

Tabela 66 – Pré-tratamento das pozolanas modificadas 1 com polióis poliéteres: Resultados globais

ID Argamassa	Pozolanas 2 Modificadas 1			Razão A/L	Espalhamento (mm)	Resistência à Compressão (MPa)			Índice Atividade (%)		
	% PG-1	% PG-2	% PG-3			2 Dias	7 Dias	28 Dias	2 Dias	7 Dias	28 Dias
AR 091 ⁽¹⁾				0,50	185	37,3	54,3	66,9	-	-	-
AR 075				0,50	139	12,3	22,7	39,3	35,7	44,4	63,8
AR 076				0,50	179	11,4	22,5	40,0	33,0	44,0	64,5
AR 077				0,50	136	7,2	18,2	30,4	20,9	35,6	49,0
AR 078	0,5			0,50	141	6,4	17,4	29,6	18,6	34,1	47,7
AR 079	1			0,50	160	5,3	17,6	31,2	15,4	34,4	50,3
AR 080		0,5		0,50	143	5,5	16,5	28,7	15,9	32,4	46,3
AR 081		1		0,50	144	4,9	16,4	29,2	14,2	32,2	47,1
AR 082		1,5		0,50	156	5,2	17,0	29,8	15,1	33,3	48,1
AR 092 ⁽¹⁾				0,50	183	34,5	51,1	62,0	-	-	-
AR 083				0,50	131	6,0	22,6	40,5	16,1	41,6	60,5
AR 084	1,0			0,50	163	4,8	19,5	37,2	12,9	35,9	53,6
AR 085		0,2		0,50	167	6,5	22,6	38,2	17,4	41,6	57,1
AR 086		0,5		0,50	188	5,4	21,0	36,4	14,5	38,7	54,4
AR 087		1,0		0,50	175	3,7	18,5	35,9	9,9	39,1	53,7
AR 088			0,2	0,50	156	6,0	22,7	41,0	16,1	41,8	61,3
AR 089			0,5	0,50	171	6,9	22,8	40,5	18,5	42,0	60,5
AR 090			1,0	0,50	171	5,4	22,1	39,9	14,5	40,7	59,6

(1) CEM I 52,5R utilizado nos ensaios de verificação PG-1 vs. PG-2

(2) CEM I 52,5R utilizado nos ensaios de verificação PG-1 vs. PG-2 vs. PG-3

Anexo VII – Resultados Globais: Incrementados de Resistência

Anexo VII

Resultados globais: Incrementadores de resistência

Anexo VII – Resultados Globais: Incrementados de Resistência

Tabela 67 – Adição sílica pirogênica: Resultados globais

ID Argamassa	Sílica pirogênica		Razão A/L	Espalhamento (mm)	Resistência à Compressão (MPa)			Índice Atividade (%)		
	Dosagem (%)	Tipo			2 Dias	7 Dias	28 Dias	2 Dias	7 Dias	28 Dias
AR 111 ⁽¹⁾			0,5	186	39,4	52,8	61,6	-	-	-
AR 102			0,5	170	18,1	28,6	40,2	46,0	54,2	65,3
AR 103	1	M5	0,5	134	19,8	31,9	43,8	50,3	60,4	71,0
AR 112 ⁽²⁾			0,5	175	32,0	48,9	60,8	-	-	-
AR 104			0,52	196	9,2	22,0	38,5	28,8	45,0	63,3
AR 105	1	M5	0,52	143	7,8	20,6	37,6	24,4	42,1	61,8
AR 106	1	H5	0,52	146	7,5	20,0	36,9	23,4	40,9	60,7
AR 107 ⁽³⁾	1	H5	0,52	143	8,5	22,0	37,3	26,6	45,0	61,3
AR 108	0,5	Ebrosil	0,52	170	6,6	18,5	35,4	20,6	37,8	58,2
AR 109	1	Ebrosil	0,52	166	6,9	19,8	37,6	21,6	40,5	61,8
AR 110	3	Ebrosil	0,55	137	6,9	19,4	35,6	21,6	39,7	58,6

(1) CEM I 52,5R utilizado nos ensaios com pozolanas 1

(2) CEM I 42,5R utilizado nos ensaios com pozolanas 2

(3) Sílica misturada com o cimento

Anexo VIII – Resultados Globais: Otimização das Composições com Adição de Acelerador 1

Anexo VIII

Resultados globais: Otimização das composições com adição de Acelerador 1

Anexo VIII – Resultados Globais: Otimização das Composições com Adição de Acelerador 1

Tabela 68 – Otimização adição acelerador 1: Resultados globais

ENSAIOS COM ACELERADOR 1										
ID Argamassa	H ₂ O adicionada (g)	Razão A/L	Espalhamento (mm)	SP-2 (g)	Resistência à Compressão (MPa)			Índice Atividade (%)		
					2 Dias	7 Dias	28 Dias	2 Dias	7 Dias	28 Dias
AR 122 ⁽¹⁾	225	0,50	177	-	25,6	41,3	52,8	-	-	-
AR 129	223,7 + 5,7 ⁽¹⁾	0,51	145	14,72	11,7	24,6	40,6	45,8	59,6	76,9
AR 130	223,7 + 5,7 ⁽¹⁾	0,51	145	4,43	13,3	27,5	43,8	51,9	66,6	83,0
AR 131	223,7 + 5,7 ⁽¹⁾	0,51	171	3,25	10,7	25,9	43,4	41,7	62,7	82,2
AR 132	223,7 + 5,7 ⁽¹⁾	0,51	170	2,05	9,9	26,6	46,3	38,7	64,4	87,7
AR 133	223,7 + 5,7 ⁽¹⁾	0,51	150	6,10	12,5	27,3	45,1	49,0	66,1	85,4
AR 134	223,7 + 5,7 ⁽¹⁾	0,51	145	3,37	12,7	26,2	40,9	49,5	63,4	77,5
AR 135	223,7 + 5,7 ⁽¹⁾	0,51	160	3,76	12,1	25,2	42,0	47,2	61,0	79,5
AR 136	223,7 + 5,7 ⁽¹⁾	0,51	170	8,42	12,0	26,5	45,5	46,8	64,2	86,2
AR 137	223,7 + 5,7 ⁽¹⁾	0,51	175	5,22	11,9	26,6	45,3	46,4	64,4	85,8
AR 138	225,0 + 0,0 ⁽¹⁾	0,50	171	2,59	7,3	17,9	39,6	28,4	43,3	75,0
AR 139	224,4 + 2,8 ⁽¹⁾	0,50	160	2,40	10,2	22,7	40,2	39,9	55,0	76,1
AR 140	223,1 + 8,6 ⁽¹⁾	0,51	132	18,52	13,6	28,1	42,5	53,0	68,0	80,5

(1) CEM I 42,5R utilizado nos ensaios

Anexo IX – Resultados Globais: Otimização da Reatividade das Pozolanas 2

Anexo IX

Resultados globais: Otimização da reatividade das pozolanas 2

Anexo IX – Resultados Globais: Otimização da Reatividade das Pozolanas 2

Tabela 69 – Reatividade dos ligantes com pozolanas 2: Resultados globais

ID Argamassa	Razão A/L	Espalhamento (mm)	SP-6 (g)	Resistência à Compressão (MPa)			Índice Atividade (%)		
				2 Dias	7 Dias	28 Dias	2 Dias	7 Dias	28 Dias
AR 141	0,50	157	4,8	7,9	20,9	38,1	24,7	44,9	66,0
AR 142	0,50	158	4,5	8,5	21,9	42,1	26,6	47,1	73,0
AR 143	0,50	154	3,8	8,1	20,3	39,9	25,3	43,7	69,2
AR 144	0,50	130	4,6	9,1	23,4	40,1	28,4	50,3	69,5
AR 145	0,50	130	3,7	10,2	24,5	43,1	3,9	52,7	74,7
AR 146	0,50	150	3,8	9,1	22,4	42,0	28,4	48,2	72,8
AR 147	0,50	156	3,6	9,0	22,0	42,4	28,1	47,3	73,5
AR 148	0,50	142	3,6	9,6	22,5	43,7	30,0	48,4	75,7
AR 149	0,50	157	3,6	9,6	21,7	42,3	30,0	46,7	73,3
AR 150 ⁽¹⁾	0,50	187	-	32,0	46,5	57,7	-	-	-

(1) CEM I 42,5R utilizado nos ensaios

Anexo X – Resultados Globais: Ensaio com Superplastificantes Modificados

Anexo X

Resultados globais: Ensaio com superplastificantes modificados

Anexo X – Resultados Globais: Ensaios com Superplastificantes Modificados

Tabela 70 – Utilização superplastificantes modificados em CEM I: Resultados globais

ID Argamassa	H ₂ O amassadura (g)	Razão A/L	Espalhamento (mm)	Resistência à Compressão (MPa)			Resistência à Flexão (MPa)		
				2 Dias	7 Dias	28 Dias	2 Dias	7 Dias	28 Dias
AR 167	214,5	0,48	165	29,8	44,3	55,6	5,6	7,2	8,9
AR 168	204	0,45	169	35,0	47,3	56,7	6,5	7,7	8,7
AR 169	200	0,44	167	35,2	51,3	62,6	6,4	8,4	8,9
AR 170	210	0,47	164	30,1	47,0	59,8	5,6	7,5	9,1
AR 171	204,8	0,46	162	35,4	50,0	60,2	6,4	7,9	8,7
AR 172	222,4	0,49	162	27,5	43,5	55,2	5,7	7,0	10,0
AR 173	190,4	0,42	160	37,3	53,8	62,6	6,5	7,9	9,4
AR 174	205	0,46	165	31,4	47,5	57,3	6,0	7,9	9,0
AR 175	210	0,47	167	29,3	46,3	58,4	5,4	8,4	8,6
AR 176	194,3	0,43	156	35,0	51,7	61,2	6,5	8,6	9,3
AR 177	221,7	0,49	169	27,1	44,7	55,2	5,8	6,9	9,2

Tabela 71 – Utilização superplastificantes modificados em ligantes com pozolanas 2: Resultados globais

ID Argamassa	H ₂ O amassadura (g)	Razão A/L	Espalhamento (mm)	Resistência à Compressão (MPa)			Índice Atividade (%)		
				2 Dias	7 Dias	28 Dias	2 Dias	7 Dias	28 Dias
AR 178 ⁽¹⁾	225	0,50	178	26,6	41,4	52,7	-	-	-
AR 179	313,7	0,70	160	3,9	11,9	26,8	14,7	28,7	50,9
AR 180	260	0,58	158	8,1	22,0	38,6	30,5	53,1	73,2
AR 181	279,2	0,62	163	6,1	17,2	32,6	22,9	41,5	61,9
AR 182	291,5	0,65	157	6,3	17,5	33,7	23,7	42,3	63,9
AR 183	271,5	0,60	160	6,9	19,9	36,7	25,9	48,1	69,6
AR 184	306,8	0,68	160	4,4	13,8	30,3	16,5	33,3	57,5
AR 185	250	0,56	163	7,3	22,6	39,5	27,4	54,6	75,0
AR 186	284,4	0,63	157	5,6	15,4	32,5	21,1	37,2	61,7
AR 187	291,6	0,65	161	6,9	17,7	33,6	25,9	42,8	63,8
AR 188	273	0,61	156	7,0	18,6	36,2	26,3	44,9	68,7
AR 189	308	0,68	157	4,5	13,8	30,9	16,9	33,3	58,6

(1) CEM I 42,5R utilizado nos ensaios

Anexo X – Resultados Globais: Ensaios com Superplastificantes Modificados

Tabela 72 – Utilização superplastificantes modificados em ligantes pozolânicos: Resultados globais

ID Argamassa	H ₂ O amassadura (g)	Razão A/L	Espalhamento (mm)	Resistência à Compressão (MPa)			Índice Atividade (%)		
				2 Dias	7 Dias	28 Dias	2 Dias	7 Dias	28 Dias
AR 178 ⁽¹⁾	225	0,50	178	26,6	41,4	52,7	-	-	-
AR 190	281,4	0,63	165	5,8	16,4	34,8	21,8	39,6	6,0
AR 191	245,3	0,55	160	8,0	22,5	41,2	30,1	54,3	78,2
AR 192	241,6	0,54	165	8,3	22,8	42,2	31,2	55,1	80,1
AR 193	260,9	0,58	159	7,3	19,5	38,1	27,4	47,1	72,3
AR 194	225,0	0,50	158	8,9	24,5	43,8	33,5	59,2	83,1
AR 195	246,0	0,55	161	7,8	19,9	39,0	29,3	48,1	74,0
AR 196	235,5	0,52	156	8,4	22,0	40,8	31,6	53,1	77,4
AR 197	210,0	0,47	167	9,5	25,8	45,5	35,7	62,3	86,3
AR 198	231,2	0,51	155	9,3	23,7	41,2	35,0	57,2	78,2
AR 199	206,5	0,46	169	9,2	30,4	49,3	34,6	73,4	93,5
AR 200	190,0	0,42	199	10,6	28,3	49,7	39,8	68,4	94,3
AR 201 ⁽²⁾	225,0	0,50	138	9,6	26,0	42,9	36,1	62,8	81,4
AR 202 ⁽³⁾	225,0	0,50	175	8,2	23,4	39,5	30,8	56,5	75,0

(1) CEM I 42,5R utilizado nos ensaios

(2) Pozolana 2 pré-tratada com 0,1% de retardador 1 + 1% impermeabilizante 1 (dosagens em peso de pozolana);

(3) Pozolana modificada 2 pré-tratada com 1% PG-2 (dosagem em peso de pozolana).